

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science, Technique et Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitement de Surface

Année : 2006

N° 58-2006

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
en Sciences des Matériaux Céramiques

Présentée et soutenue par

Fabien REMONDIERE

Le 29 Septembre 2006

*Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de
matériaux ferroélectriques de structure perovskite*

Directeur de Thèse : **Jean-Pierre MERCURIO**

Président :	J.-F. BAUMARD	SPCTS, Université de Limoges (France)
Rapporteurs :	M. GUILLOUX-VIRY	LCSIM, Université de Rennes (France)
	P. NANNI	DICHeP, Université de Gênes (Italie)
	M. K. Van BAEL	IMOMEC, Diepenbeek (Belgique)
Examineurs :	P. MARCHET	SPCTS, Université de Limoges (France)
	J.-P. MERCURIO	SPCTS, Université de Limoges (France)
Invités :	Ph. BOULLAY	CRISMAT, Caen (France)
	B. MALIČ	IJS, Ljubljana (Slovénie)

A ma mère, à ma grand-mère, à mon frère et à mes deux sœurs,

A Antoine, Jenny et Jacques.

Il faut savoir douter où il faut, assurer où il faut, et se soumettre où il faut.
Qui ne fait ainsi n'entend pas la force de la raison.

Blaise Pascal, extrait de « Pensées »

Tout y parlerait
À l'âme en secret
Sa douce langue natale.
*Là, tout n'est qu'ordre et beauté,
Luxe, calme et volupté.*

Charles Baudelaire, extrait de l' « Invitation au voyage »

L'imagination est la maîtresse d'erreur et de fausseté, d'autant plus fourbe qu'elle
ne l'est pas toujours.

Blaise Pascal, extrait de « Pensées »

Kjer se veselje obrazu zlije,
Kjer mine jeza notranj'ga prepira,
Kjer petje 'z polnega srca izvira,
Zbude se v srcu sladke harmonije.

Là où chaque visage est éclairé de joie,
Où s'éteint le courroux des combats intérieurs,
Là où coulent les chants déversés à plein cœur,
Les douces harmonies tout éveillées festoient.

France Prešeren, extrait de « Sonetni venec » « La couronne de sonnets »

Remerciements

Je tiens à remercier Mesdames et Messieurs les Professeurs, **Maryline Guilloux-Viry**, **Marlies Van Bael** et **Paolo Nanni** d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et de juger ce mémoire de thèse.

Ce doctorat s'est effectué au laboratoire des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, unité mixte UMR CNRS 6638, dirigé par Monsieur le Professeur, **Jean-François Baumard**. Je le remercie de m'y avoir accueilli et d'avoir, en prime, bien voulu présider et apporter un certain nombre de remarques pertinentes le jour de ma soutenance.

Une partie des travaux présentés dans ce manuscrit est le fruit de collaborations européennes et je tiens à remercier, à ce titre, **Marija Kosec** de m'avoir si souvent invité et inlassablement soutenu dans mes recherches au sein du département de Céramiques pour l'Electronique de l'Institut Jožef Stefan à Ljubljana (Slovénie) et d'autre part, **Paula Maria Vilarinho** de m'avoir chaleureusement accueilli au sein du département Céramiques et Verres de l'université d'Aveiro (Portugal).

J'exprime toute ma reconnaissance et mon amitié à **Barbara Malič**, Professeur assistant à l'Institut Jožef Stefan et à **Philippe Boullay**, Chargé de Recherche (CNRS) au laboratoire de Cristallographie et de Sciences des Matériaux de Caen pour leurs compétences et les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués aux moments clés de mon doctorat.

Je remercie également **Pascal Marchet**, Maître de conférences (HDR), d'avoir examiné ce travail volumineux. Merci pour ton implication dans le projet FAME qui m'a permis de découvrir ce fabuleux pays qu'est le Portugal.

Il est temps maintenant de remercier mon directeur de thèse **Jean-Pierre Mercurio**. Je salue bien entendu l'excellent professeur et pédagogue mais ce serait réducteur si j'omettais de parler de la constante bonne humeur, de l'enthousiasme de jeune homme, des connaissances inépuisables ainsi que de l'âme passionné et curieuse de cet invétéré baroudeur. Ma gratitude et ma reconnaissance te sont

irrévocablement acquises. Merci d'avoir encadré ces trois années de doctorat avec beaucoup de patience, d'attention et de compétences.

*Un certain nombre de personnes a scientifiquement contribué aux résultats présentés ici, je les remercie du temps et de l'énergie qu'ils m'ont consacré. Je remercie en particulier **Jena Cilenšek** (Institut Jožef Stefan), **Aiyng Wu** (Université d'Aveiro), **Valérie Coudert** (SPCTS), **Miguel Viana** (SPCTS), **Pierre Carles** (SERMIEL), **Bernard Soulestin** (SPCTS), **Philippe Boullay** (CRISMAT), **Jean-René Duclère** (SPCTS) et **Edi Kranj** (National Insitute of Chemistry - Slovenija).*

Il y a de nombreuses personnes à remercier qu'elles aient directement contribué ou non à ce travail.

*Merci à **Antoine** pour les nombreux encouragements et les patientes heures passées à attendre que je devienne plus disponible et plus agréable à vivre. Merci d'avoir aussi dignement accueilli chez toi certains de mes amis et collègues. Ta gentillesse et ta sensibilité musicale sont choses rares et ont contribué à enrichir mon existence. Le ciel, Antoine, le ciel !*

*Merci à **Jenny** pour l'exemple qu'elle a été pour moi et l'aide qu'elle m'a apportée depuis plus de 5 ans. Ta blondeur, ta douceur et ton esprit caractéristique du « gentil sesso » m'ont été les compagnes les plus agréables à vivre. Merci pour ces quelques années de bonheur continu au quotidien.*

*Merci à **Sylvie** et **Cécile** d'être venues à ma soutenance pour me voir souffrir et à l'étroit dans mon costume d'apparat.*

*Merci à nos deux piliers administratifs, **Bernadette** et **Hélène**... Sans vous, les chercheurs passeraient le plus clair de leur temps à se noyer dans la paperasse administrative. **Hélène**, je te remercie pour ta grande patience et ta sollicitude, je suis triste à l'idée de ne plus avoir à t'embêter.*

*Merci aux chercheurs et post-docs de passage au laboratoire ; merci à **Dora** pour le soleil qu'elle nous rapporte à chaque fois qu'elle vient de Tunisie, merci à **Andreja** pour les coups de main et les excursions en France ou dans son très beau pays (le petit **Andraž** est superbe, presque autant que sa maman !), merci à **Eric** pour la formidable occasion d'« emballage de bureau » qu'il nous a offerte à son insu*

(à renouveler !...), merci à **Marko**, pour son français rigolo qui me fait complexer de mes rares bribes de slovène (mais je te pardonne car tu préfères la Laško), et merci à **Min** qui nous a fait partager la culture de son immense pays (et surtout les ravioles au gingembre !...).

Merci aux grandes gueules du labo qui nous rendent le lundi matin moins morose ; merci à **Philippe** (P-Thomas ou autrement dit **le Breton**), râleur parmi les râleurs (comble pour un râleur, tu râles d'autant plus que tu en as soi-disant marre de râler), merci à **Pestou** qui me fait toujours autant rire avec son air revêche et mal luné... Je crois que **Philippe Boullay** aurait pu figurer dans cette rubrique « spéciale grandes gueules » s'il n'avait pas été déjà cité deux fois.

Merci à nos deux inséparables, **Pierre** et **Valérie**. Je dois préciser que **Valérie** l'emporte haut la main sur **Pierre**, car malgré sa coupe de cheveux improbable (et j'en sais quelque chose !...), elle nous a souvent régalez de ses desserts alors qu'on attend encore de pouvoir goûter les succulents plats mijotés dont **Pierre** nous rabat les oreilles depuis des années.

De l'équipe d'enseignants et de chercheurs, il y a beaucoup à dire !!! Merci à **Danièle** pour cet incomparable pineau « maison »... malgré tout, je ne sais toujours pas s'il vaut mieux manger ses fraises avec du pineau ou du vin (uniquement du Bordeaux ou du Bergerac, cela va sans dire !...), merci à **Michel** (dit « Mitch ») pour les nombreux conseils qu'il m'a donné pour assurer mes cours et surtout merci d'avoir organisé des barbecues et des repas de Noël aussi bien arrosés (**Richard** et **Matthieu** s'en souviennent peut-être ?!...), merci à **Champ** pour m'avoir permis d'enseigner l'atomistique et la thermochimie et surtout pour nous avoir montré à tous ce que c'était d'être un prof top chic (Hugo Boss, etc...) et particulièrement populaire auprès des étudiantes (**Jean-René**, lui, a encore du mal à mettre en pratique), merci à **Gilles**, qui tient une place toute particulière puisque c'est lui qui m'a donné envie de faire ce boulot, merci encore car depuis 7 ans qu'on se connaît, tu continues à me surprendre et à me faire rire (sais-tu au moment où tu lis ces lignes où sont tes clés de voiture ou celle de ton bureau ?...), merci à **Thérèse** pour sa gentillesse naturelle et les biscuits succulents que j'ai parfois eu l'occasion de goûter (C'est **Matthieu** qui en a de la chance !...), merci à **Olivier** pour les coups de main en pédagogie (je ne te remercie pas pour les crises cardiaques que tu as pris plaisir à susciter!... sadique !),

*merci aux jeunes profs, merci à **Manu** pour m'avoir permis de ressentir ce que cela faisait d'être un nain obligé de lever la tête pour faire la bise (**Pauvres Antoine, Jenny, Bob** et j'en passe !...), merci à **Jean-René** alias **Bob**, un nabot particulièrement nanique et étonnamment bondissant voire effervescent, merci pour les nombreux coups de main et ta remarquable gentillesse (tiens pour Noël, je te ramènerai quelques jolies slovènes !...), merci à **Jean-Paul** pour les conseils d'utilisation des diffractomètres, merci à **Dédé**, il faut venir plus souvent prendre le café à la fac !!!, merci à **René**, pour les cours impeccables sur la diffraction et un livre qui donne envie d'en savoir plus !, merci à **Vincent, Alexandre, Romain, Enrique**, merci à **Céline**, ma comparse à la fac pendant de nombreuses années (j'espère que Raphaël sera plus doué que sa pauvre maman), merci à **Nicolas Faure**, qui ne change pas dans sa tête même s'il continue de perdre ses cheveux (c'est pas ma faute si je suis naturellement mieux pourvu ;-)), merci aussi à tous ceux de l'axe 1, en particulier, **Etienne, Christelle, Sylvie** et **Isabelle** avec qui j'ai travaillé en enseignement et dont la gentillesse n'est pas la moindre de leurs qualités.*

*Merci aussi à mes amis et collègues européens, merci tout particulièrement à **Elena**, bon courage pour l'écriture de ta thèse, à **Tadej** (le plus italien de mes amis slovènes ! bien le bonjour à **Shark**), **Mihaela, Alioša, Laila, Danjela, Silvo, Janez, Julian, Mira, Darja, Viorica, Lumintia, Asia, Tina, Darko, Matjaz, Primoz, Anže**, la jolie **Nathalie, Maria, Sofia**...*

*Merci enfin à ce joyeux bureau dans lequel, le rire l'a souvent emporté sur la prise de tête. Merci à **Matthieu** (yep, yep !!! salut les p'tits pds...) pour son incroyable enthousiasme à essayer de comprendre les mystères scientifiques de notre univers, merci à **Richy** (de nos jours la vie est dure !...) pour qui l'amour du martini n'a qu'un seul rival : la diffraction, merci à **Olivier** (Muse-addict devant l'Eternel) pour la bonne humeur (ton bureau ordonné et obsessionnellement rangé reste un monument unique en son genre !!! j'en suis complexé et vert de jalousie !), merci à **David**, pour de ne pas m'avoir aidé à écrire ma thèse et ce, malgré un enthousiasme tout périgourdin (Vive Fazillac !), merci à la belle **Carine**, pour ces œillades réconfortantes, ces séances de Karaoké improvisées et ces quelques jours de congrès à Portoroz où nos doigts de pieds ont joué aux stars sous le feu des flashes et des projecteurs !!!.*

Table des matières

Introduction	16
Partie I : Généralités sur la ferroélectricité, les matériaux ferroélectriques et les techniques de dépôt de films minces	18
1 La ferroélectricité	19
1.1 Historique et essentiel de la ferroélectricité	19
1.2 Cycle d'hystérésis	23
1.3 Domaines ferroélectriques et polarisation	24
1.4 Applications de la ferroélectricité aux mémoires ferroélectriques	26
2 Matériaux ferroélectriques et candidats aux mémoires FeRAM	29
2.1 Composés à structure pérovskite (BST, PZT, PMN-PT, NBT)	30
2.1.1 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) & $(Pb_{1-z}La_z)(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PLZT)	32
2.1.2 $Pb(Mn_{0,33}Nb_{0,66})O_3$ (PMN) & $Pb[(Mn_{0,33}Nb_{0,66})_{1-x}Ti_x]O_3$ (PMN-PT)	33
2.1.3 $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT)	34
2.2 Phases d'Aurivillius ($m = 2, 3$ et 4)	38
2.3 Céramiques massives et films minces	41
3 Technologie des films minces	42
3.1 Les méthodes physiques	42
3.1.1 Pulvérisation cathodique	42
3.1.2 Ablation par laser	43
3.2 Les méthodes chimiques	44
3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	44
3.2.2 Dépôt chimique en phase liquide (CSD)	44
3.3 Comparaison des méthodes physiques et chimiques	45
4 Technologie du dépôt chimique en phase liquide (CSD)	46
4.1 Procédé	46
4.2 Voie Sol-Gel	49
4.2.1 Définition et réactions chimiques	49
4.2.2 Avantages et inconvénients	55
4.3 Décomposition d'organométalliques (MOD)	56
4.3.1 Description	56
4.3.2 Avantages et inconvénients	57
4.4 Techniques de dépôt	57
4.4.1 Trempage (« dip coating »)	57
4.4.2 Pulvérisation (spray coating)	58

4.4.3	<i>Centrifugation (spin coating)</i>	58
4.5	<i>Paramètres importants</i>	59
4.5.1	<i>Choix du substrat</i>	59
4.5.2	<i>Concentration, viscosité, tension de surface & mouillabilité</i>	60
4.6	<i>Traitements thermiques</i>	63
4.6.1	<i>Séchage</i>	63
4.6.2	<i>Pyrolyse</i>	63
4.6.3	<i>Cristallisation</i>	65
Partie II : Films minces de SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBT15) & BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBT15)		72
1	<i>Synthèse des solutions par MOD</i>	72
1.1	<i>Précurseurs métalliques</i>	73
1.1.1	<i>Cation A</i>	73
1.1.2	<i>Cation B</i>	74
1.2	<i>Solvants</i>	74
1.3	<i>Synthèse</i>	75
2	<i>Études des xérogels de SBT15/BBT15</i>	76
2.1	<i>Analyses thermiques (ATD & TG)</i>	76
2.1.1	<i>Principe</i>	76
2.1.2	<i>Observations</i>	78
2.2	<i>Suivi de cristallisation par diffraction des rayons X</i>	80
2.2.1	<i>Appareillage et conditions opératoires</i>	80
2.2.2	<i>Expériences</i>	81
2.3	<i>Discussion</i>	83
2.3.1	<i>Résumé et comparaison</i>	83
2.3.2	<i>Modèle réactionnel</i>	85
2.4	<i>Analyses structurales et microstructurales des poudres de SBT15 et BBT15</i>	87
3	<i>Fabrication de films de SBT15/BBT15</i>	89
3.1	<i>Dépôt sur substrat d'alumine (étude de la cristallisation)</i>	89
3.1.1	<i>Conditions expérimentales</i>	89
3.1.2	<i>Diagrammes de référence</i>	91
3.1.3	<i>Effet de la température</i>	92
3.1.4	<i>Effet de la durée</i>	93
3.1.5	<i>Effet de la rampe de chauffe</i>	95
3.1.6	<i>Microstructure et dilatation thermique</i>	96
3.2	<i>Dépôt sur silicium platiné</i>	98
3.2.1	<i>Conditions expérimentales</i>	99
3.2.2	<i>Diagrammes de référence</i>	100
3.2.3	<i>Traitement rapide (RTA)</i>	100
3.2.4	<i>Section transverse</i>	101

3.3	<i>Modèle de cristallisation (sol stœchiométrique en bismuth)</i>	103
3.4	<i>Etude de la surstœchiométrie en bismuth</i>	106
3.4.1	<i>Texturation des films minces</i>	109
3.4.2	<i>Modèle de cristallisation sur platine en fonction de la rampe de chauffe</i>	113
3.5	<i>Etudes complémentaires</i>	121
3.5.1	<i>Dépôts sur substrats monocristallins</i>	121
3.5.2	<i>Système SBT15 (1//4,6//4)</i>	123
3.5.3	<i>Effets stœchiométriques</i>	126
4	<i>Conclusion de la partie II</i>	133
Partie III : Fabrications de xérogels et de films de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)		135
1	<i>Préambule ou le procédé MOD appliqué au système NBT</i>	135
1.1	<i>Solution à base de 2-éthylhexanoates métalliques et d'acide A2EH</i>	136
1.2	<i>Solution à base d'acétates métalliques et d'acide acétique AcOH</i>	138
1.3	<i>Solution à base d'acétates métalliques et d'acide A2EH</i>	141
1.3.1	<i>Etude des xérogels</i>	141
1.3.2	<i>Etudes des films minces</i>	145
2	<i>Synthèse sol-gel des solutions de NBT</i>	148
2.1	<i>Précurseurs métalliques</i>	148
2.2	<i>Solvants</i>	153
2.3	<i>Voie de synthèse n°1</i>	154
2.4	<i>Voie de synthèse n°2</i>	156
3	<i>Etude thermique des xérogels obtenus par voie sol-gel</i>	160
3.1	<i>Voie de synthèse n°1</i>	160
3.1.1	<i>Mécanismes de décomposition et cristallisation</i>	160
3.1.2	<i>Analyses IR du xérogel à différentes températures</i>	164
3.2	<i>Voie de synthèse n°2</i>	166
3.2.1	<i>Mécanismes de décomposition et cristallisation</i>	166
3.3	<i>Conclusion de l'étude des xérogels</i>	168
4	<i>La cristallisation des films de NBT</i>	169
4.1	<i>Films élaborés avec la solution de la voie n°1</i>	169
4.1.1	<i>Etude de la cristallisation en fonction de différents facteurs</i>	169
4.1.2	<i>Optimisation</i>	173
4.1.3	<i>Pyrolyse et cristallisation à basse température ($T < 500^\circ\text{C}$)</i>	176
4.1.4	<i>Conclusion</i>	184
4.2	<i>Films élaborés avec la solution de la voie n°2</i>	185
4.2.1	<i>Etude de la cristallisation en fonction de la température</i>	186
4.2.2	<i>Effet de la rampe de chauffe</i>	187
4.2.3	<i>Effet du substrat</i>	192

4.2.4	<i>Pyrolyse et cristallisation à basse température (T = 460°C)</i>	195
4.2.5	<i>Effet d'un recuit dans le cas d'une pyrolyse et d'une cristallisation à basse température</i>	198
4.2.6	<i>Caractérisation électrique macroscopique (P-E) et locale (PFM)</i>	203
4.3	<i>Conclusion</i>	213
5	<i>Anticipations et perspectives</i>	214
5.1	<i>Modification du type de précurseurs métalliques dédiés au site A</i>	214
5.1.1	<i>Système (a) {Na(OH) + Bi(Ac)₃ + Ti(O-n-Bu)₄ + 2MOE}</i>	216
5.1.2	<i>Système (b) {Na(NO₃) + BiO(NO₃) + Ti(O-n-Bu)₄ + 2MOE}</i>	217
5.1.3	<i>Système (c) {Na(Ac) + BiO(NO₃) + Ti(O-n-Bu)₄ + 2MOE}</i>	218
5.1.4	<i>Films minces obtenus à partir de la solution du système (a)</i>	219
5.1.5	<i>Films minces obtenus à partir de la solution du système (c)</i>	223
5.2	<i>Modification du solvant</i>	225
5.2.1	<i>Xérogels à base de 2BOE et 2MOE issus de la synthèse en deux étapes</i>	228
5.2.2	<i>Films minces produits avec une solution à base de 2BOE</i>	232
5.3	<i>Conclusion</i>	244
6	<i>Conclusion de la partie III</i>	244
	<i>Conclusion</i>	246
	<i>Annexe 1 : Distillation et azéotrope</i>	248
	<i>Annexe 2 : Dosage des esters et saponification</i>	250
	<i>Annexe 3 : Microscopie à force atomique (AFM)</i>	254
	<i>Annexe 4 : AFM en mode piézo-réponse</i>	256
	<i>Table des illustrations</i>	259
	<i>Références bibliographiques</i>	267

Introduction

Depuis plus d'un demi siècle les composés ferroélectriques sont utilisés, sous forme de monocristaux ou de céramiques, pour la fabrication de dispositifs faisant appel à leurs propriétés diélectriques, électromécaniques ou électrooptiques. Les contraintes technologiques et économiques ont conduit les constructeurs à miniaturiser fortement ces composants. C'est ainsi que se sont développées des recherches sur des matériaux ferroélectriques intégrés de taille de plus en plus petite, en particulier sous la forme de couches minces.

Jusqu'à présent, la plupart des composés étaient des oxydes à charpente octaédrique (pérovskite ou dérivés) dont les plus fréquents sont des titanates ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, ...) ou titanozirconates de plomb (PZT). Les dernières directives européennes concernant l'environnement et la protection sanitaire des êtres vivants demandent aux fabricants de réduire le taux de plomb des composants, voire de l'éliminer [1, 2]. Parmi les composés ferroélectriques exempts de plomb, à côté des niobates alcalins ($LiNbO_3$ ou $(Na,K)NbO_3$), certaines « phases d'Aurivillius » et le titanate de sodium et de bismuth ($Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ - NBT) sont susceptibles de répondre favorablement à ces exigences. Bien qu'ils soient connus depuis de nombreuses années, ce n'est que récemment que ces composés ont suscité un intérêt grandissant. En particulier, les phases d'Aurivillius ($Bi_4Ti_3O_{12}$, $SrBi_2Ta_2O_9$) déposées en couches minces ont démontré leur aptitude à être utilisées comme éléments actifs de mémoires ferroélectriques par une résistance marquée à la fatigue.

C'est dans ce cadre que se sont développées au *SPCTS* des recherches à la fois sur les phases d'Aurivillius et le titanate de sodium et de bismuth (céramiques, monocristaux ou couches minces).

L'utilisation de la voie chimique pour la fabrication de poudres et de couches minces des composés cités plus haut s'est révélée être une méthode intéressante compte tenu des acquis du laboratoire dans ce domaine [3, 4]. Le travail présenté ici est une suite logique des travaux antérieurs du *SPCTS* menées sur les phases

d'Aurivillius et *NBT* [5]. Il sera essentiellement consacré à l'étude des conditions permettant l'obtention par voie chimique de couches minces de $SrBi_4Ti_4O_{15}$ (*SBT15*), $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (*BBT15*) et $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (*NBT*) sur substrats monocristallins.

La première partie du mémoire présente des généralités sur la ferroélectricité, les matériaux ferroélectriques et les diverses techniques de dépôts de couches minces. Un accent particulier est donné à la description des voies chimiques en phase liquide.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du dépôt des phases d'Aurivillius *SBT15* et *BBT15* obtenues par décomposition d'organométalliques.

Dans le cas de *NBT*, peu étudié à ce jour sous forme de couches minces, le procédé sol-gel a semblé le mieux adapté au dépôt par centrifugation. L'étude approfondie des conditions de dépôt et la caractérisation des couches minces fait l'objet de la dernière partie.

Partie I : Généralités sur la ferroélectricité, les matériaux ferroélectriques et les techniques de dépôt de films minces

Dans les premiers paragraphes de cette partie, sont abordés brièvement les thèmes de ferroélectricité, les propriétés non linéaires de certains oxydes puis la notion de domaines ferroélectriques où la présence d'une polarisation résultante non nulle se trouve à l'origine du développement des mémoires ferroélectriques et de l'étude des matériaux susceptibles de posséder de telles caractéristiques.

Les oxydes à base de plomb qui sont aujourd'hui encore pleinement utilisés dans l'électronique malgré les risques liés à la pollution et à la santé, doivent à ce titre être remplacés. Cette nécessité tout autant que la dégradation des propriétés des titanozirconates de plomb sous une utilisation prolongée suscitent depuis une vingtaine d'années un intérêt renouvelé entraînant l'expertise de matériaux connus ou nouvellement synthétisés. Ces familles de matériaux ferroélectriques font ainsi l'objet des paragraphes suivants.

Viennent ensuite les ressources bibliographiques qui concernent l'impact de la mise en forme sur les propriétés de ces matériaux ainsi que les différents procédés couramment utilisés pour obtenir la géométrie de film mince. Un accent particulier est donné à la technologie des dépôts chimiques en phase liquide sur laquelle s'appuie le travail expérimental de ce mémoire.

1 La ferroélectricité

1.1 Historique et essentiel de la ferroélectricité

Le phénomène de ferroélectricité est observé pour la première fois dans un cristal de sel de Seignette ou sel de la Rochelle (tartrate double de sodium et de potassium tétrahydraté $NaKC_4H_4O_6, 4H_2O$) par Valasek [6] en 1921.

En 1812, Webster découvre ses propriétés pyroélectriques en constatant l'apparition de charges électriques à sa surface en fonction d'une variation de température. P. et J. Curie mettent en évidence les effets piézoélectriques direct (polarisation sous l'effet d'une contrainte appliquée sur le cristal) et inverse (déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique) au sein de ce cristal en 1880 [7, 8].

Ce n'est ensuite qu'en 1935 et 1945 que sont découverts d'autres composés ferroélectriques à savoir respectivement le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 [9] et le titanate de baryum $BaTiO_3$, utilisé jusque là pour faire des condensateurs à haute capacité [10, 11].

Cette dernière date correspond à un formidable essor dans la recherche sur les céramiques ferroélectriques avec notamment l'étude prédominante des composés à structure pérovskite constituée d'octaèdres oxygénés. A l'aube de la guerre froide, de nouveaux matériaux dérivant de la structure pérovskite tels que les phases d'Aurivillius ou les bronzes de tungstène démontrent qu'ils possèdent aussi les mêmes aptitudes [10, 12, 13].

La ferroélectricité est une propriété particulière de certains matériaux diélectriques qui possèdent une polarisation spontanée. Ce phénomène de polarisation résulte du fait que, dans la maille cristalline ferroélectrique non-centrosymétrique, les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus.

Les cristaux doivent nécessairement être polaires et appartenir à une classe cristalline non-centrosymétrique pour être ferroélectriques (Figure 1).

Les propriétés structurales et physiques de ces cristaux sont étroitement liées à leur symétrie cristalline. C'est en particulier le cas des propriétés élastiques, électriques (conductivité, permittivité), optiques ou électromécaniques.

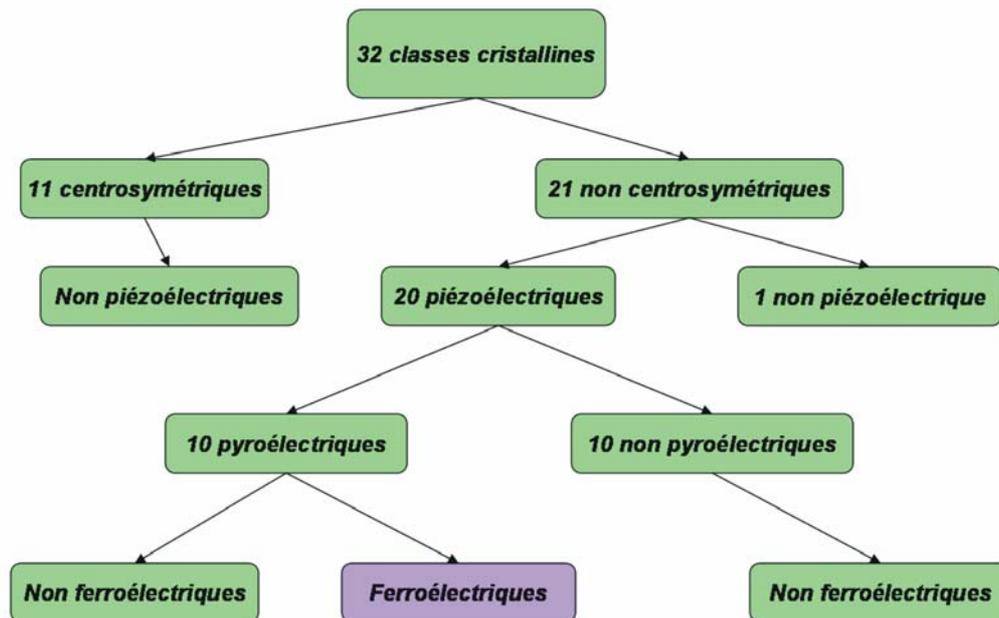


Figure 1 : Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques.

Le principe de Neumann pose que les éléments de symétrie de toutes les propriétés physiques d'un cristal doivent contenir tous les éléments de symétrie de son groupe ponctuel. Sa traduction immédiate consiste à dire que si un paramètre physique d'un cristal est soumis à une des opérations de symétrie de sa classe, sa valeur doit rester invariante.

Au niveau macroscopique, la symétrie d'un cristal est caractérisée par un des 32 groupes ponctuels ou classes de symétrie.

Parmi eux, 11 possèdent un centre de symétrie. Dans ces conditions, dans les cristaux appartenant à ces classes, les barycentres des charges positives et

négatives sont confondus et aucune polarisation ne peut se développer de manière permanente.

Les 21 groupes restant sont dépourvus de centre de symétrie. Les cristaux appartenant à ces groupes présentent un ou plusieurs axes cristallographiques uniques, axes dont les extrémités opposées ne peuvent être mises en coïncidence par aucune des opérations de symétrie de la classe cristalline. Dans ces cristaux non-centrosymétriques (exception faite - pour des raisons de combinaison d'éléments de symétrie - de ceux appartenant au groupe 432), une polarisation peut se développer sous l'influence d'une contrainte mécanique : c'est l'*effet piézoélectrique direct*. Ces mêmes cristaux se déforment sous champ électrique par *effet piézoélectrique inverse*. On les désignera sous le terme de cristaux *piézoélectriques*.

Parmi les 20 groupes qui présentent l'effet piézoélectrique, 10 d'entre eux (1, 2, m , $mm2$, 4, $4mm$, 3, $3m$, 6 et $6mm$) sont caractérisés par la présence d'un axe unique. Ces groupes et les cristaux correspondants sont dits *polaires*. La présence d'un axe unique entraîne la séparation des barycentres des charges positives et négatives et par là même l'existence d'une polarisation spontanée P_s (densité volumique de moments dipolaires) le long de cet axe. Comme cette polarisation spontanée varie avec la température, ils sont appelés cristaux *pyroélectriques*. Parmi les cristaux pyroélectriques (spontanément polarisés), certains peuvent voir leur polarisation spontanée changer de sens sous l'action d'un champ électrique convenablement appliqué. De tels cristaux sont appelés *ferroélectriques*.

L'état ferroélectrique n'existe dans les cristaux ferroélectriques que pour un certain domaine de température : la polarisation spontanée disparaît en effet au-delà d'une température de transition notée T_C et appelée température de Curie. Le passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique est souvent associé à une transition de phase correspondant à un changement de symétrie au sein de la maille cristalline qui devient centrosymétrique : les barycentres des charges positives et négatives sont alors confondus, et il n'existe plus de moments dipolaires spontanés.

Il est possible de distinguer deux catégories de cristaux ferroélectriques en fonction de la nature thermodynamique de leur transition *ferro* \leftrightarrow *para* :

- les matériaux présentant une transition ferro/para de type ordre/désordre. La transition est alors associée à une mise en ordre des ions,
- les matériaux présentant une transition ferro/para de type displacif. Cette transition se caractérise par des déplacements atomiques de faible amplitude entre la phase haute température et la phase basse température.

Selon la théorie de Landau (approche phénoménologique des transitions de phase), lors du passage de la phase haute température (phase paraélectrique) à la phase basse température (phase ferroélectrique), une rupture de symétrie se produit entraînant une perte d'éléments de symétrie [14].

On définit alors un paramètre d'ordre η nul dans la phase haute température et non nul dans la phase basse température : ici, le paramètre d'ordre correspond à la polarisation ($\eta = P$) [15].

L'évolution de ce paramètre d'ordre ($\eta = P$) [16] au moment de la transition ferro/para (Figure 2) permet de classer les cristaux ferroélectriques en deux catégories :

- les cristaux ferroélectriques ayant une transition du 1^{er} ordre présenteront une variation discontinue de la polarisation à saturation à la température de transition,
- les cristaux ferroélectriques ayant une transition du 2nd ordre présenteront une variation continue de la polarisation à saturation à la température de transition.

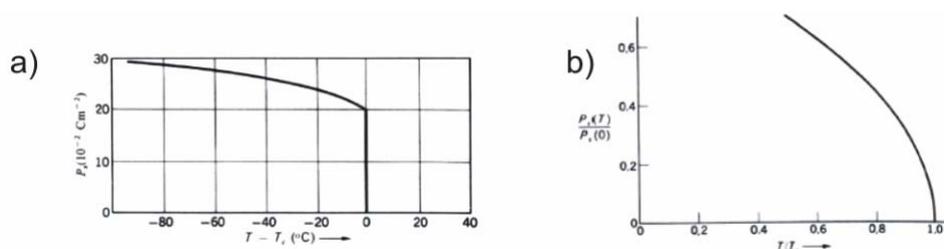


Figure 2 : Transition ferro-para et $P=f(T)$. (a) 1^{er} ordre (ex : BaTiO_3), (b) 2nd ordre.

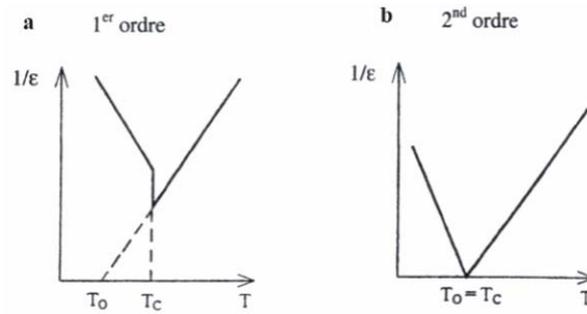


Figure 3 : Anomalie diélectrique à la transition ferro-para.

Par ailleurs, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température permet de retrouver également cette classification. Dans la phase paraélectrique (variété haute température), la constante diélectrique obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon(T) = C / (T - T_0) \text{ pour } T > T_0$$

où C et T_0 sont respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss.

Dans le cas d'une transition ferroélectrique du premier ordre (Figure 3), la constante diélectrique subit une discontinuité à la température T_c qui est supérieure à la température de Curie-Weiss T_0 . En revanche, une transition de phase du second ordre est caractérisée en théorie par une divergence de la constante diélectrique à la température T_c (T_c est dans ce cas confondue avec T_0).

1.2 Cycle d'hystérésis

Une des signatures caractéristiques du comportement ferroélectrique est l'obtention d'un cycle d'hystérésis (P - E) de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E . Ce cycle (Figure 4) traduit d'une part, l'histoire électrique du matériau et d'autre part, la réponse non linéaire de la polarisation résultante dans chaque maille qui compose le cristal, son changement de direction selon l'amplitude et le sens du champ électrique appliqué et implique l'existence d'une polarisation spontanée. La polarisation résultante peut être inversée sous l'effet d'un champ

électrique de sens contraire et prendre une valeur persistante, polarisation rémanente $\pm P_r$ même en l'absence de l'application d'un champ électrique extérieur.

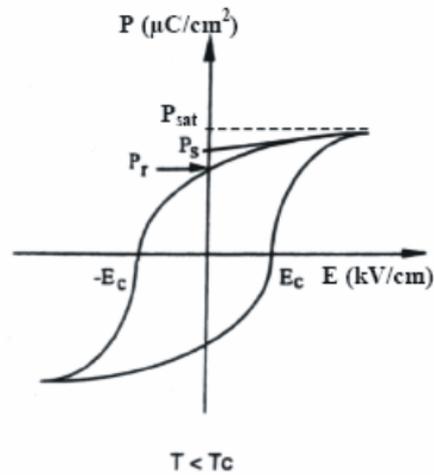


Figure 4 : Cycle d'hysteresis théorique d'un matériau ferroélectrique pour une température $T < T_c$.

La réponse non linéaire observée (hystérésis) est la somme des moments dipolaires issus du comportement diélectrique ($\epsilon_0 E$) d'une part et ferroélectrique ($\epsilon_0 \chi E$) d'autre part tel que $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0(1+\chi)E$, (D est le déplacement électrique, ϵ_0 la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique du matériau). Il est possible de confondre D et P à la condition que le terme $\epsilon_0 E$ soit négligeable devant P , ce qui est généralement le cas pour un matériau pyro-, piézo- ou ferroélectrique pour lesquels χ prend des valeurs $\geq 10^3$.

1.3 Domaines ferroélectriques et polarisation

Outre la polarisation spontanée et un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence de *domaines ferroélectriques*.

En vue de minimiser leur énergie libre, les cristaux ferroélectriques se structurent en régions appelées domaines ferroélectriques au sein desquels les

moments dipolaires et donc la polarisation résultante sont orientés dans un sens identique, différent des domaines adjacents. Les domaines ferroélectriques d'un cristal sont séparés par des interfaces n'excédant pas une dizaine d'angströms d'épaisseur appelées *parois de domaines*. Une paroi de domaine n'est pas une interruption de l'ordre au sein d'une cristallite, il s'agit tout au plus d'une zone où le réseau est distordu.

L'origine de cette structuration en domaines peut s'expliquer qualitativement. Un domaine homogène, possédant une polarisation spontanée, présente à sa surface des charges électriques donnant naissance à un champ interne dépolarisant. C'est pour minimiser les effets de ce champ dépolarisant, et donc l'énergie qui lui est associée, que le cristal se structure en régions présentant des directions de polarisation différentes.

Les monocristaux peuvent être monodomains mais une partition en plusieurs domaines a souvent été observée par microscopie optique en lumière polarisée, et l'application de champs électriques appropriés permet de passer d'une configuration à l'autre, ou d'inverser la polarisation à l'intérieur des domaines.

Selon la symétrie et la structure cristalline du matériau ferroélectrique, il sera possible de distinguer par exemple des domaines à 180° (les vecteurs polarisation dans deux domaines voisins sont orientés en sens inverse) et à 90° (les vecteurs polarisation dans deux domaines voisins sont perpendiculaires).

Cette structure en domaines va se changer sous l'effet d'un champ électrique qui modifie la direction de la polarisation spontanée. Cette réorientation est la conséquence, d'une part, du déplacement des parois de domaines et, d'autre part, de la nucléation et de la croissance de nouveaux domaines, dans lesquels la polarisation spontanée possède une direction voisine de celle du champ appliqué.

Il est alors possible de décrire l'évolution de la polarisation en fonction du champ appliqué, c'est-à-dire de justifier microstructuralement la forme d'hystérésis observé sur le cycle (P - E). Pour l'application d'un faible champ électrique, la polarisation dépend linéairement du champ, le déplacement des parois de domaines est encore réversible. Lorsque le champ augmente, la nucléation de nouveaux domaines et le déplacement des parois deviennent irréversibles et la polarisation

croît plus vite jusqu'à atteindre la saturation (maximum de domaines orientés dans le même sens). Lorsque le champ diminue, le cristal ne revient pas à son état initial mais conserve une polarisation appelée polarisation rémanente P_r . En inversant le sens du champ, la polarisation continue de décroître, s'annule, change de signe et atteint la saturation pour un champ opposé suffisamment élevé. L'annulation du champ, puis à nouveau son application dans le sens initial, conduit à l'établissement du cycle d'hystérésis. Le champ électrique qui permet l'annulation de la polarisation est nommé champ coercitif E_C .

1.4 Applications de la ferroélectricité aux mémoires ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques, et particulièrement les oxydes ferroélectriques, suscitent un intérêt majeur du fait de l'étendue de leurs applications, liée à leurs propriétés bien spécifiques [17]:

- une constante diélectrique élevée mise à profit dans la fabrication de condensateurs,
- des caractéristiques pyroélectriques utilisées dans des dispositifs de détection infrarouge,
- un fort coefficient piézoélectrique utile dans des dispositifs type sonar,
- le caractère non linéaire des propriétés physiques par exemple l'indice de réfraction qui peut servir au traitement du signal optique ou encore au doublage de fréquence,
- une hystérésis électrique permettant la réalisation de mémoires ferroélectriques dynamiques et/ou non volatiles.

Depuis la réalisation du premier film mince ferroélectrique en 1977, les ferroélectriques ont été étudiés et intégrés sous la forme de couches minces en vue du potentiel que représente ce genre de dispositifs pour le stockage de l'information. Une mémoire diélectrique classique *DRAM (Dynamic Random Access Memory)* perd l'information électrique lorsque l'alimentation est interrompue, elle est donc appelée mémoire volatile. Une des caractéristiques exceptionnelles des mémoires ferroélectriques *FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory)* qui les distinguent

des semi-conducteurs classiques est leur aptitude à la rétention d'informations même en l'absence de tension appliquée du fait de la polarisation rémanente caractéristique des matériaux appartenant à la classe des ferroélectriques, ces dispositifs sont alors appelés mémoires ferroélectriques non volatiles.

C'est la réversibilité de la polarisation rémanente sous l'application d'un champ électrique au moins égal au champ coercitif qui offre aux ferroélectriques la possibilité de coder l'information en binaire (0 et 1) correspondant aux deux états $-P_r$ et $+P_r$ vus dans le paragraphe sur le cycle d'hystérésis ($P-E$). Par ailleurs, la géométrie particulière des films minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur permet d'abaisser considérablement la tension appliquée nécessaire à l'établissement et au renversement de la polarisation [18].

Les matériaux ferroélectriques utilisés depuis 25 ans dans des mémoires *FeRAM* non-volatiles, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (*PZT*), $SrBi_2Ta_2O_9$ noté (*SBT*), $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$ (*BLT*), sont caractérisés par une forte constante diélectrique ϵ_r , une faible tension de commande ($< 5V$), une vitesse d'écriture inférieure à la microseconde, une résistance aux rayons ionisants et une large étendue de température d'utilisation qui découle de la température de Curie de ces matériaux [18-20].

Il est difficile de trouver dans la littérature les normes précises que doivent respecter les mémoires ferroélectriques pour être intégrées mais un certain nombre de spécifications sont suggérées [21, 22]:

- Polarisation rémanente $2P_r > 10 \mu C.cm^{-2}$,
- Champ coercitif $E_C < 50 kV.cm^{-1}$,
- Durée de rétention de la polarisation > 10 ans,
- Endurance $> 10^{14}$ cycles de lecture/écriture,
- Température d'utilisation $-55^\circ C/120^\circ C$.

Parmi les matériaux le plus souvent utilisés pour réaliser des mémoires dynamiques ou non-volatiles *FeRAM* (Figure 5), les oxydes suivants $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ et *PZT* sont sujets à un phénomène de fatigue c'est-à-dire que leurs propriétés ferroélectriques macroscopiques s'altèrent après un certain temps d'utilisation en

cycle de polarisation réversible [23]. La valeur $2P_r$ s'atténue et il devient dès lors impossible de différencier les états « 0 » et « 1 » liés au deux sens de la polarisation limitant sérieusement l'utilisation et la durée de vie de ce genre de dispositif. Pour exemple, un condensateur de type *Pt/PZT/Pt* voit sa polarisation diminuer de moitié après un nombre de cycles d'utilisation supérieur à 10^7 [24, 25].

Malgré de nombreux travaux réalisés depuis une vingtaine d'années et tout spécialement dans le cas des *PZT*, il semble que les raisons de l'apparition de la fatigue ne fassent toujours pas l'unanimité... Les investigations mettent néanmoins l'accent sur un certain nombre de points. La plupart des matériaux sujets à la fatigue étant des oxydes de structure perovskite, il a été proposé que la présence de lacunes dans le sous-réseau d'oxygène puisse en être une des causes [26]. Les interfaces internes et externes, étant des zones relativement « sensibles » et riches en défauts structuraux et microstructuraux, deviennent donc des lieux préférentiels où les lacunes migrent et peuvent former un réseau ordonné parallèlement aux électrodes métalliques [27]. Les défauts ainsi piégés sont autant d'entraves au mouvement des parois de domaines et à la croissance de domaines ferroélectriques sous l'application d'un champ.

Un moyen pour pallier le problème des électrodes métalliques consiste à utiliser des matériaux oxydes conducteurs tels que *IrO₂*, *RuO₂*, *SrRuO₃* [18]. Ces oxydes sont de moins bons conducteurs d'électrons que le platine ou l'iridium mais leurs propriétés oxydo-réductrices leur permettent d'éviter l'accumulation de porteurs ioniques aux interfaces et diminuent grandement les risques d'interdiffusion de certains cations métalliques comme il a souvent été possible de le constater dans le cas d'électrodes de platine avec des composés à base de plomb ou de bismuth au cours des recuits de cristallisation [28].

Certains auteurs ont relié la dégradation de la réversibilité de la polarisation avec le type de domaines ferroélectriques qui composent le film mince. Le basculement des domaines à 90° dans une structure perovskite s'accompagne d'une déformation du cristal plus importante que dans le cas des domaines à 180°, il en résulte un plus grand ancrage des domaines à 90° et une plus faible mobilité des parois de domaines responsable de la dégradation [29].

De nouveaux matériaux ont montré une bonne résistance à ce phénomène de dégradation et offrent une alternative intéressante aux *PZT* ou autres perovskites.

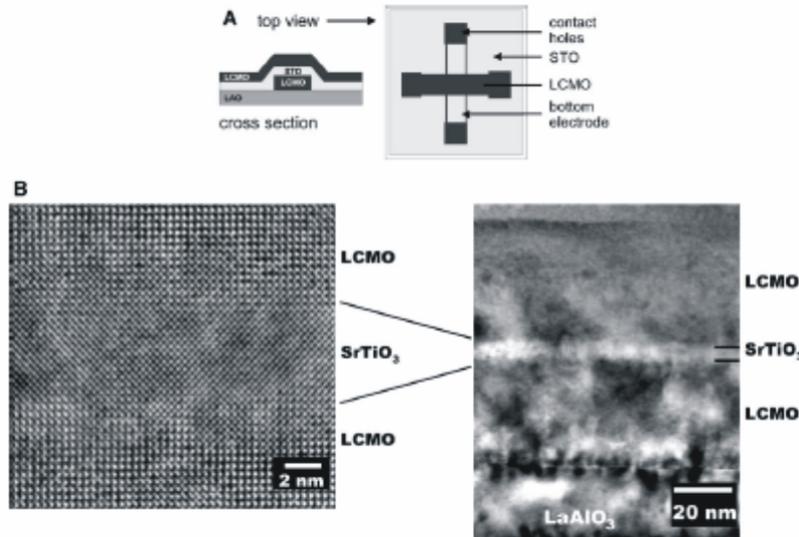


Figure 5 : Exemple de film mince de SrTiO_3 intégré (R. Waser, T. Schneller, S. Hoffmann, P. Ehrhart, *Integr. Ferroelectr.* 36, 3, (2001)).

2 Matériaux ferroélectriques et candidats aux mémoires FeRAM

Ne sont présentés et brièvement décrits ici que les matériaux ferroélectriques à structure pérovskite (notamment $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ qui est étudié dans la partie III de ce document) ou dérivant de cette structure, comme les phases d'Aurivillius (les composés $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sont étudiés dans la partie II de ce document). Cependant un grand nombre de matériaux ferroélectriques originaux comme les composés à structure ilménite, les bronzes quadratiques, les pyrochlores $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ou $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ont trouvé des applications dans de nombreux domaines [30-32].

2.1 Composés à structure pérovskite (BST, PZT, PMN-PT, NBT)

La structure cristalline de type pérovskite (Figure 6) et de formule théorique ABO_3 est décrite comme l'empilement d'octaèdres oxygénés BO_6 , reliés par leurs sommets, délimitants entre eux une cavité cuboctaédrique occupée par le cation A.

Il est important de noter qu'il existe un certain nombre de pérovskites dont le sous-réseau anionique n'est pas uniquement constitué d'oxygènes mais potentiellement substitué par des ions fluorures F^- , chlorures Cl^- ou hydroxydes OH^- .

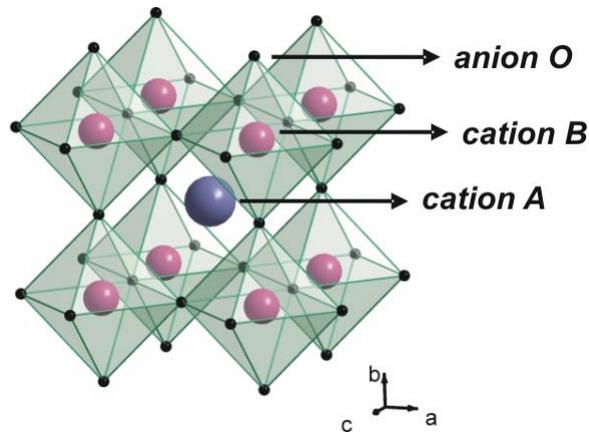


Figure 6 : Maille élémentaire de la structure pérovskite composée d'octaèdres BO_6 délimitant une cavité cuboctaédrique occupée par le cation A.

Un grand nombre de phases différentes ont été obtenues par substitution sur les sites des cations A ou B. Les cations B sont généralement des éléments chimiques appartenant aux métaux de transition, polarisables et fortement chargés tels que Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ou W^{6+} tandis que les cations A sont généralement plus volumineux et faiblement chargés, typiquement Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , La^{3+} , voire une certaine proportion de lacunes...

Pour assurer la stabilité de leur structure, de tels composés doivent satisfaire au facteur de tolérance de Goldschmidt [33]:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_O)}$$

où R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A , B et de l'oxygène.

Les composés stables de structure pérovskite possèdent un facteur de tolérance compris entre 0,80 et 1,05. Lorsque ce facteur vaut 1, tous les atomes sont en contact et la maille élémentaire est de symétrie cubique. Si ce facteur s'éloigne de cette valeur idéale, le sous-réseau anionique se déforme et les octaèdres oxygénés doivent accommoder cette déformation au moyen d'un déplacement du cation B par rapport au centre de la lacune octaédrique et/ou d'un certain nombre de rotations ou de basculements qui entraînent une diminution du degré de symétrie de la structure.

2.1.1.a $BaTiO_3$ (BT) & $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST)

$BaTiO_3$ est la première céramique piézoélectrique développée pour l'électronique de puissance et la télécommunication en tant que diélectrique dans des condensateurs multicouches (ou à couches d'arrêt), des thermistances ou des transducteurs. Malgré une constante diélectrique élevée de 10^4 , sa température de Curie ($T_C \sim 120^\circ\text{C}$) et son faible coefficient de couplage électromécanique par rapport à d'autres matériaux comme ceux de la famille des PZT sont des limitations sérieuses pour de nombreuses applications. Il est néanmoins possible de doper $BaTiO_3$ avec divers ajouts en vue d'ajuster sa température de Curie ($SrTiO_3$, $CaZrO_3$, $CaSnO_3$) et de stabiliser sa capacité $C = f(\epsilon_r)$ sur une large gamme de température ($CaTiO_3$, $MgZrO_3$, Bi_2O_3) [34].

Le titanate de baryum connaît une recrudescence d'intérêt sous l'effet des directives européennes visant à éliminer le plomb de la plupart des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques en 2006 [1, 2, 35]. Il est ainsi étudié en monocristaux, en céramiques polycristallines dans le cas de formulations originales qui lui procurent un caractère relaxeur comme par exemple ($Ba_{1-x}Ca_x(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$) déposé en film mince [36-38].

De nombreux travaux montrent les efforts investis dans la réalisation de films minces de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, BST . La substitution du cation Ba^{2+} par Sr^{2+} qui est de même valence mais de taille légèrement inférieure au sein du site cuboctaédrique permet de diminuer la température de Curie tout au long de la solution solide totale

$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ [39, 40]. La température de Curie devient voisine de l'ambiante dans le cas d'une formulation $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$.

2.1.2 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) & $(Pb_{1-z}La_z)(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PLZT)

Les solutions solides $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ de la famille des titanozirconates de plomb (PZT) sont des piézoélectriques dont les propriétés exceptionnelles ont été largement mises à profit depuis les années 50. Les PZT sont généralement facilement polarisables et possèdent donc un faible champ coercitif E_C .

La substitution progressive du Ti^{4+} par Zr^{4+} diminue la tétragonalité de $PbTiO_3$ jusqu'à apparition d'une autre phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique. Une frontière morphotropique de coexistence entre les phases tétragonale et rhomboédrique, indépendante de la température, est observée pour un taux de substitution $x = 0,47$ (soit un rapport volumique 50/50 entre les phases de symétrie tétragonale d'une part et rhomboédrique d'autre part) jusqu'à la transition de phase *ferro* \leftrightarrow *para*. Ces deux phases, qui coexistent, offrent au total 14 orientations possibles de polarisation spontanée (6 orientations selon les directions polaires [100] pour la phase tétragonale et 8 orientations selon les directions polaires [111] pour la phase rhomboédrique) qui justifiaient jusque très récemment l'excellent facteur de couplage électromécanique et les coefficients piézoélectriques mesurés. Depuis peu, la présence d'une phase monoclinique a été mise en évidence le long de cette frontière morphotropique et semble être à l'origine des propriétés remarquables [41].

Le dopage des PZT par du lanthane La^{3+} conduit à l'obtention d'une céramique transparente par le biais d'une solution solide partielle notée PLZT dont le diagramme de phase (Figure 7) est riche de nombreuses régions où les composés produits peuvent être anti-ferroélectriques, paraélectriques, ferroélectriques et faiblement ferroélectriques [30, 42, 43].

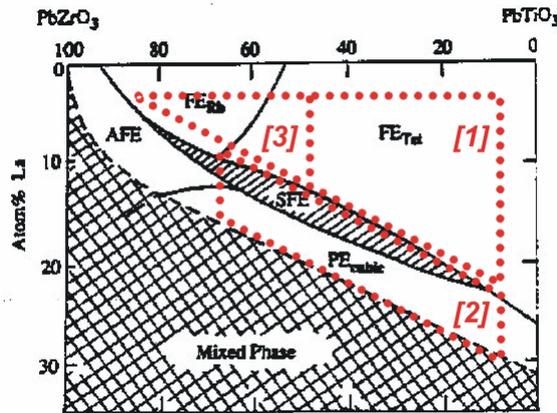


Figure 7 : Diagramme de phases $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ en fonction de la teneur en lanthane.

Trois régions sont repérées du point de vue des propriétés électro-optiques :

- La région **[1]** dominée par la présence d'une phase ferroélectrique de symétrie tétragonale qui possède un champ coercitif élevé impliquant une polarisation stable et une dépendance linéaire de la biréfringence en fonction du champ utilisable pour l'analyser et la décomposition d'un signal optique,
- La région **[2]** avec un composé possédant un « effet quadratique » qui se traduit par une forte biréfringence induite sous l'effet de l'application d'un champ électrique mis en œuvre dans le cadre de lunettes « anti-flash »,
- Et enfin, une région **[3]** où la forte polarisation rémanente associée un faible champ coercitif du composé peut être utilisée pour réaliser des mémoires électro-optiques réversibles capable de stocker de l'information électrique ou optique [44].

2.1.3 $Pb(Mn_{0,33}Nb_{0,66})O_3$ (PMN) & $Pb[(Mn_{0,33}Nb_{0,66})_{1-x}Ti_x]O_3$ (PMN-PT)

Une certaine catégorie de matériaux ferroélectriques est connue sous le nom de composés ferroélectriques relaxeurs. Ils présentent des caractéristiques diélectriques particulières : leur constante diélectrique est élevée et garde une forte valeur sur une gamme importante de températures. De plus, ces matériaux présentent un phénomène de dispersion en fréquence, c'est-à-dire que la valeur de la constante diélectrique varie en fonction de la fréquence dans le cas de l'état ferroélectrique. La valeur élevée de la permittivité, une électrostriction géante ainsi que d'autres propriétés comme la piézoélectricité ou la pyroélectricité rendent ces matériaux d'un grand intérêt industriel (actuateurs électrostrictifs, systèmes pour

nanodéplacements, condensateurs multicouches, ...). La plupart de ces composés sont des oxydes de structure pérovskite oxygénée ABO_3 à base de plomb avec deux types de cations dans la lacune octaédrique de formule générale $PbB'_xB''_{1-x}O_3$ (B' est un cation faiblement chargé du type de Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} et B'' fortement chargé comme Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{5+}).

De nombreuses études ont été entreprises sur ces matériaux ces dernières années pour tenter de comprendre ces propriétés diélectriques particulières, notamment la forte dépendance en fréquence du maximum de la permittivité. Les différents modèles proposés pour interpréter le comportement diélectrique sont difficiles à confirmer par le manque de données structurales microscopiques. Néanmoins, ils sont tous d'accord sur le fait que la présence de relaxation diélectrique nécessite un certain désordre ou inhomogénéité à l'échelle submicrométrique au sein de ces composés.

Ces nanodomains polaires où la formulation stoechiométrique n'est pas strictement respectée possèdent donc des températures de transition différentes conduisant à une dépendance en température de la permittivité. Par ailleurs, parmi les relaxeurs qui ont une transition de phase de second ordre, la polarisation rémanente ne disparaît pas immédiatement après la température de Curie mais diminue progressivement jusqu'à s'annuler alors que la température augmente au-delà de T_C [45, 46].

2.1.4 $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT)

$Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (NBT) est un oxyde ferroélectrique relaxeur de structure pérovskite découvert par Smolenski *et al.* en 1961 [47-49]. Céramique sans plomb et rare exemple de composé formé au moyen d'une substitution sur le site A de la maille pérovskite, il constitue une alternative non négligeable aux très répandues pérovskites à base de plomb car il ne pollue pas l'environnement et sa synthèse ne requiert aucune atmosphère particulière.

Ce qui rend NBT si particulier réside dans le fait que le site cuboctaédrique A soit occupé par deux cations de nature électronique aussi différente que Na^+ et Bi^{3+} . Ces cations possèdent un rayon ionique voisin dans le cas d'un environnement

cuboctaédrique oxygéné et dans un rapport équimolaire, leurs charges électroniques se compensent pour donner une charge globale de (+2) recommandée pour ce site par la formulation générale $A^{2+}Ti^{4+}O_3$ [32].

NBT possède une température de Curie théorique $T_C = 320^\circ\text{C}$, une polarisation rémanente voisine de $38 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un champ coercitif de $73 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ [50] à température ambiante où il est ferroélectrique et de symétrie rhomboédrique [51]. La question de la symétrie de *NBT* à température ambiante opposa les chercheurs dans les années 80 qui étaient partagés entre une symétrie rhomboédrique [52], triclinique [53] ou enfin monoclinique [54].

Pour Aparna *et al.*, la phase rhomboédrique se transforme autour de 200°C en une phase anti-ferroélectrique [55]. De nombreux auteurs ont montré qu'il existait une extinction optique (isotropie de la maille) où la biréfringence disparaissait à 200°C . D'autres s'appuyant sur des mesures diélectriques [56] proposèrent l'hypothèse que la phase rhomboédrique et ferroélectrique transitait vers une phase tétragonale ferroélastique via une phase anti-ferroélectrique bien qu'aucune évidence cristallographique ne permette de confirmer la présence d'une telle structure intermédiaire [57]. Park *et al.* suggèrent que la dispersion de l'anomalie diélectrique soit l'effet d'un mélange de domaines polaires dans une matrice non polaire comme dans le cas des relaxeurs de la famille des *PMN* [58]. Xu *et al.* [59] en 2005 observent une chute drastique de la valeur du coefficient d_{33} pour une température de recuit de 200°C , température associée à la transition de phase *rhomboédrique* \rightarrow *anti-ferroélectrique*. La phase tétragonale formée ne posséderait pas de propriétés piézoélectriques [52, 60-62].

Thomas et Glazer étudièrent en température les différentes structures cristallines de *NBT* à l'aide de la diffraction des rayons X et de la diffraction neutronique et démontrèrent qu'entre -268°C et 255°C (Figure 8), *NBT* est bien rhomboédrique et se décrit au moyen du groupe d'espace *R3c*, comme les composés de la famille des titanozirconates de plomb (*PZT*). Les expériences de diffraction des rayons X ou de neutrons ne révélèrent aucun phénomène de mise en ordre à longue distance entre les cations Na^+ et Bi^{3+} . De 300°C à 320°C , ils trouvèrent que deux variétés allotropiques de *NBT* coexistaient et notèrent que la

fraction volumique de la variété tétragonale augmentait avec l'augmentation de la température.

D'après Thomas et Jones, au dessus de 400°C, la maille de *NBT* est de symétrie purement tétragonale. Malgré le fait que l'on ait dépassé la température de Curie, le groupe d'espace retenu est non-centrosymétrique *P4bm* plutôt que centrosymétrique *P4/mbm* afin de pouvoir expliquer le fait que la génération de seconde harmonique ne soit pas nulle mais extrêmement faible. Les cations Na^+/Bi^{3+} d'une part et Ti^{4+} d'autre part sont un peu déplacés par rapport à leur centre dans leurs sites oxygénés respectifs mais en sens opposé si bien que ces déplacements ne confèrent pas de propriété ferroélectrique à cette structure mais plutôt une signature diélectrique ressemblant à celle d'un matériau anti-ferroélectrique (absence de surstructure anti-ferroélectrique) avec un agencement typique d'une structure ferriélectrique observé pour la première fois dans une structure perovskite [63, 64].

Dés 500°C et jusqu'à 540°C, on constate la coexistence de la maille tétragonale et de la maille cubique de groupe d'espace P_{m-3m} . Au-delà, seule la phase cubique est observée sans aucune indication de mise en ordre de Na^+ et Bi^{3+} .

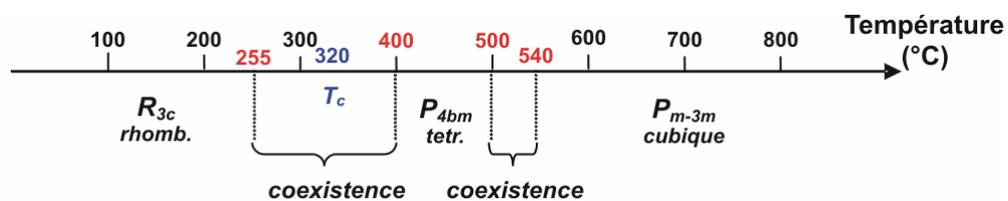


Figure 8 : Transitions de phase de NBT en fonction de la température (°C).

La présence d'une symétrie rhomboédrique en dessous de la température de Curie suggère la possibilité d'avoir une frontière morphotropique par mélange avec un autre composé ferroélectrique de structure quadratique (*solutions solides avec $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $NaNbO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$*) [32, 65-68].

Ainsi, Takenaka *et al.* ont dopé leur céramique de titanate de bismuth et sodium, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, avec 6% de titanate de baryum, $BaTiO_3$, parvenant à un nouveau composé possédant une relativement faible constante diélectrique ($\epsilon_r =$

580) mais une valeur élevée du coefficient de couplage électromécanique $k_{33} = 55\%$ [69]. Avec un dopage de l'ordre de 8% de titanate de baryum, Chu *et al.* trouvèrent un coefficient piézoélectrique d_{33} de 112 pC.N^{-1} [62, 70, 71].

Il est aussi rapporté dans la littérature que le dopage de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ avec $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, de symétrie tétragonale à température ambiante, conduit à une solution solide morphotropique $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ dans les proportions de 16-20% de $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. Cette solution solide possède une constante piézoélectrique de 47 pC.N^{-1} , un coefficient élastique de $8,8 \text{ pm}^2.\text{N}^{-1}$ ainsi qu'un coefficient de couplage k_{31} de 20% [72].

Le dopage de *NBT* à hauteur de 6% avec son homologue *KBT* permet d'après Elkechai *et al.* d'obtenir une céramique piézoélectrique possédant une constante piézoélectrique d_{33} de 96 pC.N^{-1} tandis que le dopage avec la phase tétragonale NaNbO_3 à hauteur de 2% permet d'obtenir une valeur d_{33} de 88 pC.N^{-1} [73, 74].

Les céramiques de *NBT* sont généralement fabriquées par réaction à l'état solide par mélange d'oxydes (et carbonates de sodium) et frittage (Herabut et Safari, 1997 [75]; Nagata et Takenaka, 1997 [76]; Wada *et al.*, 2001 [77]), la croissance de monocristaux peut être obtenue par la méthode de croissance en flux (Park *et al.*, 1994 [78] et Chiang *et al.*, 1998 [62]), par la méthode Czochralski (Park *et al.*, 1996) ou par la méthode de Bridgman (Hosono *et al.*, 2001 [51] et Xu *et al.*, 2005 [59]). Récemment (2001-2003), la synthèse hydrothermale de *NBT* a été utilisée avec succès par Pookmanee *et al.* qui obtinrent une poudre très pure, composée de grains sphériques (~200-800 nm) de structure rhomboédrique et de groupe d'espace *R3m* [59, 60, 78].

Par ailleurs, il est spécifié que le dopage de *NBT* avec seulement 1% de lanthane est suffisant pour éviter une décomposition thermique de *NBT*. Toutefois, après 3 heures de traitement thermique à 1000°C , la poudre est composée de cristallites de *NBT* rhomboédrique et de *NBT* anti-ferroélectrique de symétrie tétragonale contrairement à ce que Herabut *et al.* trouvèrent avec un dopage de 2% atomique de lanthane [75].

Il est difficile de maintenir la stœchiométrie théorique en raison de la relativement grande propension du sodium et du bismuth à la volatilisation comme

l'ont observé Park *et al.* au cours de leur préparation de monocristaux de NBT [78, 79].

2.2 Phases d'Aurivillius ($m = 2, 3$ et 4)

A la fin des années 40, B. Aurivillius synthétisa des composés dérivant de la structure pérovskite, qui devaient prendre le nom de phases d'Aurivillius [80, 81]. Ces oxydes complexes répondent à la formulation générale $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ et sont décrits comme des empilements de blocs de pérovskite $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ d'épaisseur variable (m blocs) séparés par des feuillets d'oxyde de bismuth $(Bi_2O_2)^{2+}$ de type fluorine. Les phases les plus connues ont pour formule $SrBi_2Ta(Nb)_2O_9$ ($m = 2$) [82], $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($m = 3$) [83], $(Sr/Ba)Bi_4Ti_4O_{15}$ ($m = 4$) [82].

Parce qu'elles dérivent des pérovskites, les phases d'Aurivillius comptent un grand nombre de substitutions possibles des cations A et B pour des valeurs de m comprises entre 1 et 8 :

- Les cations A pouvant occuper le site de coordinence [12] sont divers, plus gros que les cations B et faiblement chargés typiquement Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , La^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} , ...
- Les cations B occupant des sites de coordinence [6] sont typiquement les cations suivants Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} ...

Nous donnons les représentations graphiques (Figure 9) de trois structures $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT), $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BTO) et $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT15) qui ont été respectivement affinées à température ambiante à l'aide des groupes d'espace suivant $A2_1am$ (maille orthorhombique) [84], $B1a1$ (maille monoclinique) [85] et $A2_1am$ (maille orthorhombique) [86].

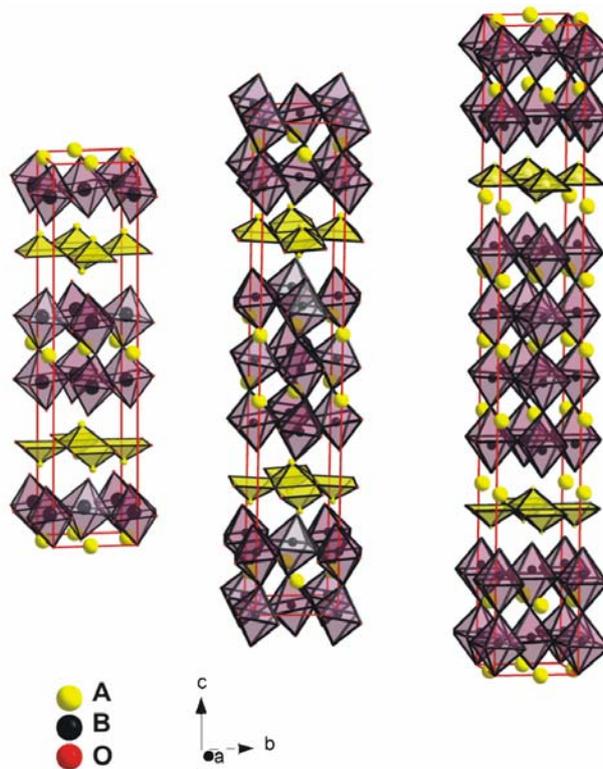


Figure 9 : Représentations en 3D des structures affinée à température ambiante des phases $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) et respectivement $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT15).

Ce schéma permet d'apprécier les déformations qui confèrent à ces phases un caractère ferroélectrique qui disparaît dans le cas de leur variété haute température pour des raisons de symétrie.

Les paramètres a et b de la maille élémentaire sont choisis selon la direction $[110]_p$ du sous-réseau pérovskite, leurs valeurs sont donc très voisines de celle de la diagonale d'une face d'une maille perovskite, soit $a \sim b \sim a_p \cdot \sqrt{2} \sim 5,4 \text{ \AA}$. L'axe c est pris parallèlement à la direction d'empilement et sa valeur est directement liée à la périodicité m du nombre de blocs perovskites. On estime sa valeur de la façon suivante : $c \sim 2(m+1)4,13 \text{ \AA}$.

Contrairement aux composés purement perovskites, la ferroélectricité des phases d'Aurivillius trouve principalement son origine dans le déplacement des cations cuboctaédriques par rapport à leur position idéale dans la maille prototype. En dessous de la température de transition de phase, les contraintes qu'exerce la diminution des distances Bi-O dans les feuilletts d'oxyde de bismuth, entraînent le basculement des octaèdres adjacents et la distorsion des cavités cuboctaédriques.

On assiste alors au déplacement des cations A qui permet d'équilibrer les effets électrostatiques à l'intérieur des cavités. Par ailleurs, la configuration électronique des cations Bi^{3+} indique la présence d'un doublet non-liant. Cette paire électronique entraîne un certain encombrement stérique et donne un comportement anisotrope à Bi^{3+} qui accentue le déplacement moyen des cations dans la cavité cuboctaédrique.

D'après la littérature un certain nombre de mouvements sont possibles :

- mouvements relatifs des octaèdres le long de l'axe polaire a,
- basculements des octaèdres autour de l'axe a,
- rotations des octaèdres autour de l'axe c.

Une conséquence directe de la présence de l'axe polaire parallèlement aux feuillets d'oxyde de bismuth est la structuration de ces composés en domaines à 180° .

Le travail sur les films minces de phases d'Aurivillius présenté dans ce rapport porte sur deux phases isostructurales de périodicité $m = 4$ de formules $SrBi_4Ti_4O_{15}$ (SBT15) et $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT15).

Composés	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace	T_c	Relaxeur
	$a = 5,428$			
$SrBi_4Ti_4O_{15}$	$b = 5,420$ $c = 41,070$	$A2_1am$	$530^\circ C$	<i>non</i>
	$a = 5,456$			
$BaBi_4Ti_4O_{15}$	$b = 5,447$ $c = 41,780$	$A2_1am$	$375-400^\circ C$	<i>oui</i>

2.3 Céramiques massives et films minces

La principale différence entre les céramiques massives et les films minces réside dans le fait que l'anomalie diélectrique particulièrement marquée dans les céramiques massives tend à s'estomper, à se décaler voire à disparaître dans le cas des films minces pour plusieurs raisons :

- Faible taille de grains (submicronique) et faible épaisseur (Figure 10) [87],
- Contraintes dans le film dues au substrat [88],
- Effets prédominants des interfaces (dead layer) [89].

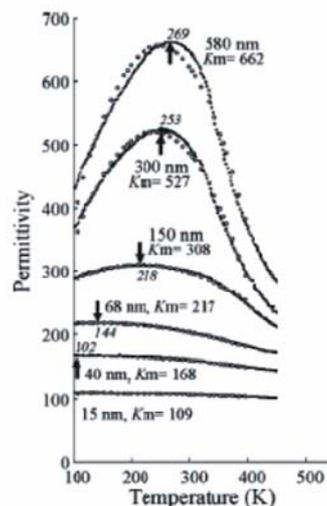


Figure 10 : Dépendance de la permittivité en fonction de l'épaisseur de film déposé d'après C.B. Parker, J-P. Maria et A.I. Kingon, "Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2), p. 340-342, 2002.

Les films de *PZT* et de *SBT* ont été très largement étudiés mais présentent chacun un certain nombre d'inconvénients. Les films de *PZT* possèdent une valeur de polarisation rémanente allant de 20 à 50 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ en fonction des conditions expérimentales. Ils sont généralement cristallisés à des températures comprises entre 450°C et 600°C mais sont sujets à un mécanisme de fatigue qui limite leur utilisation comme nous l'avons vu précédemment. Les films de *SBT* se distinguent des films de *PZT* par leur résistance à la fatigue qui est attribué à la stabilité chimique que semble conférer aux blocs pérovskites la présence périodique des feuillets fluorines [90]. Les valeurs de polarisation rémanente relevées dans la littérature sont faibles et

typiquement comprises entre 4 et 16 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec des valeurs faibles de champs coercitifs de l'ordre de 60 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ qui augmentent beaucoup dans le cas de champs à haute fréquence (MHz).

3 Technologie des films minces

On distingue en général deux grands groupes de méthodes de dépôt de films minces, les méthodes dites physiques et celles dites chimiques [91].

3.1 Les méthodes physiques

Les principales méthodes physiques sont l'évaporation, la pulvérisation cathodique et l'ablation par laser. La méthode d'évaporation est limitée par l'utilisation de pression extrêmement faible et la pulvérisation cathodique par des conditions strictes d'atmosphère et de pression permettant d'obtenir un plasma. L'ablation par laser, relativement flexible, permet de déposer sous vide ou sous atmosphère spécifique dans une vaste gamme de pression [15]. Nous ne donnons que quelques brefs commentaires sur la pulvérisation et l'ablation par laser.

3.1.1 Pulvérisation cathodique

Le matériau à déposer, appelé cible, est pulvérisé et ionisé sous l'effet d'une décharge électrique. La cible constitue la cathode et le substrat recevant le flux de

matière, l'anode. Cette différence de potentiel transforme le gaz en plasma luminescent qui va percuter la cible et en éjecter la matière.

Alors que la pulvérisation cathodique n'a été que rarement utilisée pour élaborer les films minces de matériaux ferroélectriques, elle constitue à l'heure actuelle la technique essentielle de fabrication d'électrodes pour condensateurs ferroélectriques en couches minces (ex : *Pt, Au, RuO₂, SrRuO₃*) [92].

3.1.2 Ablation par laser

L'ablation par laser exploite les possibilités d'interactions entre la matière et les photons cohérents d'un laser. Le faisceau laser à impulsion entre par la fenêtre de quartz transparente d'une enceinte à vide et irradie la cible du matériau à déposer sous une incidence proche de 45°. A l'impact, l'énergie des photons est transférée au matériau où s'opèrent alors localement de multiples changements d'état et phénomènes tels que fusion, évaporation ou création d'un plasma. Le matériau est alors vaporisé brutalement et éjecté sous une forme ionisée ou non, perpendiculairement à la surface de la cible vers le substrat positionné en face de la cible [93].

La nature du laser (longueur d'onde, densité d'énergie transmise à la cible) ainsi que la distance entre la cible et le substrat, la pression dans l'enceinte ou la température du substrat au moment du dépôt vont influencer les caractéristiques du film. Ces différents paramètres sont découplés les uns des autres et confèrent ainsi une grande souplesse à cette méthode de dépôt.

Cette technique a connu un essor particulier lors de la découverte des matériaux supraconducteurs à haute température critique et de leur dépôt *in situ* [94]. Depuis, elle constitue une des techniques les plus utilisées pour l'élaboration de couches minces diverses de la famille des titanozirconates de plomb *PZT*, titanate de plomb ou niobate de lithium. Elle est désormais également utilisée pour le dépôt d'électrodes oxydes comme *SrRuO₃, La(Sr,Co)O₃* et *RuO₂*.

3.2 Les méthodes chimiques

Les techniques chimiques ont d'abord été utilisées en Allemagne en 1939 par le groupe Schott Glaswerke et en 1971 par Dislich dans le cadre de dépôts de TiO_2 pour l'optique sur des substrats de silice SiO_2 . Puis au début des années 80, elles sont entrées dans le champ des applications en électronique et en optoélectronique avec des matériaux tels que le titanate de baryum (diélectrique), le niobate de lithium (optique non-linéaire) et les titanozirconates de plomb dopé au lanthane [95, 96].

3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Dans cette technique, un gaz vecteur véhicule les précurseurs organométalliques gazeux à longues chaînes hydrocarbonées vers un substrat chaud sur lequel ils sont condensés. L'oxygène est introduit séparément ou mélangé au gaz vecteur (argon ou azote). Le film ainsi déposé est recuit à haute température à l'issue de la cristallisation et de l'oxygénation.

Le principal avantage du dépôt chimique en phase vapeur réside dans la possibilité d'initier une croissance cristalline texturée au cours de l'étape de dépôt. Une vitesse de dépôt rapide et un contrôle efficace de la composition permettent de réaliser des couches minces de composés complexes malgré l'inconvénient d'une température de dépôt relativement élevée. Cette technique a été fréquemment utilisée pour fabriquer les couches minces de $SrBi_2(Nb_xTa_{1-x})_2O_9$ et celles de RuO_2 .

3.2.2 Dépôt chimique en phase liquide (CSD)

Le dépôt chimique en phase liquide consiste d'abord à former une solution (*sol*) de tous les éléments du composé désiré dans un solvant organique. Le sol est alors déposé sous la forme d'un film sur un substrat par centrifugation, trempage ou pulvérisation. En général, le film liquide gélifie avant que tout le solvant ne soit évaporé et se transforme en film gélifié, solide viscoélastique. Le film est ensuite pyrolysé et recuit afin d'obtenir la microstructure et la cristallinité voulues.

3.3 Comparaison des méthodes physiques et chimiques

Nous avons décrit brièvement les principes des méthodes de dépôts physiques et chimiques et il est important de considérer pour chacune d'elles les avantages et inconvénients qui conduiront au choix de l'une ou de l'autre pour la réalisation de couches minces selon les objectifs fixés.

Les méthodes physiques sont souvent considérées comme des procédés « propres » car les films formés ne contiennent de résidus d'aucune sorte ; il est de plus possible d'envisager dans certains cas une croissance épitaxiale *in situ*. La vitesse de dépôt est cependant relativement faible et la maîtrise de la stœchiométrie n'est pas aisée, sans oublier que l'investissement de l'équipement est onéreux. Les traitements thermiques ultérieurs afin d'obtenir un film cristallisé impliquent des températures élevées.

Dans le cas des procédés chimiques, on peut noter que la vitesse de dépôt élevée ($\sim 300 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) et la grande pureté des précurseurs entraînent une maîtrise indéniable de la stœchiométrie et une homogénéité de composition rarement égalée dans la technologie des films minces. Les coûts d'équipement sont faibles et il est possible de couvrir de grande surface de substrat avec une homogénéité d'épaisseur élevée (*projet Phébus/CEA*). La structure spécifique de certains précurseurs organométalliques et les réactions chimiques à l'œuvre dans le procédé sol-gel permettent d'abaisser considérablement la température de cristallisation de la phase cristalline souhaitée au moyen de la création d'un réseau inorganique qui regroupe les éléments chimiques homogènement dispersés à l'échelle moléculaire.

En revanche, la présence de résidus carbonés est souvent observée. La croissance granulaire par épitaxie est peu favorisée, la voie chimique en solution n'offre que peu de flexibilité à la réalisation d'hétérostructures tridimensionnelles et surtout la synthèse de solution précurseur fait souvent appel à des solvants réactifs et toxiques.

4 Technologie du dépôt chimique en phase liquide (CSD)

4.1 Procédé

L'organigramme suivant (Figure 11) permet de visualiser les différentes étapes intervenant au cours du procédé. Chacune de ces étapes sera décrite en détail car les propriétés physico-chimiques des films ou des poudres produites sont directement reliées à leur l'historique.

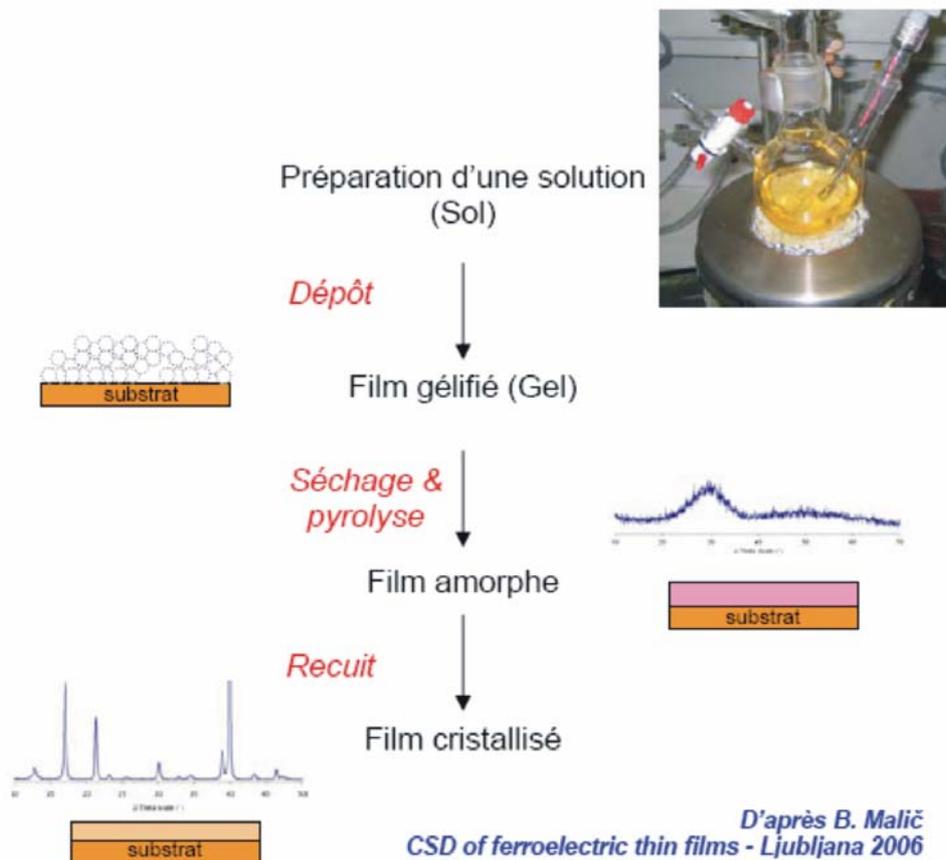


Figure 11 : Etapes conventionnelles du procédé de dépôt chimique en phase liquide.

Le procédé de dépôt en phase liquide est basé sur l'hydrolyse de composés organométalliques dispersés dans une solution alcoolique. Ils se transforment en oxyde par polycondensation pendant le dépôt et ensuite par traitement thermique. En

principe, toute solution précurseur pouvant être hydrolysée est utilisable pour réaliser ce genre de dépôt.

Le dépôt d'une solution (phase liquide) laisse entendre la nécessité de synthétiser une solution stable contenant les précurseurs métalliques idéalement dispersés qui serviront à l'obtention de l'oxyde souhaité. Il est essentiel que cette solution puisse préserver ses propriétés rhéologiques dans le temps afin que le procédé soit reproductible et qu'aucune précipitation ou gélification n'intervienne avant que le film ne soit déposé sur le substrat.

Une fois le dépôt réalisé, le film est uniformément réparti selon deux directions parallèles au substrat et il est possible de décrire le produit comme un film « gélifié », au sein duquel un mécanisme de gélification est intervenu par hydrolyse et/ou évaporation du solvant : cette gélification - parfois irréversible - est appelée transition *sol* → *gel*. Le film gélifié est alors traité thermiquement en deux étapes pouvant être confondues, étape de séchage et étape de pyrolyse. Ce traitement thermique (parallèle à une réaction d'oxydation) permet d'éliminer les groupements organiques et groupes hydroxyles *-OH*.

Le dépôt est à ce stade comparable à un film oxyde amorphe au sein duquel l'ordre n'est présent qu'à courte distance, typiquement de 1 à 4 Å. Les cations sont disposés au sein de polyèdres anioniques désordonnés les uns par rapport aux autres et de coordination variable (tétraèdre, octaèdre, ...). Lorsque l'on analyse ce film à l'aide de la diffraction des rayons X, il n'apparaît qu'un dôme de diffusion traduisant le caractère amorphe du film mince [97].

Il convient de recuire le film à une température supérieure à la température de nucléation de la phase cristalline afin de permettre aux polyèdres anioniques de s'ordonner sur une plus longue distance. Sous l'effet de mécanismes de diffusion activés par la température, les atomes s'ordonnent selon des plans atomiques denses dont l'organisation dépend du type de cations et d'anions composant le dépôt et de l'architecture de la maille cristalline visée. Ces régions cohérentes où la matière s'ordonne sont appelées cristallites et l'ensemble du film est composé de cristallites généralement orientés aléatoirement.

Les dépôts réalisés par *CSD* permettent une très bonne maîtrise de la composition chimique du film mince en relation avec la stœchiométrie de la solution précurseur. Puisque la plupart des précurseurs organométalliques peuvent être purifiés par distillation, il s'agit là d'une source de matériaux extrêmement pure. D'autre part, les différentes méthodes de dépôt qu'il est possible de réaliser avec la technologie *CSD* (pulvérisation, trempage ou centrifugation) offrent la possibilité de couvrir des surfaces de substrat de plusieurs cm^2 avec une bonne uniformité d'épaisseur pour un coût d'investissement relativement faible malgré le prix élevé de certains organométalliques [98].

Il est à noter que l'obtention de films épitaxiés est difficile et que l'épaisseur du film déposé ne s'étend que de quelques dizaines de nm jusqu'à quelques dizaines de μm avec des difficultés indéniables pour réaliser des dépôts denses de quelques nanomètres.

De plus, cette technologie n'autorise pas ou peu la réalisation de structures complexes en 3 dimensions. Il existe cependant plusieurs techniques (*Figure 12*) permettant de sculpter (ou d'imprimer) une certaine géométrie à un film « gélifié » avant que ce dernier ne soit cristallisé. A titre d'exemples, nous citerons deux méthodes, l'une qui consiste à utiliser un faisceau d'électrons (electron beam direct writing - *EBDW*) et un masque afin d'éliminer le film d'organométallique [99] et l'autre à utiliser un moule en silicium afin de mettre en forme les cellules sous l'effet d'une compression [100].

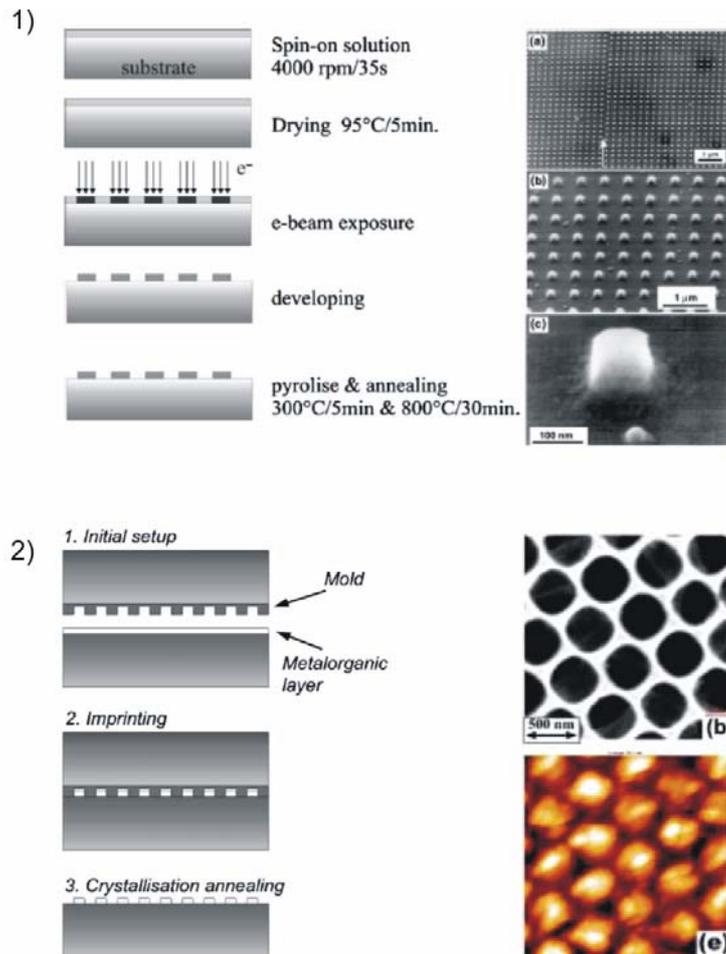


Figure 12 : Exemples de structures obtenues par la voie sol-gel couplée avec : (1) EBDW pour produire des cellules de PZT de 100 nm de taille latérale, (2) L'utilisation d'un moule macroporeux en silicium (2b).

4.2 Voie Sol-Gel

4.2.1 Définition et réactions chimiques

Le terme « sol-gel » est souvent improprement utilisé dans la littérature non spécialisée pour qualifier tous les procédés faisant appel à une solution chimique en vue de produire une céramique ou un verre. D'après Brinker et Scherer, il n'existe néanmoins que deux procédés sol-gel, l'un faisant appel à des particules colloïdales, communément appelé voie colloïdale et l'autre se basant sur de multiples réactions chimiques entre des molécules organométalliques, appelé voie polymérique [101]. La

première synthèse sol-gel d'un verre de silice semble remonter à la séance de l'Académie des Sciences du 25 Août 1885. Le chimiste français Ebelmen y décrit la transformation progressive d'un éther silicique en une masse solide transparente sous l'effet d'une atmosphère humide, solide transparent qu'il compare au cristal de roche le plus limpide [102].

Le vocable sol-gel traduit le passage d'un état appelé *sol* à un autre état de la matière appelé *gel*. Selon la voie considérée, le système physico-chimique est différent et nécessite d'être explicité :

- Un *sol colloïdal* est une dispersion stable de particules dans un solvant. Afin que les particules solides restent dispersées, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (Van der Waals, forces browniennes...) puissent surpasser les forces de sédimentation telles que la gravité. Les particules sont dites colloïdales si elles n'excèdent pas 100 nm. Un *sol polymérique* est une dispersion homogène de précurseurs organométalliques polymérisés ou non [103, 104].
- Un *gel* est un réseau solide, amorphe et tridimensionnel de macromolécules gorgé de solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si les particules sont reliées par des forces physiques, le gel formé d'agrégats ramifiés est dit colloïdal. Si la cohésion est due à des liaisons chimiques, le gel est appelé polymérique [105-107].

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi pour la synthèse de film pérovskite la voie sol-gel basée sur le principe de *polymérisation inorganique* permettant la synthèse de céramiques au moyen d'un gel polymérique obtenu par réaction entre des précurseurs organométalliques [108, 109].

Il existe plusieurs types de précurseurs organométalliques mais ne sont utilisables que ceux qui sont solubles et qui conduisent aisément à l'obtention de l'oxyde recherché soit par hydrolyse soit par réaction chimique et réaction d'oxydation. Dans toutes les préparations d'oxydes complexes, le principal objectif est d'obtenir une solution contenant tous les éléments sous la forme de précurseurs

solubles, les éléments chimiques y étant idéalement mélangés à l'échelle moléculaire. Si cet état peut être préservé lors de la transformation en oxydes, un produit particulièrement pur et homogène doit en résulter.

Les meilleurs précurseurs organométalliques sont probablement ceux de la famille des alcoxydes métalliques (ou alcoolates métalliques) de formule générale $M(OR)_z$ où M est un cation métallique coordonné à z ligands alkyl, notés R . Pour produire un oxyde complexe, différents alcoxydes sont mélangés dans un solvant organique et si l'un des alcoxydes métalliques n'est pas disponible, il est possible d'introduire le cation métallique sous la forme d'un sel soluble.

La gélification ou transition *sol* → *gel* intervenant dans ce procédé se décompose en deux étapes concurrentielles : l'hydrolyse et la polycondensation. Ce genre de synthèses est largement utilisé pour préparer des verres inorganiques et des céramiques.

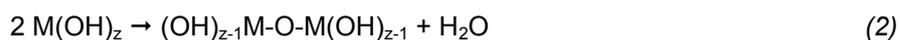
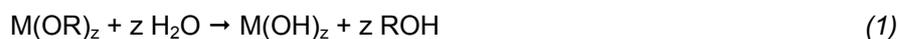
Cependant, la présence de tous les cations en solution ne garantit aucunement la formation d'un réseau oxyde mixte. En effet, une séparation de phases peut apparaître au cours des étapes de séchage et de pyrolyse, et peut résulter dans la cristallisation des oxydes individuels à la place de l'oxyde complexe souhaité. Une méthode permettant de se prémunir contre la séparation de phase consiste à favoriser l'hétéro-condensation entre les différents alcoxydes plutôt que l'homo-condensation.

C'est ainsi que les espèces issues de la synthèse sol-gel peuvent contenir un ou plusieurs cations métalliques selon les conditions opératoires influençant la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Au terme du procédé, les espèces polymères formées deviennent insolubles à cause de phénomènes de cross-linking et de gélification ou de précipitation.

Les propriétés physiques des alcoxydes métalliques varient en fonction du type de groupement alkyl dont est pourvu le cation. Comme beaucoup d'alcoxydes sont volatils, ils peuvent ainsi être facilement purifiés par distillation et conduire à des oxydes particulièrement exempts d'impuretés.

Les alcoxydes métalliques sont ainsi des sources d'oxydes de grande pureté mais il faut garder à l'esprit que les alcoxydes des métaux de transition (*Zr, Ti, Nb, Ta,...*) sont des liquides covalents se caractérisant par une très grande réactivité vis-à-vis de l'eau [108]. Cette réactivité s'explique par la faible électronégativité des métaux de transition et la possibilité d'accroître leur nombre de coordination de plusieurs manières. En effet, plus l'électronégativité d'un métal de transition est faible, plus son caractère électropositif est marqué et moins il est stable face aux réactions d'hydrolyse, de condensation ou aux autres réactions nucléophiles.

A l'exception des alcoxydes de silicium et de phosphore [110], les autres alcoxydes sont rapidement hydrolysés en hydroxydes voire en oxydes selon les réactions suivantes :



Evidemment, les réactions chimiques ayant lieu ne se limitent pas aux réactions (1) et (2). Du fait de l'existence de plusieurs états de coordination, les métaux de transition, lorsqu'ils ne sont pas à leur degré de coordination maximum, tendent à l'augmenter au moyen des mécanismes d'olation, d'oxolation ou d'oligomérisation.

L'oligomérisation consiste en une réaction d'addition nucléophile d'un groupe (-OR) d'une molécule d'alcoxyde sur le cation métallique d'une autre molécule d'alcoxyde dans un liquide non polaire. Cette réaction dépend à la fois du type de cation et de la nature du groupement organique qui lui est coordonné. Dans le cas du n-butoxyde de titane $Ti(O-n-Bu)_4$, où le groupement organique est une chaîne alkyl, l'oligomérisation permet de diminuer la réactivité de l'alcoxyde en augmentant le nombre de coordination du titane de 4 à 5 sous la forme d'une géométrie de trimère (Figure 13). En effet, le titane permet aux doublets non-liants de l'oxygène ou de l'azote appartenant aux ligands organiques de venir le stabiliser en occupant ses orbitales *d* vacantes.

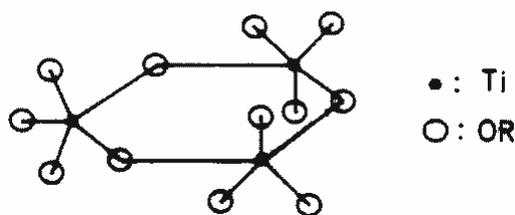
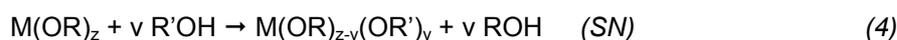
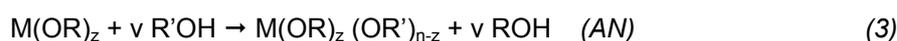


Figure 13 : Exemple de structure oligomère dans le cas d'un alcoxyde de titane d'après Babonneau et al. [111].

La solvatation est la réaction de l'alcoxyde métallique avec une ou plusieurs molécules du solvant, nécessairement polaire. Semblable à la réaction d'oligomérisation, le nombre de coordination est augmenté par une réaction d'addition ou de substitution mais la liaison ainsi formée est moins forte qu'une liaison oligomère et reste donc relativement facile à hydrolyser.

Il est par ailleurs possible de modifier les propriétés chimiques des alcoxydes métalliques à l'aide d'un puissant agent nucléophile $R'OH$, qui, une fois coordonné, ne réagit que lentement avec l'eau voire pas du tout : le modificateur réduit ainsi la réactivité de l'alcoxyde métallique. Les modificateurs sont des alcools, des acides (acide acétique), des amines (diéthanolamine) ou des cétones (acétylacétone). Cette réaction peut être une réaction d'addition nucléophile (AN) (si on a $n-z \geq 1$, où n est le nombre de coordination du cation métallique) ou de substitution nucléophile (SN) :



La modification de l'alcoxyde métallique permet généralement de diminuer la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation afin de mieux contrôler la morphologie des espèces polymériques obtenues par condensation [112].

Note : L'acétylacétone est un ligand chélatant qui réalise une double liaison sur un cation métallique [110, 113-115] tandis que l'acide acétique est un ligand pontant qui relie ensemble deux cations [101, 116, 117].

La chimie du procédé sol-gel se base donc sur deux réactions importantes, l'hydrolyse suivie de polycondensation. Il est courant de diluer l'alcoxyde dans un solvant avant l'hydrolyse car la transition sol-gel à l'œuvre dans la voie des organométalliques est irréversible, contrairement aux

mécanismes d'agrégation de la voie colloïdale. Pour favoriser la lecture, les réactions (5), (6), (7) et (8) ne sont données qu'avec un seul groupement organique.

Hydrolyse :



Poly-condensation :



Les liaisons oxo M-O-M ainsi formées par alcoxolation ou oxolation sont les éléments constitutifs à l'origine du réseau inorganique.



La réaction d'olation (8) est à éviter car elle ne conduit pas à l'élimination de groupes hydroxyles, qui seront autant de remparts à la polycondensation ou cristallisation future.

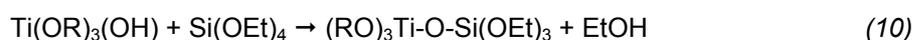
D'une manière générale, la nature des ligands de l'alcoxyde influence les réactions d'hydrolyse et de condensation. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyl et/ou sa ramification affectent les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation qui se trouvent alors ralenties. Le caractère polaire du solvant, la quantité d'eau introduite par rapport à la concentration en alcoxyde et enfin le *pH* de la solution sont des facteurs importants.

En effet, un faible *pH* favorise l'hydrolyse si bien que les produits sont typiquement des espèces polymères linéaires (réaction limitante : condensation) ; au contraire, dans le cas d'un *pH* basique, on bascule dans un régime limité par la réaction d'hydrolyse, l'hydrolyse et la condensation se produisent donc simultanément et les produits sont des polymères fortement ramifiés [118].

Des variations dans les cinétiques de l'hydrolyse et/ou de la condensation - et tout particulièrement au début de la réaction d'hydrolyse - peuvent induire des inhomogénéités dans le produit final. Une façon d'éviter ce problème est d'hydrolyser très lentement la solution. Ainsi, il est possible d'introduire dans le système un alcool contenant une faible quantité d'eau, voire des catalyseurs acides ou basiques ou plus simplement la solution d'alcoxydes peut être exposée sous une agitation constante à l'humidité de l'air ambiant (\rightarrow *oligomérisation*).

Une autre méthode permettant d'éviter une hydrolyse intensive a été mise au point par Levene et Thomas en 1972 dans le cas des alcoxydes de silicium. Elle consiste à hydrolyser partiellement le tétraéthanoate de silicium à l'aide d'une quantité équimolaire d'eau et d'un catalyseur acide afin d'obtenir un triéthoxysilanol. Yoldas *et al.* ont utilisé une méthode similaire dans le cas d'un alcoxyde de titane avant de le faire réagir avec le tétraéthanoate de silicium de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ou

simplement noté $Si(OEt)_4$. Les deux réactions permettant d'obtenir un polymère titanosiloxane sont les suivantes [119-122]:



4.2.2 Avantages et inconvénients

Les avantages spécifiques du procédé sol-gel et de sa chimie sont multiples. Il existe un large choix de précurseurs organométalliques pour un grand nombre de métaux et, au moyen de réactions chimiques précises avec certains agents nucléophiles, il est possible de contrôler leur réactivité et leur géométrie (encombrement stérique, ...). Par ailleurs, il est possible de préparer des solutions contenant plusieurs cations métalliques qui sont ensuite utilisables compte tenu de leur viscosité et de leur mouillabilité pour le dépôt de films minces sur des substrats appropriés.

La réactivité des précurseurs, bien qu'elle ait un intérêt indéniable en autorisant la diversité de réactions vues précédemment, n'en demeure pas moins un inconvénient car il est alors requis de manipuler ces précurseurs sous une atmosphère inerte dans une boîte à gant sèche ou balayée par un gaz inerte.

On compte parmi les solvants organiques utilisés dans les synthèses sol-gel de nombreux produits toxiques. S'il est prévu une éventuelle exploitation industrielle ultérieure du procédé mis au point, il convient de garder en vue qu'une des principales limitations est alors l'utilisation de produits non toxiques ou étant déclarés comme tels par les directives réglementaires.

En outre, l'élaboration de solutions au moyen de la voie sol-gel nécessite d'avoir des connaissances en chimie organique (mécanismes réactionnels, réactions d'addition ou de substitution nucléophile, etc.) et générale (précipitation, solubilité, domaine de stabilité, etc.). Enfin, il faut noter que le procédé sol-gel aboutit parfois à des espèces oligomères (polymérisées) dont la stœchiométrie est différente de celle du matériau ciblé [108, 123].

4.3 Décomposition d'organométalliques (MOD)

4.3.1 Description

La décomposition d'organométalliques (*MOD - metalorganic decomposition*) est une méthode de synthèse qui, contrairement à la méthode sol-gel, ne fait pas spécialement intervenir de mécanismes réactionnels au sein de la solution : le mélange des précurseurs ne donne pratiquement pas lieu à des réactions de condensation et les interactions chimiques entre les molécules précurseurs sont considérées comme minimales que ce soit pendant la préparation de la solution ou pendant la phase de dépôt.

Le mélange stoechiométrique des précurseurs organométalliques se fait d'ordinaire à température ambiante, à partir de précurseurs à longues chaînes carbonées de type carboxylate $R-COO^-$: 2-ethylhexanoate où $R = C_7H_{15}$, naphtéate, ... ou β -dicétonate $R-CO-CH_2-CO-R'$ (*tautomérisation = céto-énol (Figure 14)*). Ces sels organométalliques sont peu sensibles à l'action de l'eau et particulièrement solubles dans des solvants non polaires comme le xylène. Mais les solvants choisis peuvent aussi bien être polaires (alcools, mélanges d'acides carboxyliques et d'alcools, ...) que non polaires (toluène, xylène, ...).

La solution est alors considérée comme une dispersion uniforme de molécules précurseurs. Les paramètres importants dans cette méthode sont la viscosité et la concentration en soluté de la solution obtenue en vue de pouvoir la déposer en film mince sur un substrat. Les précurseurs doivent être suffisamment solubles dans les solvants choisis pour que la solution résultante soit stable et les groupements doivent tous pouvoir être évacués sous la forme de gaz au cours du traitement thermique sans laisser de résidus carbonés risquant d'altérer les propriétés du film [124, 125].

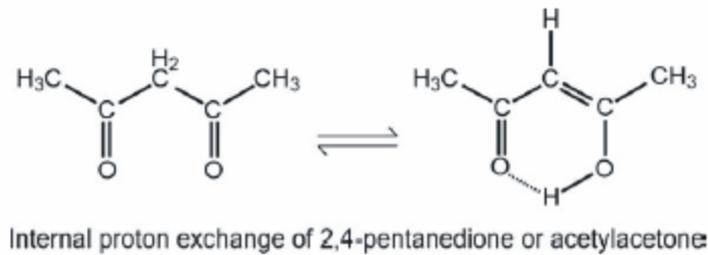


Figure 14 : Représentation schématique des deux formes céto-énoliques de l'acétylacétone.

4.3.2 Avantages et inconvénients

La méthode *MOD* a souvent été employée avec succès dans la synthèse de dépôts de *PZT* ou de phases d'*Aurivillius* ($SrBi_2Ta_2O_9$) [3, 126-129].

Il faut lui reconnaître une relative facilité de mise en œuvre mais elle présente néanmoins un certain nombre de limitations. En effet, le film contient une large fraction de groupements organiques qu'il faut éliminer par traitement thermique. Un fort retrait suit la perte de masse importante et peut causer l'apparition de fissures.

4.4 Techniques de dépôt

Une fois la solution précurseur synthétisée, il existe plusieurs méthodes pour réaliser le dépôt de film mince. Mais trois sont fréquemment utilisées : le trempage, la pulvérisation et la centrifugation.

4.4.1 Trempage (« dip coating »)

La technique du trempage ou « dip coating » et les paramètres qui en gouvernent les étapes ont été présentés en détail par Brinker et Scherer.

En quelques mots, il s'agit d'immerger un substrat dans la solution précurseur, de le retirer lentement pendant que le film mince se forme à la surface du substrat sous l'effet de l'évaporation du solvant et d'une force de drainage qui reste à l'oeuvre tant que le substrat n'est pas complètement extrait de la solution précurseur.

L'épaisseur du film formé est fonction de la viscosité de la solution, des forces de gravité, de la tension de surface au niveau du ménisque, la vitesse de trempage sans oublier la capacité du film formé à se transformer en gel.

4.4.2 Pulvérisation (spray coating)

Cette technique originale permet de déposer un film mince sur des structures non planes tels que des cellules semi-conductrices. La pulvérisation est basée sur la transformation de solution mère en aérosol à l'aide d'un atomiseur. Il va de soi que la viscosité de la solution doit être extrêmement diminuée afin de faciliter la brumisation de la solution en gouttelettes suffisamment petites.

Un gaz porteur permet alors de véhiculer ces gouttelettes jusqu'au niveau du substrat que ces dernières recouvrent soit sous l'effet de la gravité soit sous l'application d'un champ électrostatique (il faut alors que l'aérosol soit chargé électriquement avant d'entrer dans la chambre) [130].

Le principal paramètre permettant d'obtenir un dépôt uniforme du point de vue de l'épaisseur est la taille des gouttelettes aéroportées qui doivent être les plus fines possibles. L'utilisation d'une buse Venturi permet la pulvérisation de gouttelettes de 100 nm de diamètre. La réduction de la taille diminuant les forces de gravité agissant sur les gouttelettes, il convient dès lors de compléter l'action des forces gravitationnelles à l'aide d'un champ électrostatique.

4.4.3 Centrifugation (spin coating)

Dans la plupart des laboratoires, la technique de centrifugation fait appel à une centrifugeuse de type « *photoresist* » et d'un substrat nécessairement plan (*Figure 15*). Le substrat est maintenu fixe sur la tête tournante ou *tournette* à l'aide d'une aspiration appliquée en son centre. Le substrat est ensuite recouvert d'un excès de solution à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre (0,2 μm). Le substrat est alors rapidement accéléré jusqu'à une vitesse de 1000 à 8000 tours par minute. La vitesse angulaire et la durée de la centrifugation ont un effet sur l'épaisseur du film liquide qui se forme progressivement. La concentration de la solution et les paramètres cités précédemment vont déterminer l'épaisseur finale du film gélifié.

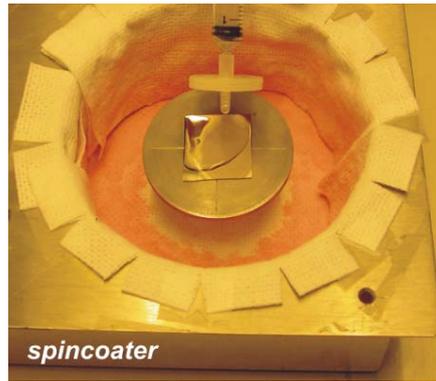


Figure 15 : Photographie d'une centrifugeuse communément appelée spincoater équipée d'un substrat sur lequel on déverse la solution à centrifuger.

4.5 Paramètres importants

4.5.1 Choix du substrat

Plusieurs critères président au choix d'un type de substrat plutôt qu'un autre. Il faut tenir compte des propriétés que l'on désire mettre en évidence dans le film. La présence d'une électrode (métallique ou oxyde) conductrice est requise pour la caractérisation électrique du film mince. Des plans cristallins orientés et des réseaux de coïncidence entre la structure du substrat et le film (faible désaccord de paramètres de maille) sont nécessaires pour promouvoir une croissance épitaxiale du film ou une certaine texturation des cristallites composant le film. La compatibilité chimique est utile pour optimiser l'adhérence du film au niveau de l'interface interne de même que des coefficients de dilatation thermique choisis (souvent comparables pour minimiser les risques de fissuration) aideront à s'affranchir des effets de contrainte dans l'architecture de la couche mince. Quelques exemples de substrats souvent utilisés dans le dépôt de films minces sont indiqués ci-après :

- Monocristaux taillés : saphir (A, C, R), $SrTiO_3$, $SrLaAlO_4$, MgO ...
- Céramique polycristalline (Al_2O_3),
- Hétérostructure $Pt/TiO_2/SiO_2$ sur monocristal de silicium taillé selon les plans (400)
- caractérisée par une forte orientation (111) des grains de platine,

- Feuille de métal (Cu),
- Verre ou quartz (α -SiO₂)

4.5.2 Concentration, viscosité, tension de surface & mouillabilité

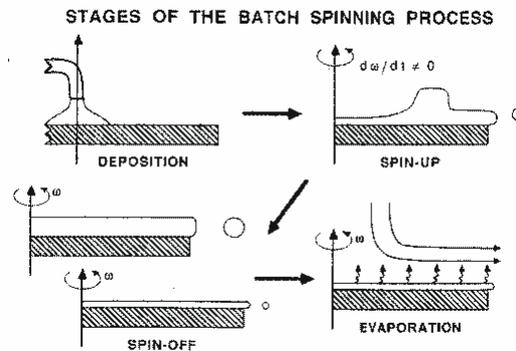


Figure 16 : Etapes du procédé de dépôt par centrifugation selon Bornside et al.

Une « chambre blanche » équipée de pièges à poussières, le port de gants, d'un masque et d'une tenue en polyamide sans fibre permettent de minimiser les interactions expérience-opérateur et de produire des films de haute qualité. Les dépôts sont réalisés en atmosphère standard car, sous ces conditions, la vapeur d'eau atmosphérique permet le début des réactions d'hydrolyse et de condensation au sein du dépôt.

Le procédé de centrifugation proposé par Bornside *et al.* (Figure 16) comporte quatre étapes successives [131]:

- Dépôt de la solution sur le substrat immobile,
- Début de la rotation (accélération non nulle),
- Rotation à vitesse constante,
- Evaporation.

Dans ces conditions, la diminution de l'épaisseur du dépôt résulte de l'élimination de l'excès de solution sous l'action de la force centrifuge, ainsi que l'évaporation du solvant. Selon cette description, un film d'épaisseur uniforme est obtenu dès le régime de rotation à vitesse constante. L'épaisseur e du dépôt

s'exprime alors en fonction de la durée de rotation ainsi que des paramètres rhéologiques de la solution, comme l'illustre la relation suivante :

$$e(t) = \frac{e_0}{\sqrt{1 + \frac{4d \cdot \omega^2 \cdot e_0^2 \cdot t}{3\eta}}}$$

où e_0 est l'épaisseur initiale du film, d la densité de la solution, ω la vitesse angulaire, η la viscosité cinématique de la solution et t la durée de rotation.

Dans son ouvrage paru en 1969, Schroeder résume les conditions qu'il faut réunir pour obtenir des films de haute qualité [132, 133]:

- Une bonne solubilité mais une faible tendance des précurseurs à la recristallisation lors de l'évaporation du solvant,
- Un angle de contact faible entre la solution et le substrat pour assurer une bonne mouillabilité et un étalement parfait de la couche,
- Des propriétés rhéologiques de la solution évoluant peu dans le temps,
- La transformation du film de gel en une couche solide homogène d'oxyde avec une bonne adhérence sur le substrat,
- Dans le cas de dépôt de couches successives, les premières couches doivent être insolubles, ou traitées thermiquement afin de les rendre inertes vis-à-vis de la couche suivante.

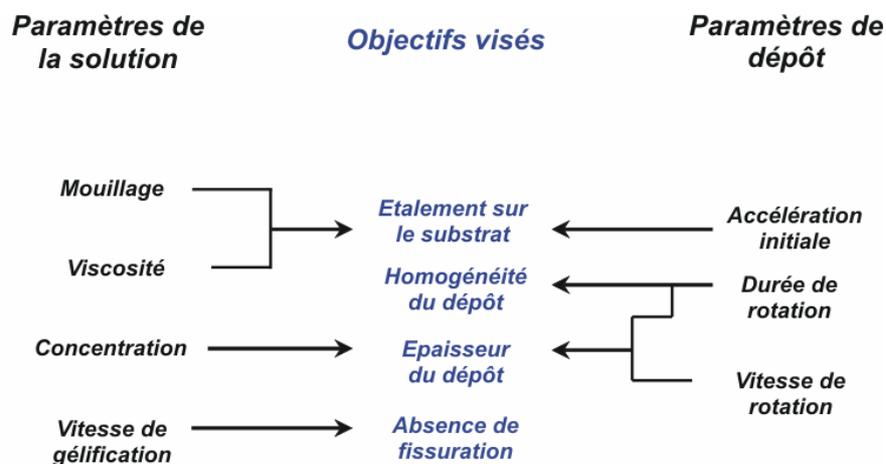


Figure 17 : Dépendances des paramètres expérimentaux liés au procédé de centrifugation [3].

Après son dépôt le film mince contient encore une plus ou moins grande quantité d'organiques en fonction de l'historique de synthèse et le type de solution. Il s'agit essentiellement de groupements organiques reliés aux espèces polymères ou de solvant prisonnier de la porosité. A ce stade, la nature du film gélifié est très semblable à celle de la solution à cela près que le réseau inorganique est interconnecté sur une plus grande distance. Le film est alors comparable par ses propriétés mécaniques à un solide viscoélastique (faible module élastique). La transition *sol* → *gel* est favorisée par l'évaporation du solvant qui, au moyen des forces de capillarité, entraîne un rapprochement et une interconnexion plus intime entre les espèces chimiques. Les recueils spécialisés retiennent deux types de gélification possibles pour les films déposés par centrifugation :

- Un film gélifié qui possède la structure d'un gel polymérique obtenu par des réactions de condensation ayant eu lieu pendant et après le dépôt. Cette transition est irréversible et le gel ne se dissout pas dans la solution initiale.
- Un film gélifié par agrégation de polymères ou d'oligomères sous l'effet de forces de Van der Waals ou de l'encombrement stérique. Ces gels physiques sont solubles dans la solution mère.

Il est possible dès lors de comprendre toute l'importance que revêt le choix d'un solvant plutôt qu'un autre. Les considérations sur la solubilité et la réactivité des précurseurs ou la stabilité de la solution ne suffisent plus : il faut tenir compte de l'aptitude du solvant à permettre la gélification au travers de sa vitesse d'évaporation et de sa tension de surface qui gouverne sa capacité à bien mouiller le substrat.

Pour la synthèse de poudre, on dénombre deux types de gels pouvant être obtenus à partir de la solution mère, les *aérogels* et les *xérogels*. Les aérogels sont produits par séchage hypercritique, le produit est poreux, de faible densité et possède une architecture très proche de celle des espèces contenues dans la solution. Les xérogels sont issus d'une évaporation conduite à pression atmosphérique et sont généralement composés d'agrégats plus denses que dans le cas d'une évaporation hypercritique.

4.6 Traitements thermiques

Les traitements thermiques successifs permettent de transformer progressivement le film gélifié en un film oxyde et cristallisé.

4.6.1 Séchage

La première étape porte généralement le nom de séchage et correspond à un traitement thermique allant approximativement de 100°C à 250°C. Au cours de cette étape, les liaisons *M-OR* et *M-OH* sont rompues et remplacées par des liaisons *M-O-M*. En parallèle avec la formation de ces liaisons, le film tend à se réorganiser et à diminuer le volume de porosité présent. Les organiques sont évacués sous la forme de gaz : vapeur de solvant organique et vapeur d'eau issue de la réaction de condensation.

La taille et le degré d'enchevêtrement des espèces oligomères de la solution précurseur et les cinétiques d'évaporation et de condensation au cours de l'étape de dépôt semblent influencer le volume de pores, leur taille et la surface spécifique développée par le film. En raison de la faible quantité de matière déposée, le séchage du film est très rapide, de l'ordre de quelques secondes.

Brinker et Scherer ont montré que la réduction de la vitesse de condensation permettait de diminuer le taux de porosité car, dans ces conditions, les espèces polymériques peuvent se réarranger sous l'effet de l'évaporation du solvant de façon à produire un empilement dense contenant un faible volume de pores.

4.6.2 Pyrolyse

La seconde étape, appelée pyrolyse, s'étend de 300°C jusqu'à la température de nucléation de la phase cristalline. Les gaz éliminés sont soit de l'eau issue de la réaction de deux précurseurs hydrolysés (déshydroxylation), soit du monoxyde ou du dioxyde de carbone gazeux (CO , CO_2) qui sont les produits de combustion et d'oxydation des fonctions organiques résistantes jusqu'à ce type de température. Il

arrive que des précurseurs appartenant aux familles des alcalins et des alcalino-terreux donnent naissance au cours de la pyrolyse à des espèces carbonatées persistantes. Ces groupements carbonates sont reliés à un cation métallique de la façon suivante $M-O-CO_2$ ($IR\ 1425\ cm^{-1}$) [134].

Parallèlement à l'élimination des composés organiques, de profonds changements se produisent à l'échelle atomique du gel et au niveau du réseau organométallique. Sous l'effet de la chaleur et de la création de liaisons $M-O-M$, les cations voient leur nombre de coordination s'accroître et se retrouvent dans des coordinations typiques des cristaux oxydes (octaèdres, tétraèdres, cuboctaèdres, ...). De plus, certains auteurs ont noté de drastiques bouleversements au niveau de l'architecture du dépôt amorphe. Dans le cas des travaux de Lakeman *et al.*, les films séchés de PZT se caractérisent par la présence d'un ordre à courte distance, tandis que sous l'effet de la pyrolyse, un ordre à moyenne distance s'installe et entraîne la présence d'hétérogénéités à l'échelle nanométrique. Par microscopie électronique en transmission, ils observèrent qu'une phase nanocristallisée de structure fluorine ou pyrochlore apparaissait dans le film de PZT traité à $400^\circ C$ avant qu'il ne soit finalement cristallisé dans sa structure pérovskite [135].

L'élimination des organiques causant un fort retrait dans la direction perpendiculaire au substrat (selon l'épaisseur), il est naturellement attendu que des fissures se propagent au sein du dépôt. Garino *et al.* ont mesuré que ce retrait pouvait causer des contraintes dans le film atteignant des valeurs de 100 MPa [136]. Le niveau de contraintes qui s'exerce dans le film au cours des étapes de séchage et de pyrolyse dépend grandement des caractéristiques viscoélastiques du film formé et par conséquent de la nature de la solution polymère et des propriétés physico-chimiques du solvant.

Le fait de pyrolyser les films sur des plaques chauffantes plutôt que dans un four classique avec un cycle thermique, incluant chauffe et pallier, ne conduit pas spécialement à la fissuration du film mince. Contre toute attente, ce type de traitement rapide utilise pleinement les aptitudes viscoélastiques du film contenant encore des organiques. Ce dernier peut en effet accommoder une certaine quantité de contraintes au sein du solide.

C'est au cours de cette phase de pyrolyse que le film est densifié. Et dans le cas précis des gels amorphes, il a été constaté que la densification en flux visqueux est plus efficace que celle obtenue par diffusion. Le principe énergétique de Frenkel se traduit par le fait que l'énergie libérée par la diminution de la surface spécifique de l'échantillon est égale à l'énergie dissipée par flux visqueux tandis que les pores rétrécissent. Selon Scherer les trois facteurs qui affectent le frittage en flux visqueux d'un gel sont les caractéristiques du solide viscoélastique, les tensions de surface et la taille des particules ou des pores [137]. Les gels sont caractérisés par une très grande surface spécifique. Le degré de condensation au travers de la concentration en groupements alcoxydes ou hydroxyles a une grande influence sur la viscosité du gel mais aussi sur sa surface spécifique puisqu'il en résulte souvent l'apparition de nombreux micropores.

4.6.3 Cristallisation

Les mécanismes de densification ne sont pas limités aux seuls mouvements de matière dans le cas d'un réseau amorphe. Dans un moindre degré, la densification peut aussi avoir lieu au sein du xérogel cristallisé, de manière compétitive, par diffusion le long de la surface, aux joints de grains, à travers les grains ou par phase vapeur. Mais dans le cas d'objets aussi fins que les xérogels et dans la gamme de température envisagée ($T < 800^{\circ}\text{C}$), seuls les mécanismes de densification par diffusion de surface ou aux joints de grains sont rencontrés. Parallèlement à la densification, on assiste aussi à une croissance granulaire activée en raison de la petite taille des particules cristallisées et de leur faible rapport surface sur volume. Cette croissance granulaire est généralement néfaste à la densification car elle augmente les distances de diffusion que la matière doit parcourir et conduit au piégeage de la porosité.

La diffusion de surface conduit à la densification par migration des lacunes du cœur du matériau jusqu'à l'extérieur des objets (épaisseur du film) alors que la diffusion aux joints de grains est caractérisée par un transport de matière sur des distances plus courtes comparables à la taille d'un grain. Néanmoins, il est souvent préférable de densifier l'objet avant que ne débute la cristallisation. La plupart des facteurs tels que l'atmosphère, la viscosité du solide, la teneur en liaisons hydroxyles

affectent de la même manière la densification et la cristallisation [138]. Seules les forces motrices conduisant à la densification et à la cristallisation sont différentes et peuvent être influencées afin d'obtenir un effet sensible sur la densité de l'objet final.

Il est parfois possible d'utiliser des rampes de chauffage suffisamment élevées pour éviter la nucléation car les *nuclei* sont autant d'inclusions qui altèrent les propriétés du nouveau solide (comparable à un composite) vis-à-vis de la densification [139]. Dans le cas de film d'oxyde de titane, Keddie *et al.* ont observé directement que la densification était stoppée lorsque la fraction volumique de cristal atteignait le seuil de percolation liant les particules dans le film [140, 141]. Il a été confirmé que la vitesse de chauffe favorisait la densification et tout particulièrement dans le cas d'un traitement rapide (*RTA*) avec des rampes d'environ $130^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le substrat au travers des effets d'interface, la chimie en solution (sol-gel) ainsi que la cristallographie des matériaux étudiés (degré de symétrie, nature des liaisons, ...) peuvent jouer un rôle important dans l'obtention d'une microstructure et d'une orientation particulière. Il a souvent été observé que la microstructure des films minces ferroélectriques et le degré d'orientation étaient fortement influencés par la structure des précurseurs chimiques, qui sont eux-mêmes le produit des réactions ayant lieu au cours de la préparation de la solution [142, 143].

Selon l'application finale du film visée, certaines microstructures ou orientations sont requises. En outre, aucune phase intermédiaire (fluorure, pyrochlore, carbonate,...) ne doit être stabilisée dans le film « perovskite » car sa présence peut grandement altérer les performances attendues.

Après avoir subi les étapes de séchage et de pyrolyse, le film est le plus souvent amorphe, et la cristallisation intervient au moyen d'un mécanisme de nucléation et croissance. La description de ce mécanisme est la même que dans le cas de la cristallisation des verres traditionnels et les caractéristiques propres à la nucléation et à la croissance granulaire définissent la microstructure résultante.

Dans la littérature très abondante sur le sujet des dépôts obtenus par la voie sol-gel, il est possible de trouver des auteurs qui sautent l'étape de pyrolyse et recuisent leur film immédiatement après le séchage en le traitant à une température suffisamment haute pour conduire à la cristallisation de la phase oxyde (souvent

perovskite). La vitesse de chauffe et la température choisie influent alors sur les mécanismes de densification et sur la microstructure du film cristallisé. En traitant le film avec des rampes de chauffage de l'ordre de $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, les réactions ayant lieu au cours du séchage et de la pyrolyse sont particulièrement thermo-activées et la cristallisation précède ces réactions dans un laps de temps aussi court que quelques secondes [144].

D'un point de vue thermodynamique, il a été démontré que les forces motrices à l'œuvre lors de la cristallisation d'un film amorphe jouent un rôle important dans le type de nucléation envisagé et par conséquent sur le type de microstructure obtenue [113, 145-147].

Sur le diagramme suivant (*Figure 18*) proposé par Roy, en 1969, la différence entre l'énergie libre d'un film amorphe et celle d'un film cristallisé est représentée en fonction de la température. A cette différence d'énergie, on peut faire correspondre une force motrice ΔG_v qui affecte autant la cinétique que la barrière de nucléation aux interfaces internes et externes ainsi que dans le cœur du film. L'énergie accumulée au cours du traitement thermique subi par l'échantillon détermine à quel endroit la nucléation peut avoir lieu en fonction de la valeur de ces différentes barrières énergétiques.

Cette force motrice est une fonction de la différence de l'énergie libre de Gibbs de deux états de la matière et de la température (volume molaire supposé constant). L'énergie libre du film amorphe est plus importante que celle de la solution initiale à cause de la présence de groupements hydroxyles, des effets de surface et du volume lié à la porosité.

D'après R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969) 344.

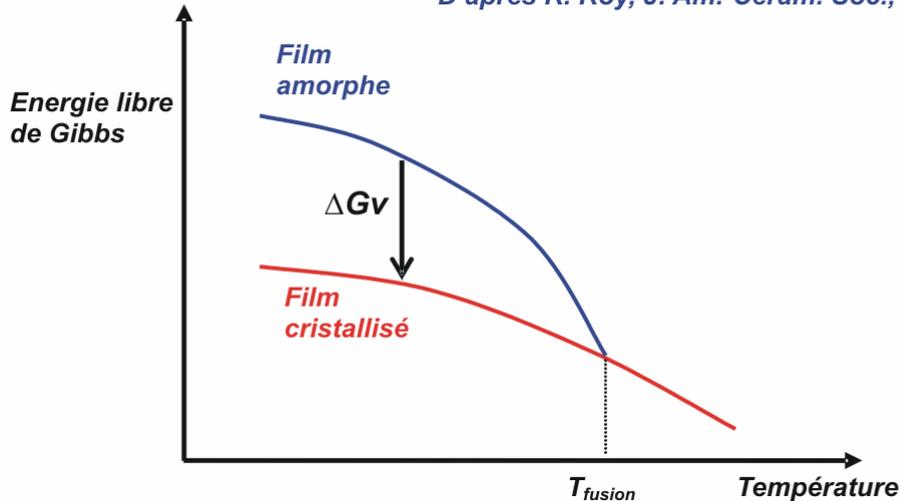


Figure 18 : Diagramme idéal de l'évolution de l'énergie libre pour un film amorphe et le même film cristallisé.

Les équations suivantes définissent les barrières énergétiques de la nucléation homogène et hétérogène selon la théorie de nucléation et de croissance des verres [101]:

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = \frac{16\pi \cdot \gamma_{nf}^3}{3(\Delta Gv)^2}$$

$$\Delta G^*_{\text{hétéro}} = \frac{16\pi \cdot \gamma_{nf}^3}{3(\Delta Gv)^2} \cdot f(\theta)$$

où γ_{nf} est l'énergie interfaciale entre un *nucleus* et la matrice environnante, ΔGv la force motrice de la cristallisation ou la différence d'énergie libre entre le film amorphe et le film cristallisé par unité de volume et $f(\theta)$ est une fonction reliée à l'angle de contact entre le film et le substrat θ (Figure 19) selon l'équation suivante déterminée à partir de la formule de Young :

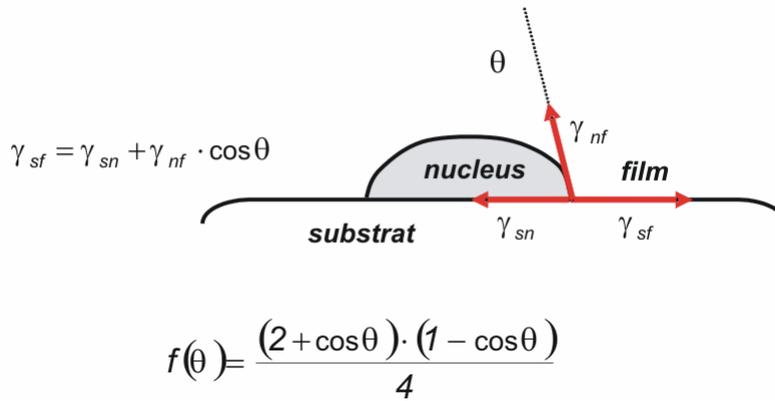


Figure 19 : Représentation d'un nucleus à la surface du substrat et fonction $f(\theta)$ caractérisant le contact entre le film et le substrat.

La différence de barrière énergétique entre la nucléation aux interfaces (interne et externe) et la nucléation au cœur du film est alors définie en terme d'énergie de surface, de force motrice et de l'angle de contact.

Dans le cas d'un film de *PZT (20/80)*, Voigt *et al.* notèrent une valeur d'angle de contact voisin de 90° [148]. La valeur de $f(\theta)$ vaut alors à 0,5. Cette valeur est fournie dans le cas d'une interface interne entre l'électrode de platine et un film oxyde qui possède un bon accord au niveau des paramètres de maille. Si l'angle θ vaut 180° , $f(\theta) = 1$ et la nucléation est exclusivement homogène car l'énergie interfaciale entre le nucléus et le substrat ne permet pas d'obtenir une bonne adhérence. Si l'angle θ vaut 0° , la fonction $f(\theta)$ tend vers 0 et le front de cristallisation progresse couche par couche de l'interface vers le cœur.

Schwartz *et al.* proposent un modèle thermodynamique qui vise à justifier l'obtention d'une microstructure spécifique à partir de considérations sur la structure des espèces oligomères. La température de pyrolyse d'un gel est liée à la structure des espèces oligomères qui le composent. La modification de la température de pyrolyse du gel affecte directement la température de nucléation de la phase cristalline, la force motrice liée à la nucléation et par conséquent, le type de nucléation qui définit la microstructure du film.

Pour réussir à considérer toute l'importance thermodynamique de la force motrice, il convient de connaître pour l'objet étudié, sa température de cristallisation, les énergies libres associées aux états amorphe et cristallin ainsi que les différentes

étapes de la cristallisation. Les études effectuées récemment tentent de comprendre l'effet des paramètres cités précédemment dans le cas de systèmes étant principalement gouvernés soit par une nucléation homogène (cas de $BaTiO_3$ sur une électrode de platine) soit par une nucléation hétérogène (cas de PZT sur une électrode de platine) et de modéliser les microstructures obtenus pour ces deux types de nucléation.

La relation suivante permet d'exprimer la fréquence de nucléation d'un matériau amorphe en fonction de I_0 la probabilité qu'un *nucleus* puisse croître, k la constante de Boltzmann et ΔG^* la barrière de nucléation :

$$I = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)}$$

Ayant exprimé la force motrice des modes de nucléation et connaissant l'expression mathématique de la probabilité de rencontrer un certain nombre de *nuclei* à une température donnée, il est possible d'en déduire que :

- si la force motrice augmente, les barrières ΔG^*_{homo} et $\Delta G^*_{hétéro}$ diminuent d'autant et pour une température donnée, les deux modes de nucléation (homogènes et hétérogènes) sont compétitifs. Ces conditions expérimentales conduisent alors à des microstructures définies par la nucléation et la croissance granulaire de plusieurs types de nucléation.
- L'augmentation de la température de pyrolyse des espèces oligomères à l'aide de molécules organiques fortement liées réduit la force motrice de cristallisation, les barrières énergétiques de nucléation sont augmentées. Le terme de proportionnalité $f(\theta)$ devient déterminant et favorise la nucléation aux interfaces.
- La température de cristallisation est très importante car lorsque l'on procède à un traitement thermique rapide avec une rampe de chauffage importante (*RTA*), les mécanismes de densification et de cristallisation sont décalés vers de plus hautes températures. La nucléation intervient donc à des températures supérieures à celles

observées dans le cas de traitements thermiques conventionnels. La force motrice de cristallisation s'en trouve diminuée et le terme $f(\theta)$ favorise la nucléation hétérogène énergétiquement moins gourmande.

Les conclusions qu'il est possible d'extraire à partir de ce modèle permettent de justifier un certain nombre d'observations mais ce dernier est limité car il postule que la composition chimique des phases amorphe et cristalline et leur volume molaire sont identiques. Il ne prend en compte ni l'apparition de phases cristallines intermédiaires ni l'influence de la chimie des précurseurs sur les différentes énergies interfaciales. Il offre néanmoins la possibilité de justifier certaines tendances lorsque les barrières énergétiques et les températures de pyrolyse et de nucléation sont suffisamment séparées et distinguables.

Partie II : Films minces de $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBT15) & $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT15)

Les phases d'Aurivillius ont montré leur résistance singulière au phénomène de fatigue brièvement esquissé dans la partie précédente. Un certain nombre d'auteurs ont associé cette caractéristique à la structure particulière de cet oxyde complexe. Ces phases, qui découlent de la structure perovskite, intègrent dans leur architecture des plans denses d'oxyde de bismuth supposés diminuer la détérioration de la polarisation rémanente après un certain nombre de cycle d'utilisation.

L'étude présentée s'articule autour de la synthèse de ces oxydes par décomposition d'organométalliques et de la cristallisation séquentielle mise en évidence par diffraction des rayons X au sein d'échantillons pulvérulents ou de films minces. Finalement, certains paramètres clés permettant de concourir à l'obtention d'un certain degré de texturation seront explicités.

1 Synthèse des solutions par MOD

La structure particulière des phases d'Aurivillius accueille deux types cations (*A* ou *B*) en fonction du site cationique caractérisé par un environnement anionique particulier. Les précurseurs organométalliques employés sont donc présentés en fonction du type de sites qu'occupent les cations de l'oxyde. La synthèse des solutions précurseurs des deux phases *SBT15* et *BBT15* est détaillée dans cette section et conduit à l'obtention de solutions stables et de couleur jaune clair.

1.1 Précurseurs métalliques

Deux familles de précurseurs métalliques ont été utilisées en fonction du type de sites (cuboctaédrique ou octaédrique) occupés par les cations du sous-réseau pérovskite, les feuillets fluorine étant en théorie exclusivement composés d'oxyde de bismuth (Bi_2O_2)²⁺.

1.1.1 Cation A

Dans le cas du site cuboctaédrique, on se trouve en présence de deux cations différents soit le strontium (ou le baryum) Sr^{2+} (ou Ba^{2+}), soit le bismuth Bi^{3+} . Plusieurs sels peuvent être employés comme source de ces cations comme par exemple les 2-éthylhexanoates, citrates, tartrates ou β -dicétonates métalliques. Les 2-éthylhexanoates de strontium/baryum $Sr(2EH)_2/Ba(2EH)_2$ et de bismuth $Bi(2EH)_3$ ont été retenus par analogie avec les travaux déjà réalisés au laboratoire dans le cadre des thèses portant sur la réalisation de films minces de phases d'Aurivillius de formules $Bi_4Ti_3O_{12}$, $SrBi_2(Nb_xTa_{1-x})_2O_9$ ou $SrBi_4Ti_4O_{15}$ [3, 4, 149].

Ces sels précurseurs de formule chimique $M^{n+}(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)^{n-}$ sont solubles dans l'acide 2-éthylhexanoïque. Ils peuvent contenir jusqu'à 60% en masse de métal, ont une bonne solubilité dans un grand nombre de solvants et une température de décomposition thermique relativement basse (300-500°C) [133].

Précurseur	Formule	Caractéristiques	Masse molaire	Pureté	Prix
2-éthylhexanoate de strontium	$Sr(OOCC_7H_{15})_2$	Liquide transparent *	374,04 g.mol ⁻¹	40%	240 €/100g
2-éthylhexanoate de baryum	$Ba(OOCC_7H_{15})_2$	Solide blanc	423,76 g.mol ⁻¹	98%	39,5 €/5g
2-éthylhexanoate de bismuth	$Bi(OOCC_7H_{15})_3$	Liquide brun visqueux	681,61 g.mol ⁻¹	99,9%	218 €/100g

*dilué dans l'acide 2-éthylhexanoïque (40% massique)

1.1.2 Cation B

Les blocs pérovskites sont constitués d'octaèdres oxygénés de titane et nous avons choisi l'isopropanoate ou isopropoxyde de titane (IV) comme source de titane. Ce dernier est stabilisé dans l'alcool parent isopropanol ou propan-2-ol de formule chimique C_3H_7OH noté *iPrOH*.

Précurseur	Formule	Caractéristiques	Masse molaire	Pureté	Prix
Isopropoxyde de titane $Ti(O-i-Pr)_4$	$Ti(OC_3H_7)_4$	Liquide sensible à l'humidité	$172,04 \text{ g.mol}^{-1}$	99,99%	321 €/100g

1.2 Solvants

Les meilleurs solvants utilisés dans la synthèse de solution faisant intervenir un alcoxyde et un sel sont les alcools, les alcanes aromatiques, les cétones, les esters et les alcanamides. Un solvant unique ou indifféremment un mélange de solvants peuvent être utilisés pour ajuster la solubilité et la viscosité de la solution en vue d'obtenir des films de bonne qualité. Pour la fabrication de films minces, il convient que le solvant choisi ait une température d'ébullition supérieure à 100°C , comprise entre 100°C et 250°C .

Nous avons utilisé ici un mélange de deux solvants :

- l'acide 2-éthylhexanoïque noté *A2EH* pour dissoudre les précurseurs de 2-éthylhexanoates de strontium/baryum et de bismuth.
- l'isopropanol *iPrOH* pour diluer l'isopropoxyde de titane afin d'éviter un risque de précipitation au moment d'ajouter la solution acide contenant les cations de type A.

Il est à noter qu'en tant qu'acide carboxylique, l'acide 2-éthylhexanoïque stabilise et modifie la réactivité de l'alcoxyde de titane car c'est un ligand bidentate mais réagit aussi avec l'isopropanol pour donner de l'eau de réaction *in situ* par réaction d'estérification [150].

L'acide 2-éthylhexanoïque $C_7H_{15}COOH$ a une densité de 0,90 et son point d'ébullition s'élève à 227°C . Il est transparent, incolore et possède une odeur

caractéristique. Son prix est de 14,90 €/500mL dans le cas d'une pureté de 99%. L'isopropanol anhydre est un alcool irritant mais non tératogène, il possède une densité de 0,785 et un point d'ébullition de 82,5°C.

1.3 Synthèse

On dissout d'abord les 2-éthylhexanoates de baryum (respectivement strontium) et de bismuth dans 5 mL d'acide 2-éthylhexanoïque (respectivement 1 mL dans le cas de la solution précurseur de *SBT15*) avec agitation et chauffage pendant une heure à 70°C afin de bien homogénéiser la solution. Dans une autre flasque, l'isopropoxide de titane est dilué dans un volume d'isopropanol à hauteur de 0,32 mol.L⁻¹. Les deux mélanges sont alors regroupés selon le rapport stœchiométrique de la formule du composé et agités pendant 1 heure à température ambiante. L'organigramme (*Figure 20*) se propose de résumer schématiquement la synthèse.

La solution produite est jaune foncé et se conserve plusieurs mois sans qu'aucune gélification ou précipitation ne soit observée. Cette solution mère fournira par chauffage un xérogel et sera déposée en film mince par centrifugation sur des substrats polycristallins d'alumine et monocristallins de silicium platiné.

Le xérogel est séché dans un becher sur une plaque chauffante pendant 12 heures à 230°C. Au cours du chauffage, on assiste d'abord à l'ébullition des solvants puis le sol se concentre, brunit et se transforme en xérogel. On obtient une poudre grise qui, après un broyage fin dans un mortier en agate, sera conservée dans un dessiccateur contenant du silicagel.

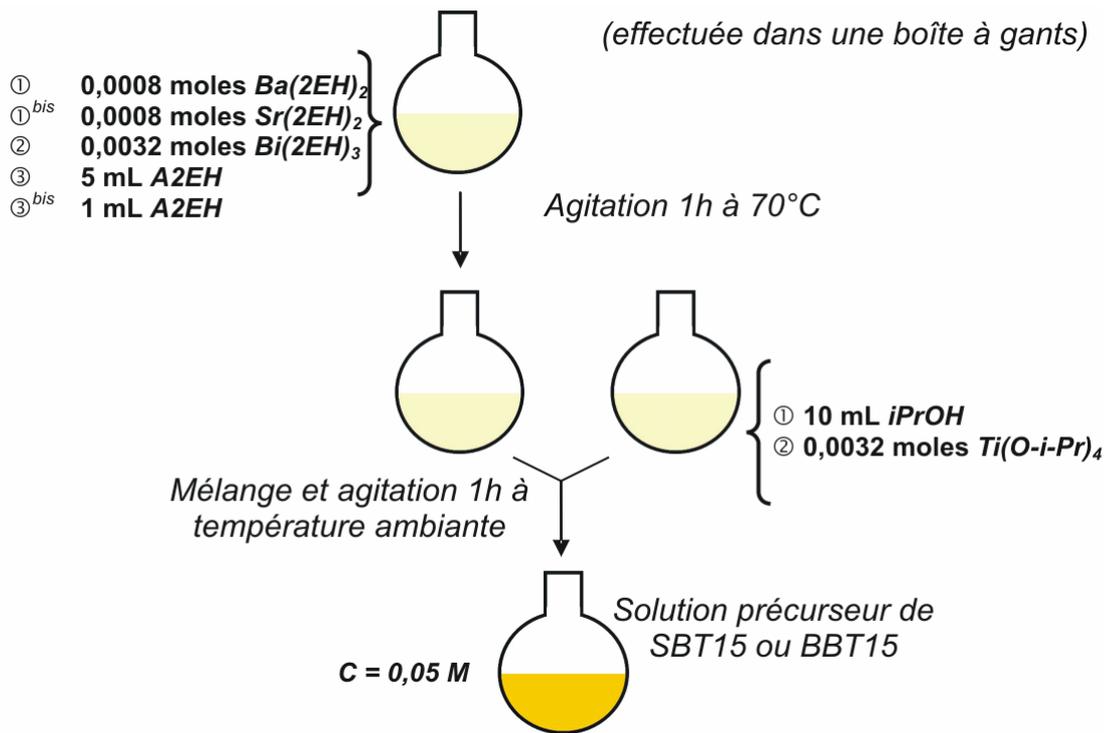


Figure 20 : Organigramme de synthèse des solutions de BBT15 et respectivement SBT15.

2 Etudes des xérogels de SBT15/BBT15

L'étude des xérogels amorphes produits par le séchage des solutions a été menée au moyen d'analyses thermiques couplées et de diffractions des rayons X sur poudre. Les résultats sont ensuite rassemblés et discutés en vue de bâtir un modèle réactionnel capable d'expliquer les tendances observées.

2.1 Analyses thermiques (ATD & TG)

2.1.1 Principe

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de visualiser les phénomènes qui se produisent dans la matière sous l'effet d'un accroissement linéaire de la température. Le montage expérimental est constitué de deux creusets en platine ou en alumine : l'un contient la poudre ou le

matériau massif à analyser, l'autre reste vide et sert ainsi de référence par rapport aux événements thermiques affectant le creuset. Un four permet de chauffer la cellule de mesure jusqu'à 1400°C et un thermocouple relève avec précision la température au niveau de chacun des creusets. L'équipement utilisé ici est le Netzsch STA 409C.

Propriété mesurée	Technique
Masse (Δm)	ATG
Chaleur (ΔH)	ATD et DSC
Gaz émis	EGA (SM/FTIR/CPG)

ATG : analyse thermogravimétrique
 ATD : analyse thermique différentielle
 DSC : calorimétrie différentielle à balayage
 EGA : effluent gas analysis
 SM : spectrométrie de masse,
 FTIR : spectrométrie IR à transformée de fourier,
 CPG : chromatographie en phase gazeuse.

Le principe de cette analyse est basé sur le suivi de la différence de température entre l'échantillon et le témoin lors d'une chauffe et/ou d'un refroidissement linéaire. Les différences de température enregistrées sont le résultat de réactions endothermiques et exothermiques ayant lieu dans l'échantillon. Ce genre d'analyse (*Figure 21*) est particulièrement indiqué pour étudier les transitions de phase, les cinétiques de réaction, estimer les enthalpies de réaction et étudier les changements d'état comme la fusion ou l'évaporation et les modifications structurales intervenant dans un solide.

Couplée à une thermo-balance et/ou à un spectrophotomètre ou un spectromètre de masse atomique, elle autorise une étude relativement complète des phénomènes de cristallisation et de transformations intervenant au sein des xérogels ; la thermogravimétrie (TG) permet d'observer les pertes de masses et de les relier à des événements exo- ou endothermiques et l'analyse de gaz émis (EGA) de renseigner sur les réactions à l'œuvre dans l'échantillon.

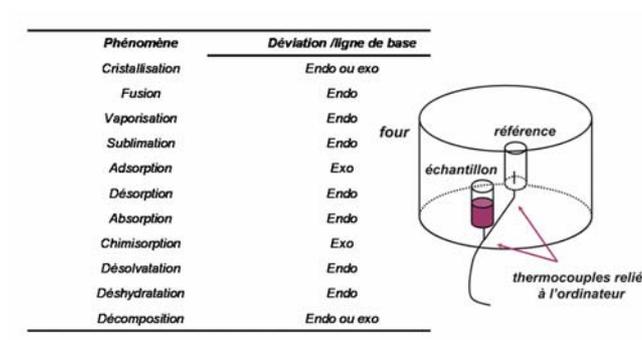


Figure 21 : Schéma d'une cellule de four ATD et récapitulatifs des phénomènes énergétiques analysables.

2.1.2 Observations

Les xérogels des deux composés étudiés, *SBT15* et *BBT15*, ont été analysés de l'ambiante à 900°C dans un débit d'air reconstitué. Les caractéristiques de la décomposition thermique d'un xérogel sont connues pour être dépendantes de l'atmosphère d'analyse, de la vitesse de chauffage et de la taille de l'échantillon [151]. Ici la quantité de matière analysée est d'environ 40 mg et la vitesse de chauffe est de 10°C.min⁻¹.

Pour le xérogel de *SBT15* (Figure 22), on relève sur la courbe *ATD* la présence d'un pic endothermique vers 85°C et de plusieurs phénomènes exothermiques à 338°C, 412°C, 485°C et 590°C.

Associé à une perte de masse de $\Delta m_1 = 0,8\%$, l'évènement endothermique traduit l'évaporation de l'eau adsorbée à la surface ou du solvant (isopropanol) piégé dans l'infrastructure du xérogel (capillaires).

Parallèlement aux deux premiers pics intenses, on relève une perte de masse totale de $\Delta m_2 = 34,7\%$. Ces phénomènes exothermiques sont associés à l'élimination des ligands organiques ou encore à l'évaporation de l'acide 2-éthylhexanoïque.

La température exacte de décomposition des produits organiques dépend de la nature des liaisons détruites, de la structure chimique des groupes concernés, du degré d'enchevêtrement des chaînes organiques, et bien sûr de l'atmosphère dans laquelle l'expérience est menée, ce qui implique plusieurs départs distincts susceptibles d'être associés à la décomposition des ligands organiques [152, 153].

Une dernière perte de masse $\Delta m_3 = 2\%$ est observée entre 550°C et 600°C. A cette température, il pourrait s'agir d'un départ de carbone résiduel sous la forme de CO₂ ou CO. Le pic exothermique repéré à 485°C n'étant associé à aucune perte de masse, il est permis de supposer que des réorganisations structurales dans le réseau inorganique du xérogel amorphe en soient la cause. Et enfin, le dernier évènement exothermique relativement large centré sur 590°C apparaît à la fin de la perte de masse de Δm_3 .

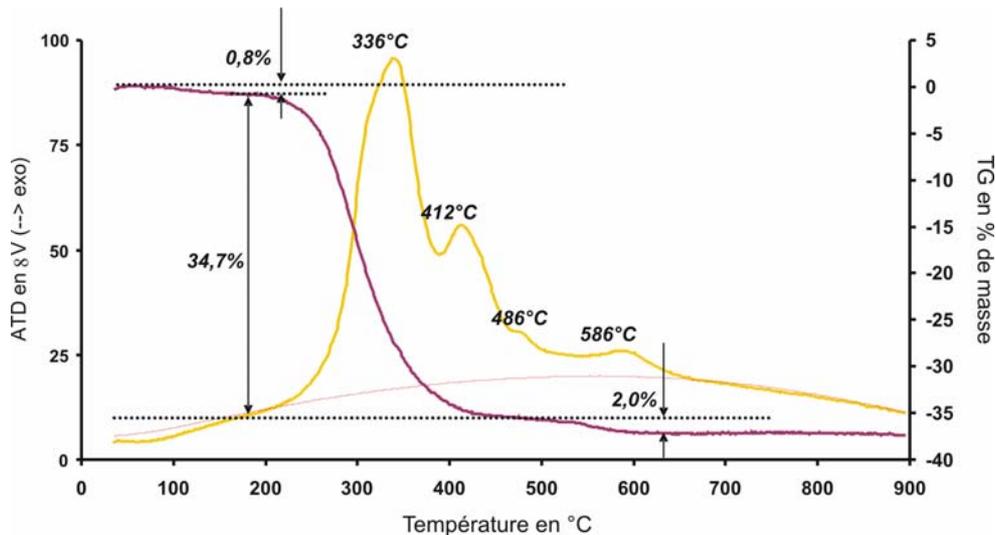


Figure 22 : Analyses thermiques ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}/\text{air}$) ATD et TG d'un xérogel de SBT15 séché 12h à 230°C .

L'analyse de la poudre en début et en fin d'expérience réalisée par diffraction des rayons X (au moyen d'un film photosensible et d'une chambre à Guinier) montre que l'échantillon pulvérulent est initialement amorphe et cristallise au cours de l'expérience. Les raies de diffraction observées sont conformes à celles de $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ d'après la fiche JCPDS n° 43-0973.

Pour le xérogel de BBT15 , le comportement enregistré est du même type. Un séchage plus long de 100 heures à 230°C suivi d'une pré-calcination d'une heure à 400°C sous air a néanmoins été entrepris dans le but de s'affranchir des phénomènes liés à l'évaporation des solvants et à l'élimination des ligands organiques. La courbe d'analyse thermique (Figure 23) met ainsi en évidence deux températures particulières vers 470°C et 520°C .

Les conditions atmosphériques sont parfois réductrices dans les creusets à cause des gaz issus de la décomposition des groupements organiques et ce, malgré le balayage d'air constant au fur et à mesure de l'acquisition. Un pic exothermique à 470°C associé à un gain de masse $\Delta m_1 = 0,5\%$ peut être attribuable soit à un phénomène d'absorption d'oxygène par des résidus carbonés prisonniers du xérogel, soit à une réoxydation du bismuth ou encore à un phénomène de carbonatation.

On assiste ensuite à une perte de masse progressive $\Delta m_2 = 4,4\%$ entre 500°C et 700°C , dont le début coïncide avec un pic exothermique à 520°C .

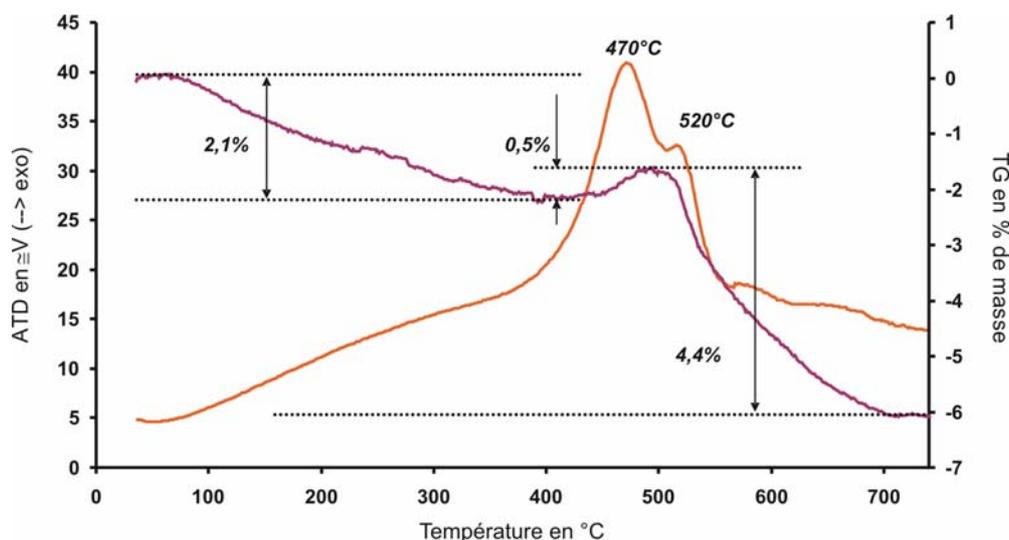


Figure 23 : Analyses thermiques ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}/\text{air}$) ATD et TG d'un xérogel de BBT15 séché 100h à 230°C puis 1h à 400°C .

Les solvants sont éliminés et les ligands organiques sont oxydés pour une température $T < 450^{\circ}\text{C}$. Il a été relevé la présence d'un événement exothermique sans perte de masse avant 500°C sur les courbes d'analyses thermiques. Par ailleurs, les phases d'Aurivillius cristallisent entre 500°C et 600°C . Une prise de masse est relevée pour les deux systèmes lorsque ces derniers sont partiellement pyrolysés préalablement à l'expérience ; la prise de masse a lieu à 400°C pour *SBT15* et 470°C pour le système *BBT15*.

2.2 Suivi de cristallisation par diffraction des rayons X

2.2.1 Appareillage et conditions opératoires

L'appareil utilisé est un diffractomètre *SIEMENS D5000* de géométrie Bragg Brentano (θ - θ) équipé d'une source de rayons X ($K\alpha_{1,2}$ du cuivre), d'une chambre à température variable (20 - 1500°C) *Anton Paar HTK10* et d'un détecteur linéaire à localisation permettant une acquisition simultanée sur 14° . La vitesse de chauffe est de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et chaque diagramme est enregistré au bout d'un palier isotherme de 20 minutes. Les diagrammes sont enregistrés sur la plage angulaire 10 - 70° , avec l'équivalent d'un pas de mesure de $0,020^{\circ}$ et une durée d'acquisition de 24 s par pas. La poudre est

placée sur un porte-échantillon en platine non mobile. La source de rayons X et le détecteur sont animés d'une rotation motorisée θ par rapport au plan du porte-échantillon.

2.2.2 Expériences

Dans le cas de *SBT15* (Figure 24), les diagrammes de diffraction enregistrés entre 25°C et 800°C mettent en évidence l'apparition d'une phase cristalline à relativement basse température ($T < 500^\circ\text{C}$). Les raies de diffraction sont centrées sur les positions (2θ) suivantes : 14,8°, 29,7°, 34,5°, 38°, 49,7° et 62°. Elles sont de faible intensité et ont une largeur à mi-hauteur importante, ce qui traduit une taille de cristallites extrêmement faible, de l'ordre de quelques nanomètres [4].

La littérature fait souvent état de l'apparition de phases intermédiaires nano-cristallisées. Certains auteurs justifient cette cristallisation en expliquant qu'il s'agit d'un moyen de dissiper l'excès d'énergie apporté par le traitement thermique au sein du réseau inorganique. D'autres soutiennent que ces phases intermédiaires de structure typiquement fluorine ou pyrochlore sont certes des phases désordonnées et métastables, mais des oxydes précurseurs de la phase pérovskite dont le degré de symétrie est plus important et dont la structure plus complexe.

Sans présumer du caractère précurseur, métastable ou intermédiaire de cette phase, il est important de constater sa présence et son état nano-cristallisé. Les pics de diffraction observés correspondent dans notre cas aux familles de plans réticulaires (111), (222), (400), (331), (440) et (444) d'une phase de symétrie cubique et de groupe d'espace $Fd-3m$ isotype de la phase de structure pyrochlore $Bi_2Ti_2O_7$ ($a = 20,6800 \text{ \AA}$) [154] ou $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ ($a = 10,3523 \text{ \AA}$) [155].

Entre 550 et 600°C, le pic le plus intense (222) de la phase de structure pyrochlore, relevé vers 29,7°, s'élargit et se décale vers 30°. Cet élargissement indique le début de cristallisation de la phase d'Aurivillius dont le pic le plus intense d'indice de Miller (119) se situe vers 30,2°. Les deux phases cristallines coexistent.

Dés 600°C, on constate l'émergence de pics supplémentaires de la phase *SBT15* attribués aux plans (0010) à 21,3°, (111) à 23,2°, (220) à 47,3° et (319) à 57°

puis parallèlement à l'apparition de ces pics, on observe la diminution de l'intensité diffractée par la phase de structure pyrochlore.

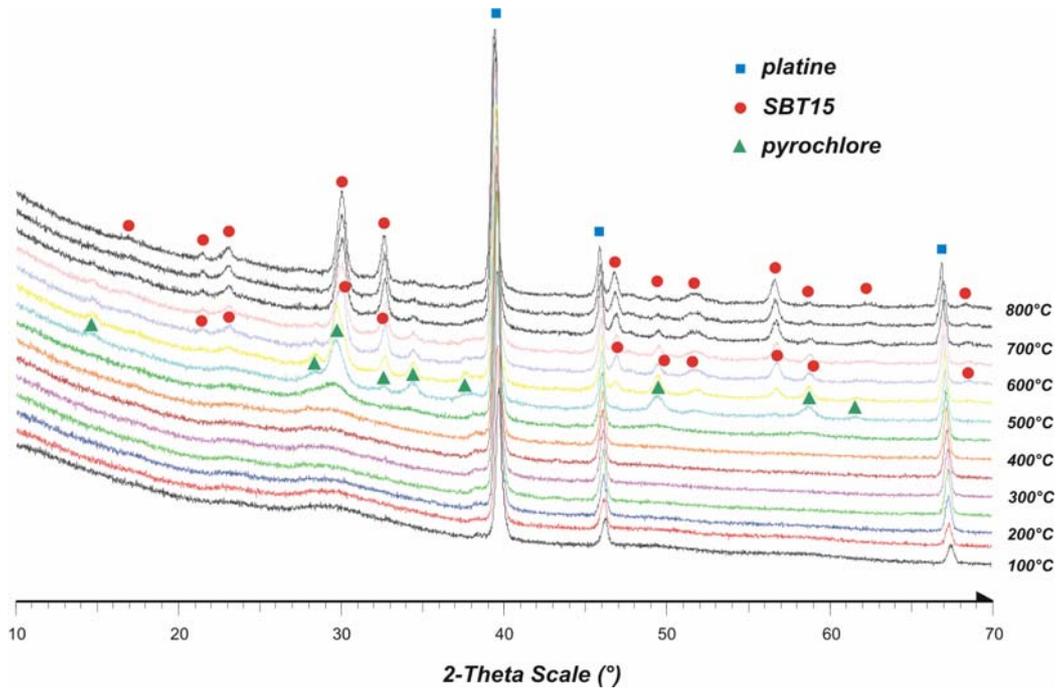


Figure 24 : Thermodiffraction in situ d'un xérogel de SBT15 séché 12 heures à 230°C.

A partir de 700°C, il n'est plus possible de discerner les pics de diffraction de la phase intermédiaire. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la phase d'Aurivillius diminue alors que l'intensité diffractée augmente. Au vu de la distribution en intensité des pics de diffraction, l'échantillon à 800°C est composé de grains de SBT15 polycristallins et aléatoirement orientés.

Dans le cas de BBT15 (Figure 25), le processus de cristallisation du xérogel de BBT15 est similaire à celui décrit plus haut pour le composé SBT15. Une phase isotype de $Bi_2Ti_2O_7$ cristallise dès 500°C et tend à disparaître alors que BBT15 commence à cristalliser vers 600°C. La phase d'Aurivillius $BaBi_4Ti_4O_{15}$ semble pure et avoir fini de cristalliser à 800°C.

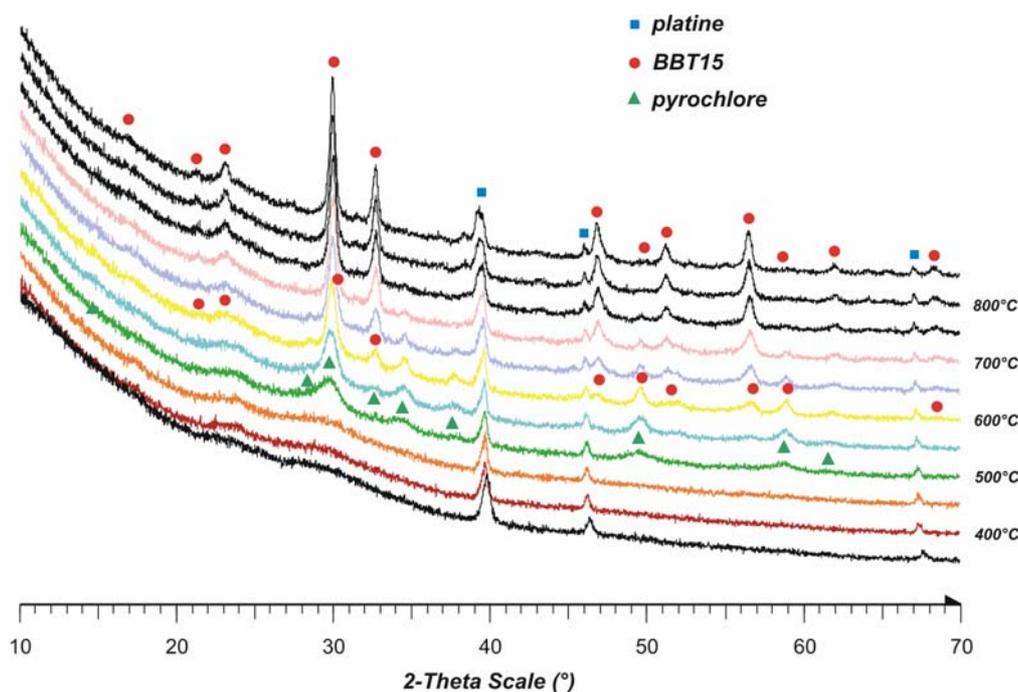


Figure 25 : Thermodiffraction in situ d'un xérogel de BBT15 séché 12 heures à 230°C.

Ces expériences nous ont permis de vérifier que les précurseurs organométalliques ne recristallisent pas à basse température alors que les xérogels sont produits par séchage et évaporation des solvants. Les diagrammes de diffraction des rayons X nous invitent néanmoins à constater la cristallisation d'une phase de structure pyrochlore dans la gamme de température (450°C-500°C) qui précède l'apparition de la phase d'Aurivillius dont la nucléation débute entre 550°C et 600°C. Les deux phases cristallines coexistent un temps, puis la phase de structure pyrochlore se déstabilise et la phase d'Aurivillius est pleinement cristallisée vers 800°C.

2.3 Discussion

2.3.1 Résumé et comparaison

Il est intéressant de coupler les analyses thermiques *ATD* et *DRX* afin d'établir un certain nombre de corrélations même si les rampes de chauffage et les stations

isothermes de la thermodiffraction entraînent nécessairement des décalages de température.

Aucun évènement ne vient perturber le réseau inorganique pendant l'élimination massive des organiques jusqu'à environ 450°C (fin de l'étape de pyrolyse). A compter de ce moment, on observe une très faible prise de masse de 0,5% dans le cas où l'échantillon est préalablement pyrolysé (ex : *BBT15* *Figure 23*).

Nous pouvons assigner le pic exothermique centré sur 470°C à la cristallisation d'une phase intermédiaire de structure pyrochlore, puis le pic exothermique centré sur 520°C à une réaction de décomposition (décarbonatation). Les cristallites de la phase intermédiaire ne mesurent que quelques nanomètres, se déstabilisent dès la nucléation de la phase d'Aurivillius vers 550°C-600°C (ex : 590°C pour *SBT15*) et finalement disparaissent vers 700°C alors que les grains de phases d'Aurivillius achèvent leur croissance granulaire.

Les diagrammes de diffraction de rayons X à température croissante ne mettent en évidence ni la présence de bismuth métallique dans le xérogel en cours de cristallisation ni celle de phases carbonatées. Il est possible que la légère prise de masse qui suit la nucléation de la phase de structure pyrochlore soit due à l'oxydation d'atomes de bismuth métallique, soit à des résidus carbonés piégés dans le xérogel qui s'oxydent pour donner des carbonates ou encore à une réaction de carbonatation [4, 156, 157].

- l'observation par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR*) des xérogels traités à 500°C met l'accent sur la présence d'une bande d'absorption à 1460 cm^{-1} caractéristique de la liaison « C-O » appartenant aux groupements carbonates $-\text{CO}_3^{2-}$ [134]. Les carbonates métalliques sont soit moléculairement dispersés soit rassemblés en amas de taille inférieure à la limite de détection des rayons X.
- Il n'apparaît pas de prise de masse entre 450°C et 500°C lorsque l'acquisition *ATD/TG* d'un xérogel de *SBT15* ou *BBT15* pyrolysé à 400°C se déroule sous atmosphère inerte. En revanche le produit final est un mélange complexe de plusieurs phases.

- L'analyse des gaz éliminés à partir de 550°C au cours de l'acquisition *ATD/TG* permet de dire que la nucléation de la phase d'Aurivillius n'intervient que lorsque la dernière perte de masse, correspondant à un départ de CO_2 , a débuté.
- Dans le cas de poudres de *PLZST*, Lee *et al.* [158] constatent un phénomène de gain de masse d'environ 0,3% entre 400°C et 650°C, et font l'hypothèse que la phase intermédiaire de structure pyrochlore, qui cristallise entre 200°C et 550°C, est déficitaire en oxygène et donc de formule $A_2B_2O_{7-\delta}$. En atmosphère oxydante, ce léger gain de masse serait donc attribué à l'adsorption d'oxygène qui tendrait à réduire δ , l'écart à la stoechiométrie idéale de la phase pyrochlore. Dans notre cas, il n'est pas possible de conclure sur ce phénomène au-delà des éventualités proposées à la page 83.

Nous proposons une interprétation de ces phénomènes sous la forme d'un modèle réactionnel qui tient compte des observations faites et des conclusions partielles.

2.3.2 Modèle réactionnel

Le xérogel pyrolysé à 450°C ne contient plus de ligands organiques. Laura Fé *et al.* ont montré que la formation de carbonates de plomb vers 500°C dans les gels de *PZT* était principalement liée à l'incorporation de CO_2 et non due à une étape intermédiaire dans la décomposition de l'acétate de plomb [157].

Dans notre système, les éléments alcalino-terreux présents sont réfractaires et forment classiquement des carbonates métalliques au cours de leur décomposition thermique.

Les objets produits par la voie sol-gel sont caractérisés soit par la formation d'espèces précurseurs hétérométalliques dans lesquelles tous les cations de l'oxyde final sont présents soit par le mélange homogène et moléculairement dispersé d'espèces monométalliques. Il est permis de considérer notre système comme un mélange uniformément dispersé de carbonate de strontium SrCO_3 (respectivement

carbonate de baryum $BaCO_3$), d'oxyde de bismuth et d'un réseau inorganique composé d'oxyde de titane [135, 159-161].

Avant que la réaction de décarbonatation ne commence, ni le strontium ni le baryum ne sont disponibles et la nucléation de la phase d'Aurivillius ne peut donc pas débuter dans la matrice inorganique. Sous l'effet de la température (400°C-500°C) et de la ségrégation des molécules de carbonates métalliques, l'oxyde de bismuth et le réseau d'oxyde de titane réagissent comme suit :



On observe donc la nucléation d'une phase de structure pyrochlore mais la croissance granulaire est entravée par la présence des molécules de carbonates métalliques uniformément réparties dans le xérogel, et les cristallites de cette phase demeurent figés dans un état nanocristallisé car la température de cristallisation est trop basse pour permettre la diffusion des cations sur de longues distances.

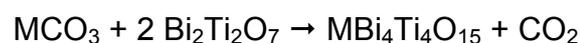
La réaction de décarbonatation débute à 450°C pour *SBT15* et 500°C pour *BBT15* et ne s'achève que vers 700°C (M = Sr ou Ba) [162]:



Lorsque la diffusion des atomes permet localement à la composition chimique de répondre à la formulation générale de la phase d'Aurivillius, nous assistons à la nucléation de la phase *SBT15* ou *BBT15* selon la réaction générale suivante :



Les grains de phases d'Aurivillius croissent alors en consommant la matrice que l'on suppose composée de nanocristaux de $Bi_2Ti_2O_7$. La croissance granulaire de la phase d'Aurivillius est néanmoins limitée par la diffusion du CO_2 hors du xérogel :



Il est important de noter que les diagrammes de diffraction ne donnent aucune information complémentaire sur la présence de carbonates, de bismuth réduit ou d'une sous-stœchiométrie en oxygène dans la phase de structure pyrochlore.

2.4 Analyses structurales et microstructurales des poudres de SBT15 et BBT15

Une analyses structurale a été menée sur les poudres cristallisées de SBT15 et BBT15 afin de comparer les caractéristiques des cristallites qu'ils soient issus de la voie solide (*poudre*) [86, 163, 164] ou de la voie chimique (*MOD*).

Références	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b
SBT15 poudre	5,4507(1)	5,4376(1)	40,9841(8)	1,0024
SBT15 MOD	5,442(3)	5,427(3)	40,96(3)	1,0028

Références	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a/b
BBT15 monocrist.	5,4433(4)	5,4319(4)	41,6941(9)	1,0021
BBT15 MOD	5,441(6)	5,432(4)	41,62(3)	1,0017

Après traitement thermique, les poudres de phases d'Aurivillius sont broyées et dispersées sur un porte-échantillon revêtu d'un disque adhésif en carbone. Une fine pellicule d'or de quelques nanomètres d'épaisseur est alors déposée par évaporation afin de rendre l'échantillon conducteur et offrir un contraste satisfaisant sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage.

Les micrographies *MEB* réalisées sur les échantillons pulvérulents de SBT15 et BBT15 après traitements thermiques (*Figure 26*) permettent d'apprécier la forme et la taille des agrégats. Durant la phase de séchage à 230°C, la solution précurseur est transformée en xérogel composé d'agrégats poreux de 5 à 80 µm de diamètre. Ces agrégats servent de matrice pour la nucléation et la croissance granulaire de grains de phase d'Aurivillius.

Dans le cas de sols stœchiométriques, les grains de phase SBT15 et respectivement BBT15 sont submicroniques et de forme quelconque. En revanche, la présence d'un excès de précurseurs de bismuth dans la composition du sol induit un fort effet de croissance granulaire anisotrope au sein des grains de phase

d'Aurivillius comme on peut le constater pour *BBT15*. Les grains observés prennent alors la forme de plaquettes de plusieurs microns de largeur (5-10 μm) et de faible épaisseur environ 300-400 nm. Les mailles élémentaires fortement anisotropes induisent souvent des vitesses de croissance granulaire différentes selon que l'on considère les axes *a*, *b* ou *c*. Dans le cas de la croissance de monocristaux en flux de bismuth, la forte anisotropie de la maille élémentaire des phases d'Aurivillius induit une croissance rapide des cristallites perpendiculairement à la direction d'empilement *z* qui est aussi la direction parallèle au paramètre de maille le plus grand qui entraîne la formation de monocristaux en forme de plaquette [165].

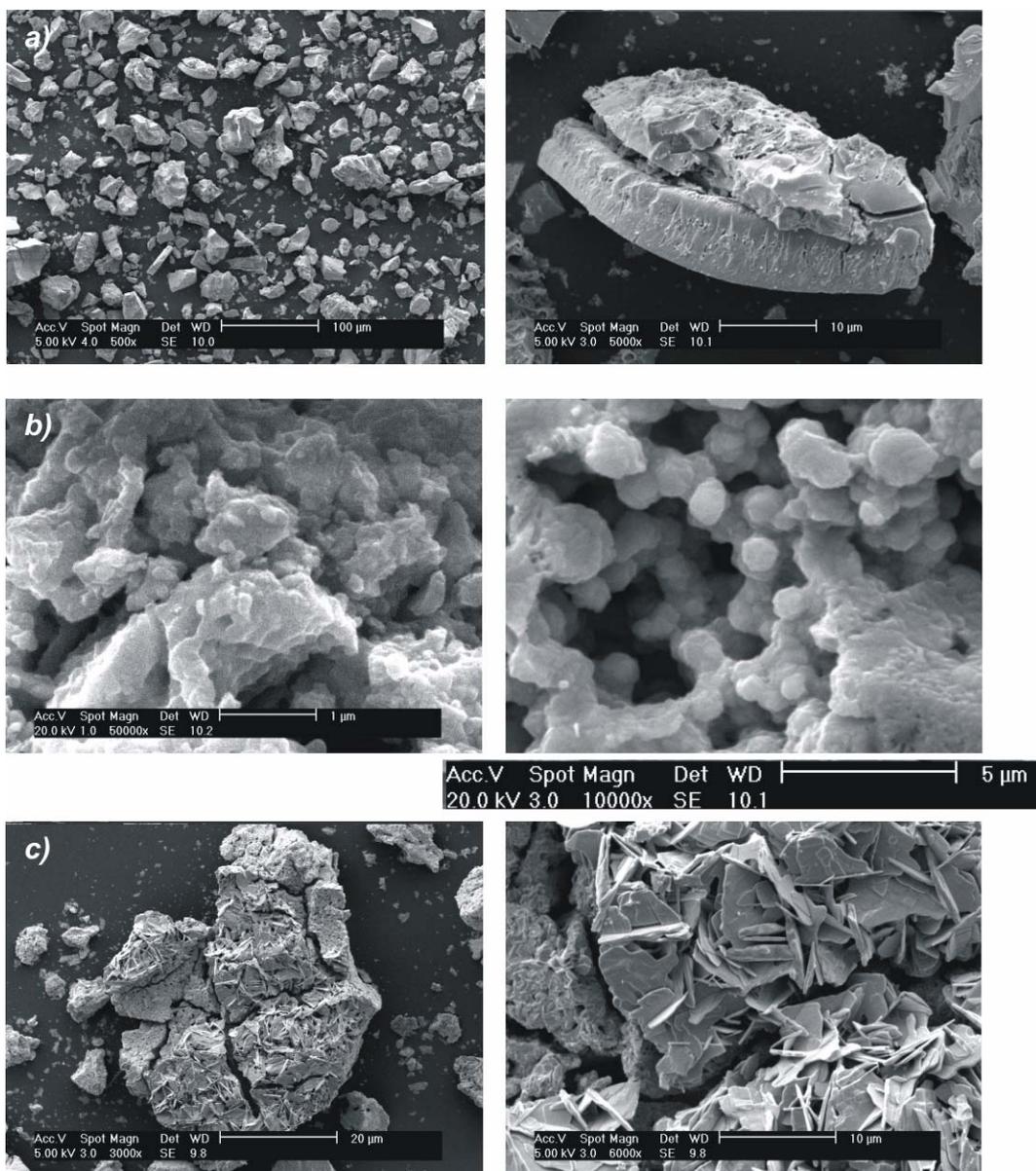


Figure 26 : Xérogels traités sous air à 800°C pendant 3 heures. (a) sol stoechiométrique de SBT15, (b) sol stoechiométrique de BBT15, (c) sol de BBT15 contenant 15% d'excès de bismuth.

3 Fabrication de films de SBT15/BBT15

La dernière étape du procédé chimique développé dans la partie II est la fabrication de films minces de *SBT15* et *BBT15*. Ces derniers demeurent amorphes au terme des multiples cycles (*dépôt/séchage*) et doivent subir un ultime traitement thermique permettant de cristalliser le film.

La cristallisation de ces films de phases d'Aurivillius est étudiée par diffraction des rayons X et/ou microscopie électronique à transmission ou à balayage en fonction des paramètres du dernier traitement thermique *i.e.* température, durée, rampe de chauffe, ...

L'analyse des xérogels indiquant une température de nucléation élevée, l'impact de la température de traitement sur la microstructure s'annonce particulièrement important puisque la plupart des phénomènes de frittage et de densification sont thermoactivés.

Les premiers échantillons ont été déposés sur substrat d'alumine polycristalline moins coûteux que le silicium platiné et propice à la cristallisation de film oxyde due à la compatibilité physico-chimique des interfaces (oxyde-oxyde) en contact. Les films sont dans un second temps déposés sur silicium platiné avec les mêmes paramètres expérimentaux et les diverses observations sont comparées à celles obtenues sur alumine.

3.1 Dépôt sur substrat d'alumine (étude de la cristallisation)

3.1.1 Conditions expérimentales

Les films minces de cette section sont réalisés par le dépôt successif de plusieurs couches de *SBT15* et respectivement *BBT15*. Les substrats d'alumine sont découpés de façon à produire des échantillons de taille : $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$. La centrifugeuse est programmée pour réaliser le cycle suivant : accélération de $400 \text{ tr.min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et vitesse de rotation de 3500 tr.min^{-1} pour une durée de 30

secondes. La couche est ensuite séchée à 270°C sur une plaque chauffante pendant 2 à 30 minutes. Ces opérations sont répétées 1 à 10 fois afin d'atteindre l'épaisseur de film voulue.

Le film est alors cristallisé dans un four classique sous air ou sous atmosphère spécifique avant d'être analysé par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre *Siemens D5000* de géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) (*Figure 27*) équipé d'une source de rayons X utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre et d'un monochromateur arrière en graphite permettant d'éliminer la contribution $K\beta$.



Figure 27 : Photographie d'un diffractomètre Bragg-Brentano de géométrie symétrique.

Evoluant en géométrie symétrique (volume diffractant constant en fonction de θ), ce diffractomètre est bien adapté au repérage des phases cristallines composant les films minces mais ne permet pas d'interpréter convenablement l'intensité diffractée en fonction de l'angle (2θ) car la profondeur de pénétration du faisceau de photons et la surface irradiée augmente avec l'angle d'incidence (θ). Dans le cas d'objets d'épaisseur finie tels que les films minces, l'effet d'une profondeur de pénétration variable induit que le rapport volumique (film/substrat) de matière irradiée varie au cours de l'acquisition.

Les logiciels de la gamme *DIFFRAC^{plus}* (*EVA Application Version 8.0.0.2s* et *TOPAS P*) de la firme *Bruker AXS GmbH*, *CelRef V3* et *Jana 2000* basés sur une méthode d'affinement par les moindres carrés ont été utilisés pour extraire les informations des diagrammes de diffraction [166].

La microstructure des films minces a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé avec une analyse EDS (dispersion d'énergie) Philips XL30 utilisant un filament de tungstène comme source d'électrons.

3.1.2 Diagrammes de référence

La figure suivante (Figure 28) présente les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés dans le cas d'un simple substrat d'alumine puis d'un substrat revêtu d'un film mince composé de 10 couches de SBT15 et traité 3 heures à 800°C sous air avec une rampe de chauffage de 10°C.min⁻¹.

La comparaison des réflexions expérimentales avec les données du fichier JCPDS 43-0973 de SBT15 permet de constater que les diagrammes ne comportent que les raies de diffraction appartenant au substrat et à SBT15. De plus, le caractère polycristallin du substrat d'alumine est confirmé par la présence de toutes les réflexions autorisées par le groupe d'espace R-3c fourni par le fichier de référence JCPDS 46-1212 (type corindon).

On observe les pics de diffraction caractéristiques des familles de plan (0010), (111), (117), (119) pic le plus intense à 30,2°, (020), (1113), (0210), (220) et (131) de la phase SrBi₄Ti₄O₁₅. La diversité des plans diffractants, en accord avec la fiche JCPDS de SBT15, atteste aussi de la polycristallinité du dépôt composé de grains aléatoirement répartis.

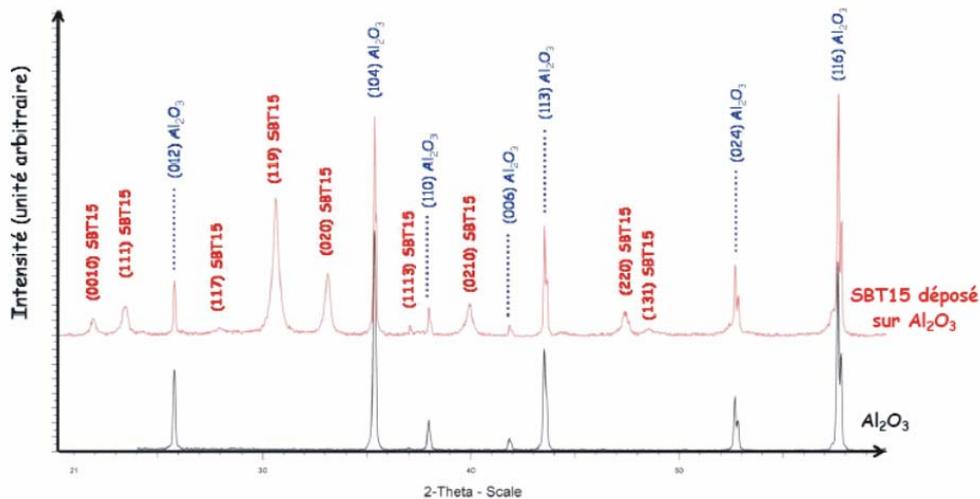


Figure 28 : Diagrammes de diffractions de rayons X de référence d'un substrat d'alumine et d'un film mince de SBT15 composé de 10 couches et traité 3h à 800°C.

3.1.3 Effet de la température

Trois températures de calcination ont été testées, pour une durée de palier de 3h : 600°C, 700°C et 800°C, afin de déterminer la température la plus basse permettant de cristalliser le film au mieux. La figure ci-dessous (Figure 29) rassemble les résultats obtenus en diffraction des rayons X. En abaissant la température de traitement thermique les pics les plus ténus sont de moins en moins marqués tandis que la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des pics principaux tend à augmenter, ce qui implique que la taille des domaines diffractants est de plus en plus faible. Les valeurs de *FWHM* ont été extraites au moyen d'un affinement à l'aide du logiciel *TOPAS* sur le profil du pic (119) le plus intense de *SBT15*. Les résultats sont donnés dans le tableau correspondant. Au vu de ces valeurs, on peut distinguer deux tendances : entre 600°C et 700°C, la largeur à mi-hauteur a tendance à doubler, tandis que pour une température $T > 700^\circ\text{C}$, elle n'augmente que sensiblement. Ce qui traduit que la taille n'augmente plus que sensiblement.

Comme dans le cas des poudres, la nucléation des phases cristallines *SBT15* et *BBT15* intervient dans le cas de films minces à relativement basse température ($T < 600^\circ\text{C}$).

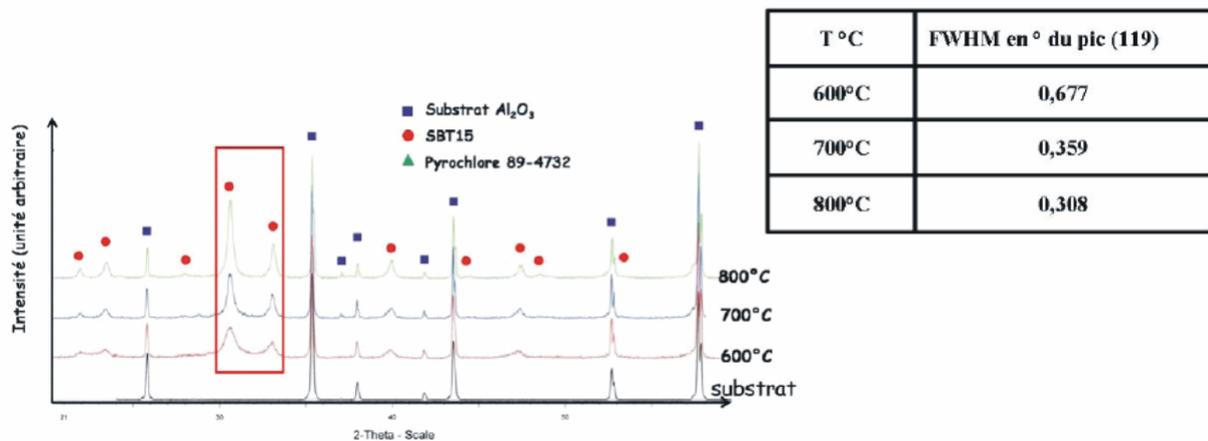


Figure 29 : Evolution du diagramme de diffraction de rayons X et de la largeur à mi-hauteur du pic (119) d'un film de *SBT15* traité à 600°C, 700°C et 800°C.

La réponse ferroélectrique dépend fortement de la taille de grains et de la cristallinité de l'échantillon. Un film comparable à une vitrocéramique (mauvaise cristallinité) ne possède plus les aptitudes optimales pour répondre de façon

classique à l'application d'un champ électrique. Dans le cas de *SBN* ou *SBT*, les températures retenues par divers auteurs afin d'obtenir une bonne cristallinité et des propriétés ferroélectriques satisfaisantes vont de 650°C à 800°C et parfois sous une atmosphère oxygénée. Cette gamme de température est un des principaux inconvénients à l'intégration des phases d'Aurivillius dans les dispositifs *VLSI* (*Very Large Scale Integration*).

3.1.4 Effet de la durée

Quatre durées de calcination ont été choisies pour une température de traitement de 800°C : 1h, 3h, 10h et 100h. Les diagrammes rassemblés dans la figure suivante (*Figure 30*) permettent de constater que l'augmentation de la durée des paliers isothermes de 1h à 10h entraîne un rétrécissement de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, traduisant un phénomène de grossissement de grain. L'intensité diffractée maximum pour la réflexion (119) est obtenue pour une durée de calcination d'au moins 3h.

A partir de 10 heures, des pics n'appartenant pas à ceux de la phase d'Aurivillius *SBT15* apparaissent aux angles (2θ) 24,2°, 28,7°, 30° et 50,2°. Ils correspondent respectivement aux familles de plans (220), (311), (222) et (440) d'une phase isotype de la phase pyrochlore déjà repérée dans l'étude en température des xérogels. A 800°C, pour des durées longues de traitement, c'est-à-dire supérieures à 3h, une réaction de décomposition thermique de la phase d'Aurivillius en phase pyrochlore, perovskites et oxydes divers est à envisager. Ce problème n'est pas entièrement élucidé dans la littérature si bien que le détail des éléments de décomposition n'est ici que supposé.

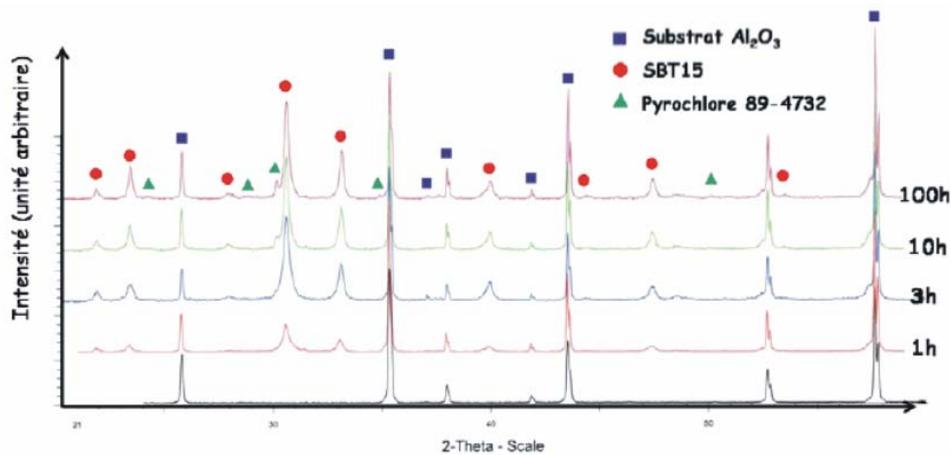


Figure 30 : Evolution du diagramme de diffraction d'un film de SBT15 traité à 800°C en fonction de la durée de traitement thermique.

Les paramètres de maille ont été calculés à l'aide du logiciel *Celref V3* dans le cas de la poudre obtenue par cristallisation du xérogel de *SBT15* et dans le cas de deux films déposés sur un substrat polycristallin d'alumine et traités à 800°C mais pour une durée variable. La différence de paramètres de maille entre le film traité 1h et celui traité 100 heures à la même température s'explique par une possible relaxation des défauts structuraux, notamment les fautes d'empilement qui sont des défauts fréquemment observés dans les phases d'Aurivillius et l'évaporation probable de l'élément bismuth sous la forme d'oxyde à une telle température [4]. La maille élémentaire de *SBT15* peut en effet accommoder des lacunes au sein des cuboctaèdres mais le taux de lacunes influence nécessairement l'architecture de la maille ainsi que les valeurs des paramètres de maille.

Echantillons	Traitement	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SBT15 poudre	800°C	5,442(3)	5,427(3)	40,96(3)
SBT15-Al₂O₃	3h/800°C	5,45(2)	5,42(2)	40,76(8)
SBT15-Al₂O₃	100h/800°C	5,434(6)	5,411(5)	40,76(5)

3.1.5 Effet de la rampe de chauffe

Les diagrammes de diffraction ci-dessous (Figure 31) présentent l'état de cristallisation de films de *SBT15* traités à 800°C pendant 3 heures avec des rampes de température différentes. Dans les trois cas, le film mince est monophasé et composé de grains aléatoirement répartis. On ne remarque aucune différence entre les diagrammes en fonction des rampes de 5 et 10°C.min⁻¹ utilisées pour la cristallisation. Cependant, pour éviter de décomposer la phase d'Aurivillius tout en garantissant l'élimination des fonctions organiques que contient le film chimique, il est préférable d'appliquer une rampe la plus rapide possible.

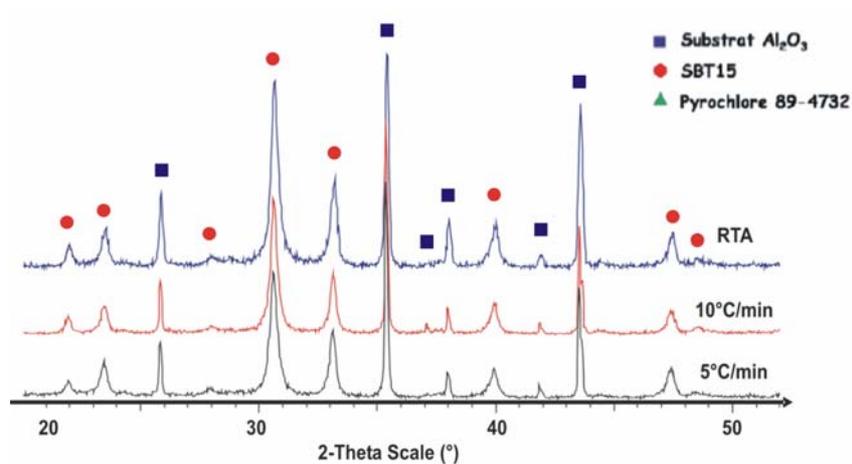


Figure 31 : Evolution du diagramme de diffraction d'un film de *SBT15* traité à 800°C en fonction de la rampe de chauffe (5°C.min⁻¹/10°C.min⁻¹/RTA).

L'intensité diffractée par le film traité avec une rampe rapide *RTA* est légèrement plus grande. Le traitement thermique *RTA* constitue donc une alternative intéressante en vue de diminuer le temps de séjour de l'échantillon à haute température. Le traitement rapide a par ailleurs souvent été employé pour obtenir une meilleure densification des films minces, une bonne cristallinité et permettre d'augmenter la compatibilité avec la technologie des semi-conducteurs.

3.1.6 Microstructure et dilatation thermique

Dans les dépôts de *SBT15* comme dans ceux de *BBT15*, la microscopie électronique à balayage (*MEB*) a permis de mettre en évidence des fissures uniformément réparties sur toute la surface du film (*Figure 32*).

Ces fissures mesurent une dizaine de microns de longueur et environ 200 nanomètres de largeur. Deux causes peuvent justifier leur présence : soit le relâchement des contraintes exercées par le retrait lors de l'élimination des ligands organiques, soit la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat d'alumine et du film déposé.

Le coefficient de dilatation thermique linéaire de l'alumine vaut 8.10^{-6} C^{-1} [167]. Nous n'avons pas entrepris de mesures dilatométriques sur les poudres cristallisées à partir des xérogels de la section précédente parce que le volume de solution produit au cours d'une synthèse ne permet pas de réaliser les barreaux céramiques nécessaires à l'acquisition des données de plusieurs expériences. La littérature ne nous renseigne pas sur la valeur de ces coefficients pour nos formulations de phases d'Aurivillius mais la valeur indiquée pour $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (transition de phase $T = 675^\circ\text{C}$) donne un ordre de grandeur. Sa valeur est supérieure de 75 % pour $T > 675^\circ\text{C}$ et de 37,5% pour $T < 675^\circ\text{C}$ à celle du coefficient linéaire de dilatation thermique du substrat [168].

La micrographie *d)* permet d'apprécier la taille nanométrique des grains de *SBT15* qui composent le film mince. Les grains sont de forme arrondie et mesurent de 100 à 200 nm. On repère une certaine proportion de porosité ouverte qui doit cependant être considérée avec précaution car les réglages du faisceau et de la distance de travail permettant d'obtenir une image résolue d'objets de quelques centaines de nanomètres sont incompatibles avec la réalisation d'une image topographique pertinente.

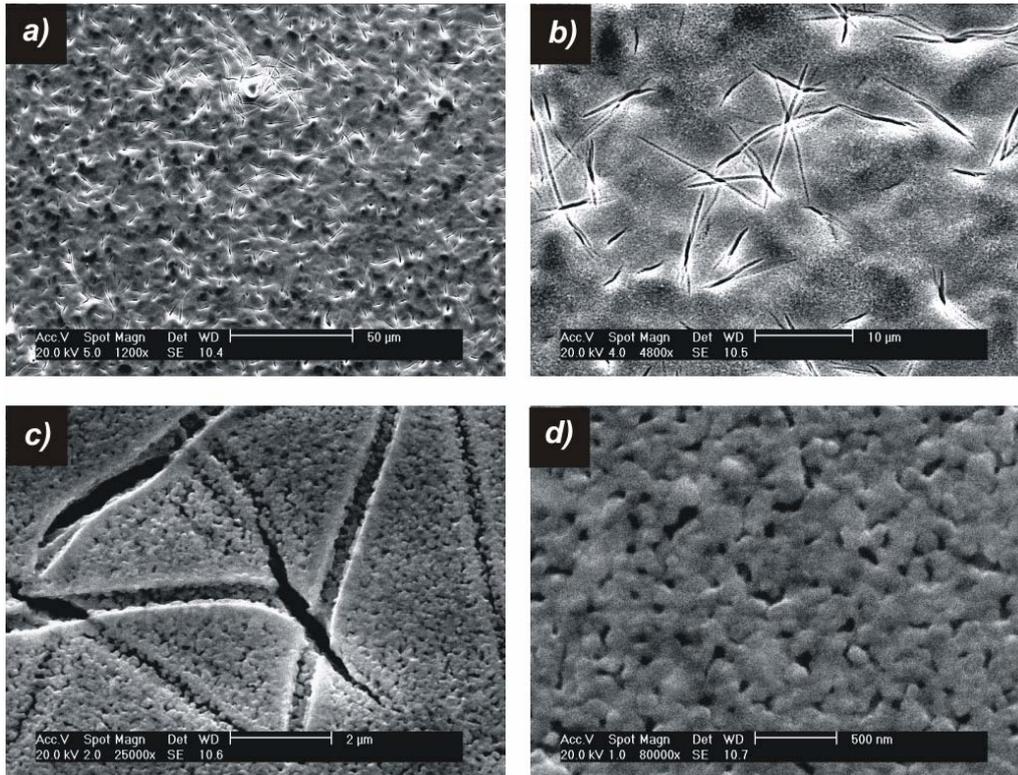


Figure 32 : Micrographie MEB d'un film de SBT15 sur alumine composé de 10 couches et traité 3h à 800°C ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sous air. (a) x1200, (b) x 4800, (c) x25000, (d) x80000.

Nous avons pu constater l'obtention d'un film mince monophasé dès 600°C caractérisé par une répartition aléatoire des cristallites composant le film cristallin. Un traitement thermique permettant d'obtenir une bonne cristallinité a été observé optimum pour une durée de 3h à 800°C avec une rampe de chauffe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Par ailleurs, un phénomène de décomposition thermique a été constaté pour des durées de recuit trop longues à 800°C et la possibilité de cristalliser le film mince par traitement rapide avec une rampe de chauffe *RTA* est encourageante car elle permet de réduire le temps de séjour de l'échantillon à haute température et donc de limiter les pertes de bismuth par diffusion et volatilisation. Cette étude préliminaire sur alumine a permis de se familiariser avec les phases d'Aurivillius étudiées dans le cas d'une géométrie de film mince. La section suivante concerne le dépôt de ces phases sur un substrat de silicium platiné.

3.2 Dépôt sur silicium platiné

Pour pouvoir enregistrer la réponse d'une couche mince ferroélectrique à l'application d'un champ électrique, celle-ci doit être déposée sur un substrat conducteur. C'est une des raisons essentielles pour lesquelles l'étude de la cristallisation des dépôts sur un des substrats parmi les plus utilisés - le silicium platiné - a été entreprise.

Nous avons utilisés deux types de substrat platinés :

Type 1 : $Si_{(400)}/SiO_2/TiO_2/Pt$ composé d'un monocristal de silicium taillé selon les plans cristallins d'indice de Miller (400), recouvert d'une couche de silice SiO_2 de 450 nm d'épaisseur, d'une couche d'accroche de 10 nm en TiO_2 et d'une électrode de platine déposée par pulvérisation cathodique d'une épaisseur de 200 nm et partiellement texturée selon les plans (111) (Compagnie Radiant).

Type 2 : $Si_{(400)}/SiO_2/TiO_2/Pt_{\langle 111 \rangle}$ composé d'un monocristal de silicium taillé selon les plans cristallins d'indice de Miller (400), recouvert d'une couche de silice SiO_2 de 450 nm d'épaisseur, d'une couche d'accroche de 15 nm en TiO_2 et d'une électrode de platine de 100 nm déposée par pulvérisation cathodique présentant une forte texture selon les plans (111) de la maille cubique faces centrées du platine (compagnie AixCCAT).

Une étude de l'état de surface de l'électrode platinée a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et les résultats sont couplés avec les diagrammes de diffraction de rayons X correspondants (Figure 33).

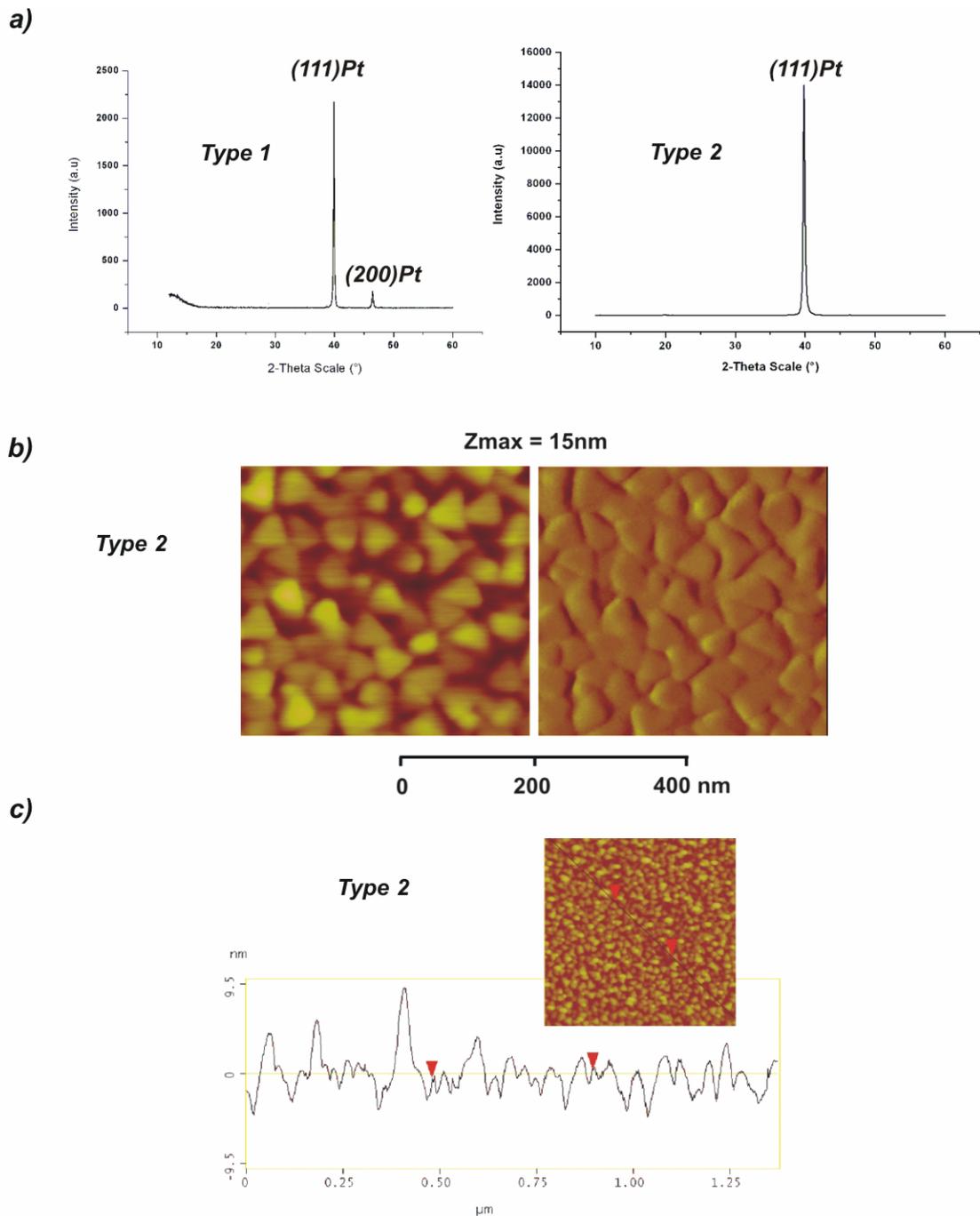


Figure 33 : Etude des substrats de silicium platiné. (a) diffraction des rayons X, (b) et (c) morphologie et topologie de la surface des substrats de type 2.

3.2.1 Conditions expérimentales

Les paramètres de dépôts sont identiques à ceux déterminés dans l'étude sur substrat d'alumine. Le substrat de type 1 est utilisé dans cette première partie.

3.2.2 Diagrammes de référence

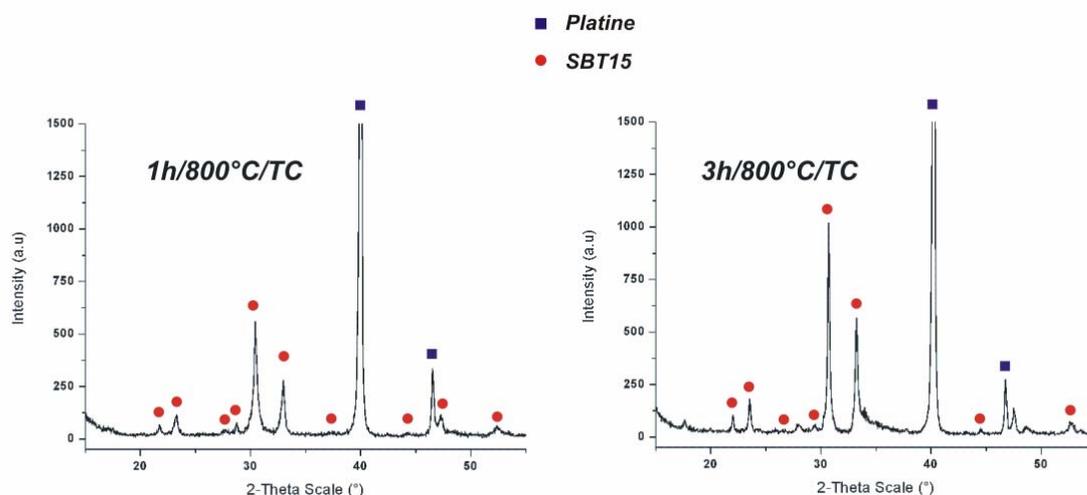


Figure 34 : Diagrammes de diffraction des rayons X de deux films de SBT15 traités 1h ou 3h à 800°C sous air déposés sur silicium platiné.

Cette figure (Figure 34) rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus dans le cas de films minces de SBT15 composés de 10 couches déposées sur silicium platiné et cristallisés au moyen d'un traitement thermique conventionnel. Les réflexions d'indices de Miller (0010) à $21,7^\circ$, (111) à $23,1^\circ$, (119) à $30,2^\circ$, (020) à $32,9^\circ$, (220) à $47,2^\circ$ et (2018) à $52,4^\circ$ sont visibles sur l'échantillon traité pendant 1h à 800°C , s'intensifient et s'affinent pour un traitement thermique plus long. Il est possible de discerner vers $29,8^\circ$ un épaulement de la raie (119) de SBT15 ; ce pic associé à un autre vers $28,6^\circ$ et à un troisième vers 38° attestent de la présence en infime proportion d'une phase parasite isotype de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou $\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,624}$ toutes deux de structure pyrochlore. Sur substrat d'alumine pour un traitement thermique identique, on n'avait pas constaté la présence de telles phases cristallines.

3.2.3 Traitement rapide (RTA)

Les diagrammes de diffraction de rayons X sont rassemblés dans la figure suivante (Figure 35). Les films ont subi un traitement rapide RTA d'une durée 0,5 heure aux températures suivantes 600°C , 700°C et 800°C . On note à partir de 700°C la présence des raies (111) à $14,8^\circ$, (222) à $29,9^\circ$, (331) à 38° et (440) à 50°

caractéristique du réseau cubique d'une phase pyrochlore dont le profil de raies s'affine quand la température de traitement atteint 800°C.

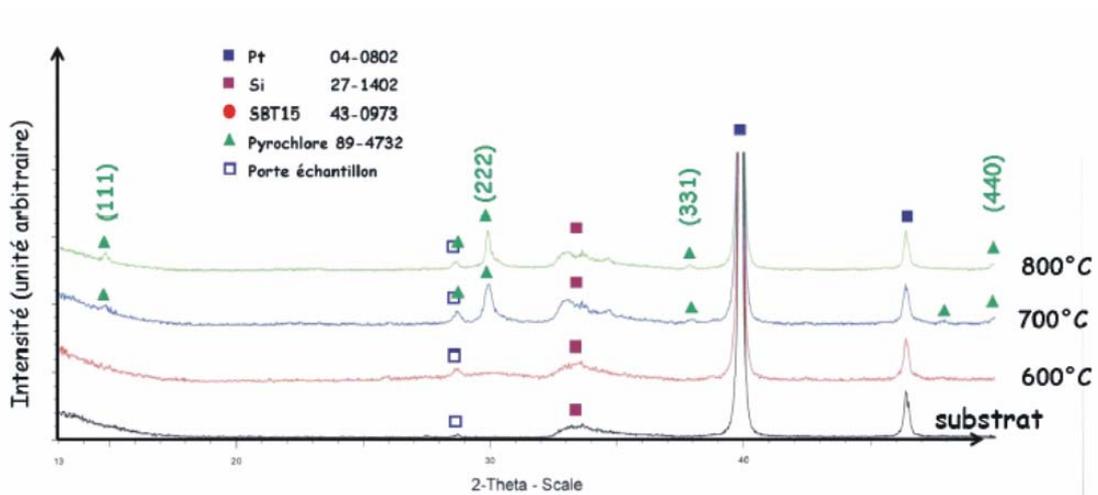


Figure 35 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X de films de SBT15 déposés sur silicium platiné mais traités à différentes températures avec une rampe de chauffe RTA.

3.2.4 Section transverse

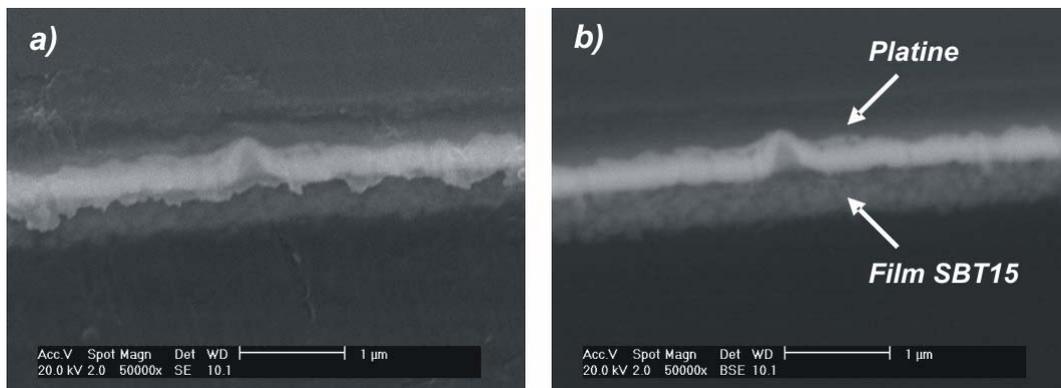


Figure 36 : Micrographies MEB de la section transverse d'un film de SBT15 (5 couches sur silicium platiné) traité à 800°C. (a) image en « électrons secondaires », (b) image en contraste chimique.

Deux morceaux de films minces ont été collés au moyen d'une résine époxy puis polis afin d'améliorer l'état de surface. Ces sections transverses de nos échantillons permettent de mesurer l'épaisseur du film déposé. La figure précédente (Figure 36) se compose de deux images, la première est acquise avec le détecteur SE (électrons secondaires) du microscope électronique à balayage et la seconde avec le détecteur BSE (électrons rétrodiffusés). Les micrographies comportant une information topographique sont souvent composées à partir des électrons secondaires néanmoins les électrons rétrodiffusés par les noyaux des éléments chimiques constituant le matériau possèdent une

information intéressante. En effet, plus le numéro atomique de l'élément chimique est grand et plus le nombre d'électrons rétrodiffusés est important. L'image recomposée en mode *BSE* comporte donc une information de contraste chimique qui dans notre cas permet de mieux distinguer l'électrode et le film ferroélectrique.

Le film de *SBT15* composé de 5 couches mesure environ 370 nm, on peut en déduire une valeur moyenne de 70 nm par couche cristallisée.

La comparaison des diagrammes de diffraction des films des paragraphes précédents avec ceux de la section des films déposés sur alumine nous indique que la cristallisation sur une électrode platinée ou sur une surface oxyde est drastiquement différente du point de vue des espèces cristallines qui composent le film. Les interfaces oxyde/oxyde sont chimiquement compatibles et les liaisons hydroxyles qui recouvrent la surface de l'alumine permettent souvent de faciliter la cristallisation et de renforcer l'adhérence du film au travers de réactions avec les espèces organométalliques de la solution.

Le pouvoir mouillant et la stabilité des solutions à base d'alcools et d'alcoxydes déposées sur un substrat de silicium platiné ont fait l'objet de thèses précédentes et ont été trouvés satisfaisantes dans le cas du dépôt par centrifugation. Dans la présente étude, la micrographie *MEB* d'un film en section transverse atteste que le dépôt adhère bien à l'électrode de platine et que son épaisseur reste uniforme.

Les composés à base de bismuth sont réputés pour posséder des pressions partielles élevées à température ambiante. Le bismuth métal ($T_f = 271,3^\circ\text{C}$ & $T_{eb} = 1560^\circ\text{C}$) et l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 ($T_f = 830^\circ\text{C}$ & $T_{eb} = 1890^\circ\text{C}$) possèdent des températures de fusion et d'évaporation relativement basses. Ainsi, il faut prendre en considération la possible évaporation du bismuth à l'interface externe au cours d'un traitement thermique. La pression partielle à la surface des grains de matière de taille nanométrique est beaucoup plus grande que dans le cas général et favorise l'évaporation de ces éléments pour des températures plus faibles que celles observées et théoriquement calculées [169]. De plus, la géométrie des films minces (épaisseur \ll largeur du film) et la grande surface développée dans ces procédés *MOD* ou *sol-gel* par

rapport au volume de matière déposée rendent sensibles la perte de la stœchiométrie dans les films minces comportant des éléments volatiles comme le plomb et le bismuth [170].

Un tel écart à la stœchiométrie idéale peut induire la cristallisation de phases secondaires. Nous avons observé la présence d'un mélange de phase dans le cas d'un traitement *TC* et la présence exclusive d'une phase de structure pyrochlore dans le cas d'un traitement *RTA*.

3.3 Modèle de cristallisation (sol stœchiométrique en bismuth)

<i>Phases cristallines</i>	$\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,624}$	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
<i>Ratio $r = [\text{Bi}]/[\text{Ti}]$</i>	0,5	0,87	1	1

De nombreux auteurs ont mis en évidence des interactions ou liaisons chimiques fortes obtenues au cours d'un traitement thermique entre un métal noble (*Au, Pt,...*) et les cations qui composent un film oxyde (Ti^{4+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ,...). *Jia et al.* entre autres ont observé la formation d'un composé intermétallique à l'interface interne d'un film mince déposé sur une électrode de platine [146]. Cet alliage métastable est le résultat de l'interdiffusion des éléments qui composent l'électrode et le film ferroélectrique. Outre l'évaporation des composés à base de bismuth à l'interface externe du film mince, il est important de garder à l'esprit que la diffusion du bismuth dans l'hétérostructure platinée peut ainsi être une source secondaire de déficit en bismuth à proximité des interfaces. Des expériences « *SIMS* » d'étude de la teneur en divers éléments chimiques en fonction de la profondeur de pénétration dans le film selon la normal au substrat (non présenté ici) ont mis en évidence la migration du bismuth dans le platine avec une interdiffusion platine-bismuth non négligeable dans le cas de traitement thermiques relativement long.

Dans le cas d'un sol stœchiométrique et d'un traitement conventionnel à 800°C avec une rampe de 10°C.min⁻¹ nous proposons le modèle suivant (*Figure 37*) :

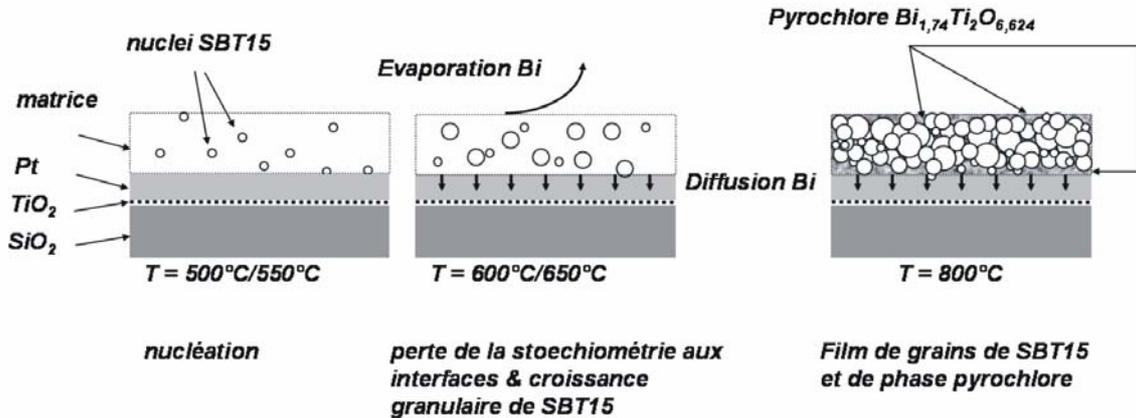


Figure 37 : Modèle de cristallisation d'un film déposé à partir d'un sol SBT15 stoechiométrique en bismuth (traitement TC $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Dès $500^{\circ}\text{C}/550^{\circ}\text{C}$ alors que la décarbonatation de SrCO_3 est bien avancée, on observe la nucléation homogène de *nuclei* de SBT15 au sein de la matrice amorphe de $(\text{SrO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$ ou nanocristallisée sous la forme d'une multitude de grains de structure pyrochlore de formule $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Sous l'effet d'un accroissement de température, la mobilité des atomes augmente et les cations Bi^{3+} du film commencent à diffuser dans le platine et à s'évaporer à partir de l'interface externe tandis que les *nuclei* de SBT15 commencent à croître. La sous-stœchiométrie en bismuth à proximité des interfaces entraîne la stabilisation ou l'apparition de grains de structure pyrochlore déficitaire en bismuth. Le film en fin de traitement est majoritairement cristallisé sous la forme de larges grains équiaxes de SBT15 et de grains de phase pyrochlore comme de nombreux auteurs l'ont observé dans le cas de films minces de PZT [171].

Dans le cas d'un traitement RTA à 800°C , les mécanismes prépondérants de nucléation sont ceux qui interviennent aux interfaces (faible ΔG_v). De plus, les défauts ponctuels et les cations peuvent diffuser sur de longues distances. La perte de la stœchiométrie en bismuth au niveau des interfaces induit la cristallisation d'une phase déficitaire en bismuth et de structure pyrochlore. La diffusion de cations Bi^{3+} du cœur du film vers les interfaces vise à s'opposer à l'établissement d'un gradient de concentration en bismuth (loi de Fick avec D_x coefficient de diffusion linéaire) :

$$J_x = -D_x \cdot \frac{dc}{dx}$$

$$D = D_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)}$$

Le rapport $r = [Bi]/[Ti]$ dans le film devient uniformément inférieur à 1 et inhibe la cristallisation de la phase d'Aurivillius souhaitée une fois que la réaction de décarbonatation est bien avancée. Le film est finalement composé de cristallites de structure pyrochlore isotype de $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ au sein de laquelle le site A dévolu au bismuth Bi^{3+} peut cependant avoir été substitué par Sr^{2+} , issu de la réaction de décarbonatation. Ce genre de substitution observé par Chen *et al.* et le paramètre de maille de la phase de structure pyrochlore observée étant légèrement plus grand que dans le cas de $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ ($r_{ionic}Bi^{3+} < r_{ionic}Sr^{2+}$ en coordinence [8] - table de Shannon) nous permettent de supposer qu'il en est de même dans le réseau du titanate de bismuth de structure pyrochlore qui a été stabilisé dans les films minces de SBT15 traité par RTA [172].

Solutions envisagées:

1. Electrode oxyde conductrice (interface oxyde/oxyde, limitation du phénomène de fatigue et barrière d'arrêt en vue de conserver la stœchiométrie) [3].
2. Excès de bismuth dans la composition du sol (compensation des pertes de bismuth dans le film & amélioration de la cristallinité [24] et des valeurs de P_r , E_c) [173].
3. Dépôt d'une couche sacrificielle de Bi_2O_3 à l'interface interne et/ou externe ou traitement thermique dans une atmosphère saturée par chauffage d'une poudre de Bi_2O_3 .

Nous avons opté pour la solution n°2 puisqu'un excès de bismuth dans la solution permet de diminuer les chances de stabiliser des phases parasites de structure pyrochlore ou fluorine et augmente la cristallinité du dépôt (rôle de « fondant » du bismuth qui diffuse dans les gammes de température envisagées). Bien entendu, la solution n°3 n'est pas à négliger car dans le cas des PZT ou d'autres phases d'Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$ ou $SrBi_2Ta_2O_9$, elle a souvent conduit à des films de très bonne qualité. La présence d'une couche sacrificielle permet d'activer

les effets de nucléation aux interfaces conduisant souvent à des microstructures originales pour des températures inférieures. Par ailleurs, il a été observé dans le cas des *PZT* qu'un excès de plomb dans le film mince retardait la cristallisation puisqu'il fallait attendre que le taux en plomb du réseau atteigne celui de la formulation avant que le film puisse cristalliser dans le réseau de la phase perovskite.

3.4 Etude de la surstoéchiométrie en bismuth

Les solutions sont préparées selon le procédé décrit au début du chapitre mais elles contiennent un excès variable de 2-éthylhexanoate de bismuth. Nous ne présentons ici que les résultats issus d'une solution contenant un excès de bismuth de 15%, valeur qui a été trouvée optimale du point de vue de la cristallisation. Les films de cette étude sont composés de 5 couches traitées dans les conditions expérimentales habituelles (épaisseur de 350 nm). Les analyses thermiques menées sur les xérogels contenant un excès de bismuth (*Figure 38*) laissent apparaître deux événements endothermiques à 730°C et 825°C correspondant à la réaction chimique suivante :



La présence de Bi_2O_3 traduit le fait que l'ajout de 15% d'excès de 2-éthylhexanoate de bismuth est suffisant pour compenser l'éventuelle perte dans le cas de poudre (mécanisme d'évaporation à la surface des agrégats) mais ne prend pas en compte sa diffusion dans l'hétérostructure platinée.

D'après les diagrammes de diffraction suivants (*Figure 39*), il semble que l'ajout d'un excès de bismuth permette d'obtenir des films minces de *SBT15* et de *BBT15* sans que la présence de phases parasites ne soit décelée par diffraction des rayons X que les films soient cristallisés par traitement conventionnel *TC* avec une rampe de chauffage de 10°C.min⁻¹ ou par traitement rapide *RTA*.

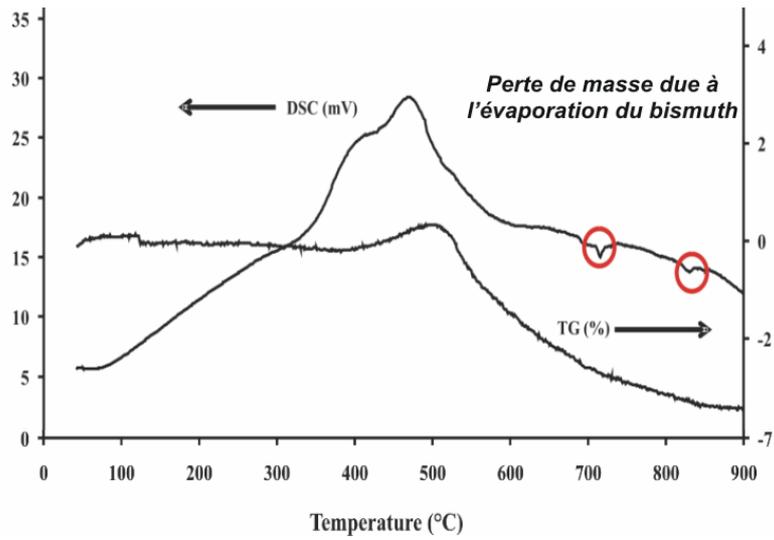


Figure 38 : Analyses thermiques ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) DSC et TG d'un xérogel de BBT15 séché 100h à 230°C et une heure à 400°C .

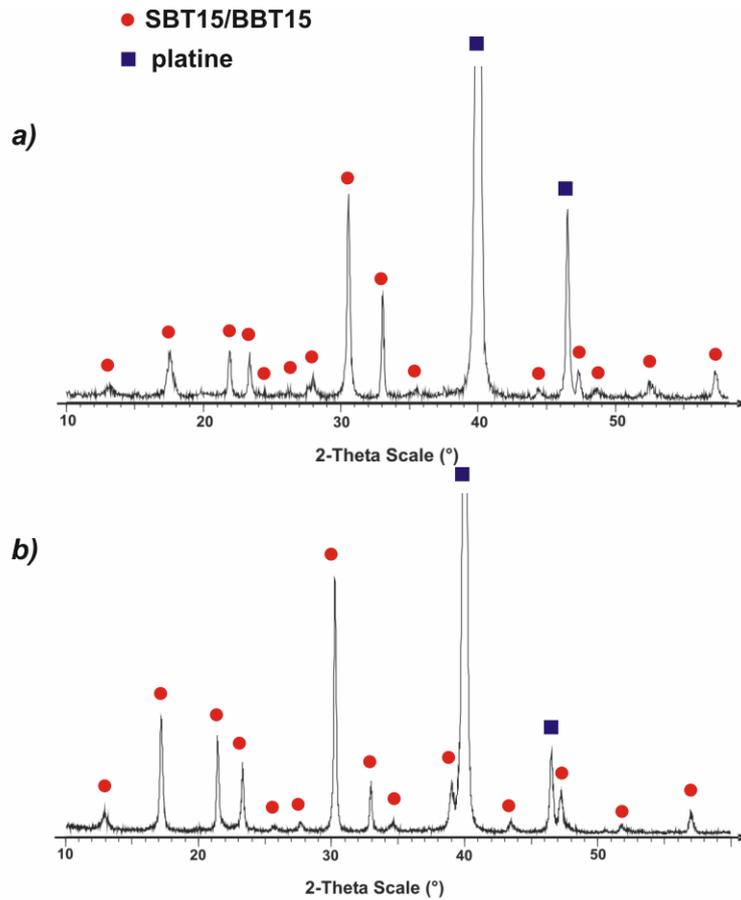


Figure 39 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces traités 30 minutes à 800°C avec une rampe de chauffe RTA. (a) SBT15 (15% d'excès de bismuth), (b) BBT15 (15% d'excès de bismuth).

Il est intéressant de remarquer que les raies des deux diagrammes de diffraction sont plus fines et plus intenses que dans le cas d'un sol stœchiométrique. Cette diminution de la largeur à mi-hauteur traduit l'obtention d'une microstructure composée de cristallites plus larges. En outre, les réflexions du type $(00l)$ sont plus intenses que précédemment (sol stœchiométrique) et tout particulièrement pour le système *BBT15*. L'effet cumulé d'un excès de bismuth dans la composition du sol et d'un traitement rapide semble favoriser la croissance granulaire et induire une tendance à la texturation de nos échantillons.

En ce qui concerne cette orientation normale (direction perpendiculaire au substrat), il est important de rappeler que le degré de texture d'un film mince se mesure en effectuant un tracé de « rocking curve » pour les réflexions d'une famille de plan réticulaire particulière. Ce tracé s'obtient en intégrant l'intensité diffractée et en reportant l'intensité intégrée en fonction de l'écart angulaire δ défini entre l'angle d'incidence du faisceau direct α et l'angle de Bragg de la famille de plans observée θ_{hkl} . Dans ce travail, la géométrie symétrique Bragg-Brentano du diffractomètre limite la possibilité de mise en évidence d'une texture autre que parallèle à la surface du substrat, nous ne parlerons dans cette section de texture normale que d'une façon qualitative.

Une observation en microscopie électronique en transmission du film de *BBT15* traité à 800°C par traitement rapide *RTA* (*Figure 40*) permet de corréler les résultats de diffraction à la microstructure qui est composée de larges grains orientés selon ses plans $(00l)$ parallèlement au plan du substrat et de grains de forme allongée mesurant de 0,4 à 1 μm de long pour 0,2 à 0,3 μm de large dont certains possèdent l'axe *c* parallèle au plan du substrat donc le plan défini par les axes *a* et *b* perpendiculaire au substrat.

Le traitement rapide *RTA* qui porte la température de l'échantillon en quelques secondes à la température de 800°C décale la nucléation vers de plus hautes températures tout en abaissant considérablement les forces motrices qui en gouvernent la cinétique. La force motrice de transformation étant plus faible, la nucléation aux interfaces internes et externes est favorisée d'après les équations décrites dans le chapitre sur la cristallisation de films minces (*Partie I.4.6.3 Cristallisation*).

Nous pouvons à ce stade supposer qu'une nucléation hétérogène suivie d'une croissance anisotrope thermoactivée permet l'obtention d'une telle microstructure.

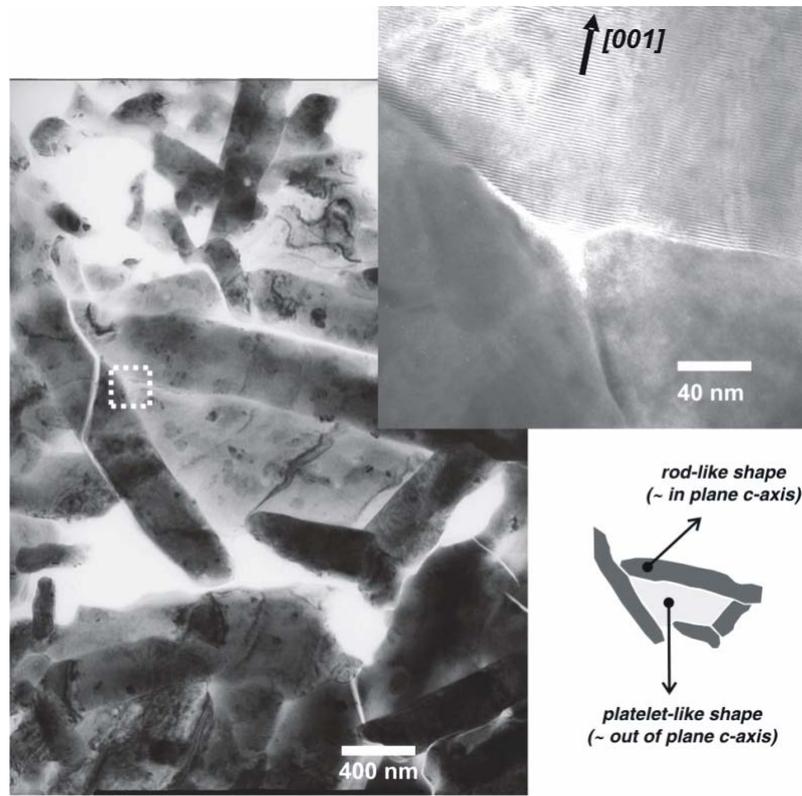


Figure 40 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de BBT15 traité 30 minutes par RTA à 800°C.

3.4.1 Texturation des films minces

En vue de contrôler la texture du film mince, nous avons entrepris d'étudier l'effet que pourrait avoir un premier dépôt cristallisé par traitement *RTA* sur les couches supérieures. Une première couche de *SBT15* ou *BBT15* est donc déposée sur un substrat de type 1, séchée à 270°C sur une plaque chauffante et finalement traitée thermiquement 5 minutes à 800°C par traitement rapide *RTA* avant que ne soient déposées les 4 couches supplémentaires. Le film est finalement traité par traitement rapide *RTA* durant 30 minutes à 800°C.

Nous avons fait correspondre les diagrammes de diffraction et les microstructures caractéristiques des films traités par traitement conventionnel *TC*, traitement rapide *RTA* et traitement correspondant à un film composé d'un dépôt

préalable cristallisée par traitement rapide *RTA* recouvert de 4 autres couches, *noté RTA** (Figure 44).

Les films *BBT15* (1//4,6//4) possèdent trois types de microstructures drastiquement différentes en fonction de la procédure de cristallisation :

- Le film cristallisé par traitement conventionnel *TC* (Figure 41) se caractérise par des grains de forme sphérique de diamètre 100-200 nm et le diagramme de diffraction ne semble posséder que les réflexions (hkl) pour des couples $(h,k) \neq (0,0)$. Il possède une certaine porosité que l'on peut apprécier sur la micrographie ci-dessous réalisée en champ clair. Les anneaux du cliché de diffraction électronique en sélection d'aire (*SAED*) sont indexés dans le groupe d'espace $I4/mmm$ de $BaBi_4Ti_4O_{15}$.

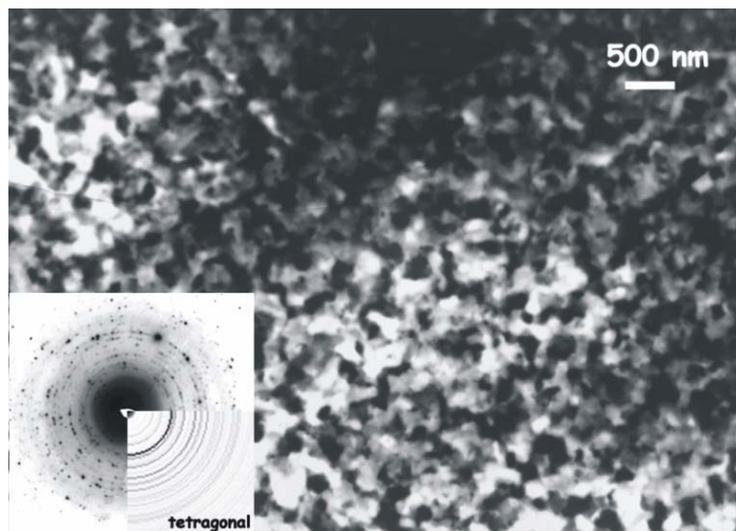


Figure 41 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de *BBT15* traité 30 minutes à 800°C (10°C.min⁻¹).

- Le film cristallisé par traitement rapide *RTA* (Figure 42) est composé de grains de forme allongée et de plaquettes parallèles au plan du substrat comme on peut le constater sur la figure suivante ou dans le paragraphe précédent sur le traitement rapide et la solution de *BBT15* contenant 15% d'excès de bismuth. Le diagramme de diffraction associé à cette microstructure correspond à celui obtenu dans le cas d'un film traité conventionnellement sur lequel la

contribution de grains en forme de plaquette entraîne l'apparition des réflexions appartenant à la famille de plan $(00l)$.

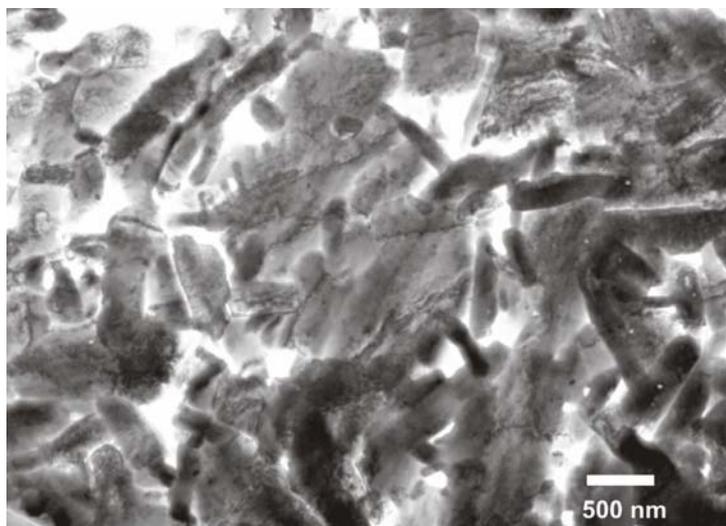


Figure 42 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de BBT15 traité 30 minutes à 800°C (RTA).

- Le film constitué d'une couche de nucléation et cristallisé par traitement rapide (Figure 43) est plus fortement texturé selon les plans cristallins $(00l)_{BBT15} // (400)_{Si}$ que précédemment. On remarque encore la présence de grains de forme allongée mais en moindre proportion.

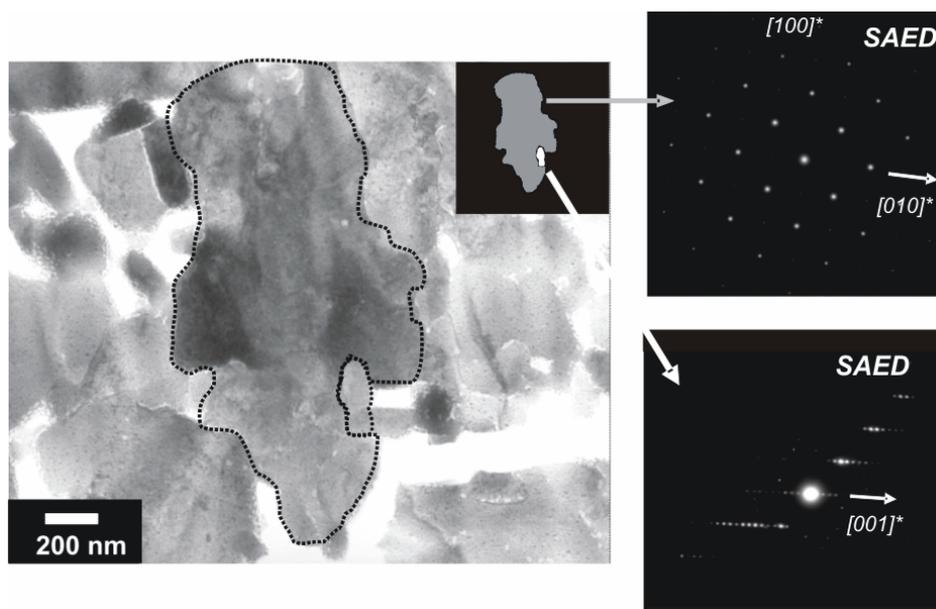


Figure 43 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de BBT15 traité 30 minutes à 800°C (RTA) et déposé sur une couche de nucléation.

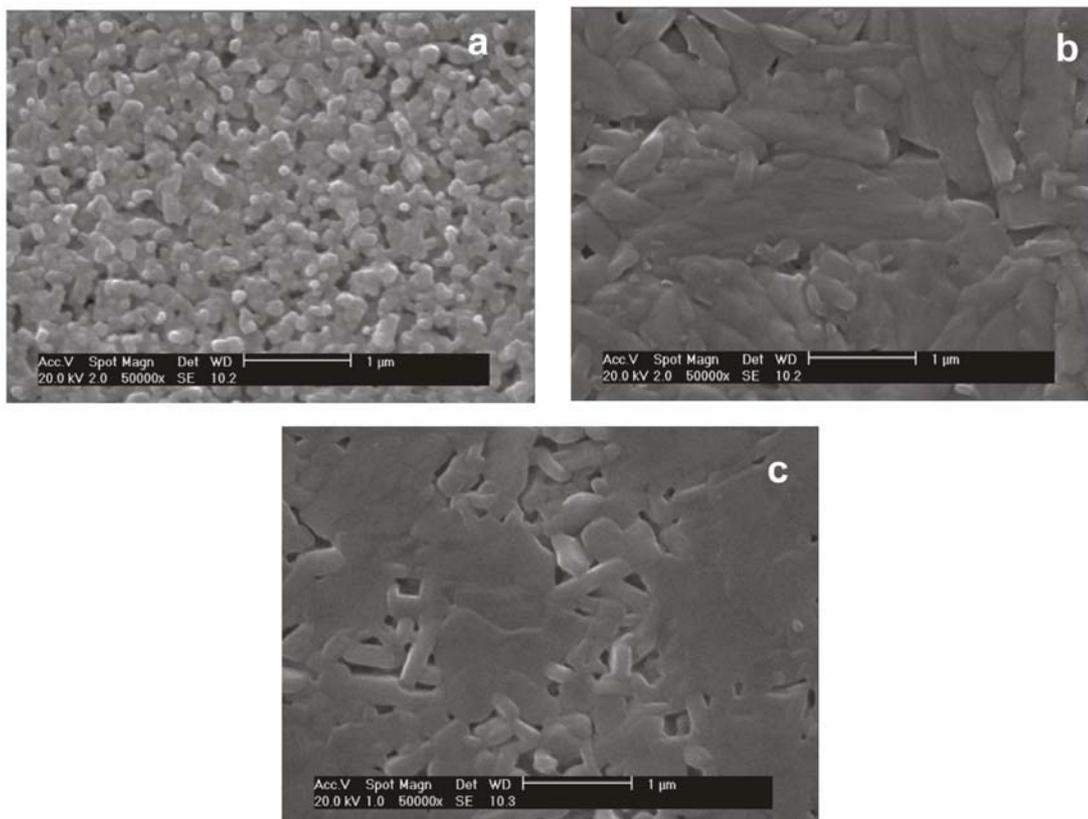
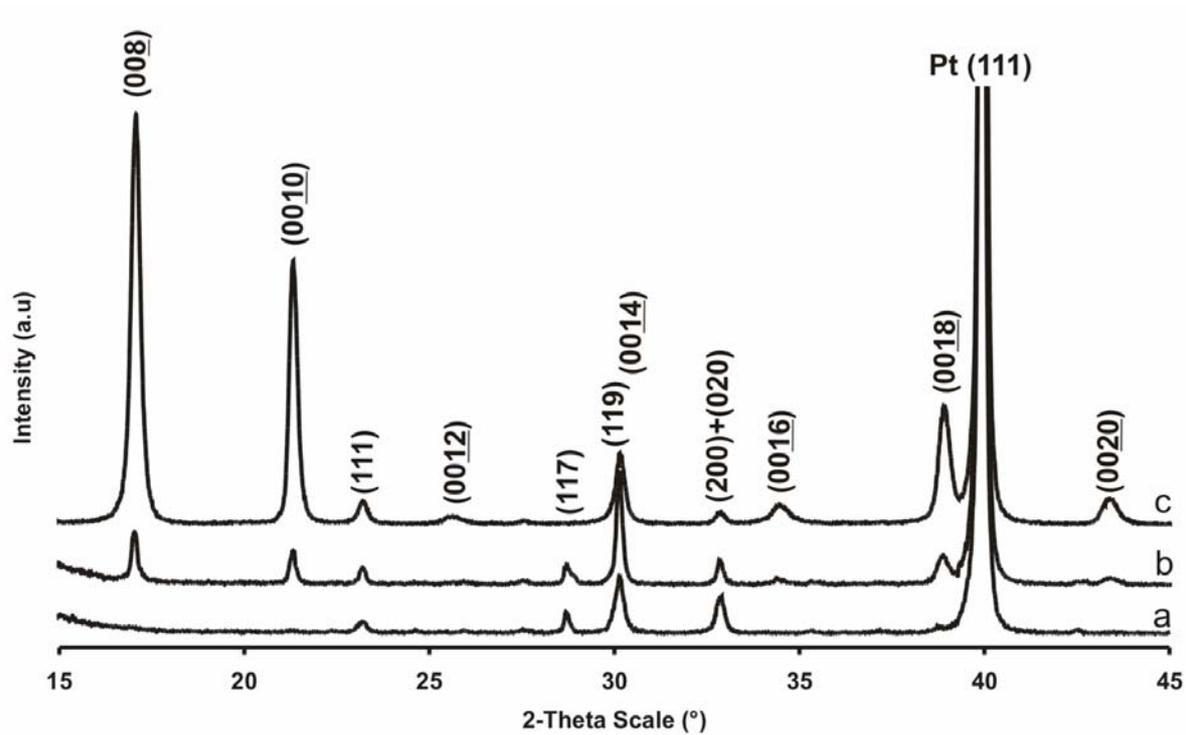


Figure 44 : Diagrammes de diffraction des rayons X et micrographies MEB correspondantes de trois films de BBT15 issus d'un sol surstoechiométrique en bismuth (15%). (a) 30min/800°C/TC 10°C.min⁻¹, (b) 30min/800°C/RTA, (c) 30min/800°C/RTA* avec couche de nucléation.

3.4.2 Modèle de cristallisation sur platine en fonction de la rampe de chauffe

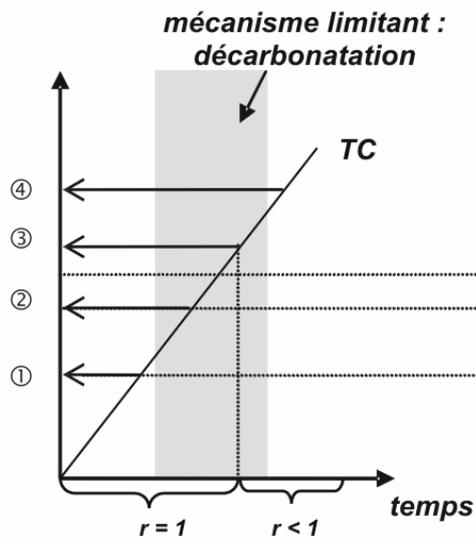
Nous avons déjà remarqué dans l'étude sur les xérogels de *SBT15/BBT15* la possibilité d'obtenir des grains anisotropes de *SBT15* et *BBT15* dont la forme de plaquettes pouvait être reliée à l'effet d'un excès de bismuth dans la solution précurseur. Il s'agit là d'un résultat important et il faut noter que la croissance anisotrope s'effectue perpendiculairement à la direction d'empilement des blocs de structure pérovskite. Pour la croissance de monocristaux en flux de bismuth, il est nécessaire d'utiliser un rapport molaire (4:1) d'oxyde de bismuth et de phases d'Aurivillius alors que l'utilisation d'un ratio molaire (1:1) ne permet pas la croissance de monocristaux.

3.4.2.a Traitement TC

Dans le cas de la solution de *BBT15* avec 15% d'excès de bismuth ($r = 1,15$) et d'un traitement TC (Figure 45), c'est la nucléation homogène qui est favorisée tandis que le rapport $r > 1$ inhibe la nucléation de la phase pyrochlore intermédiaire ; la diffusion du bismuth excédentaire devient le paramètre limitant des réactions à l'état solide. La diminution de la teneur en bismuth aux interfaces induit la mise en place d'une force motrice de migration entre le cœur du matériau et les interfaces déficitaires. Lorsque le rapport r tend vers 1, la réaction de décarbonatation est relativement avancée et la nucléation de la phase d'Aurivillius est possible.

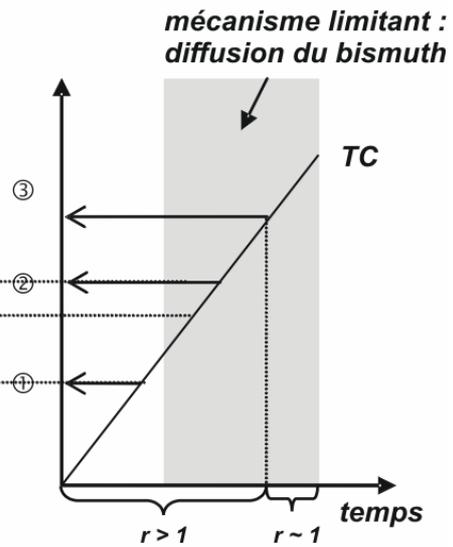
La croissance granulaire, activée par la température de nucléation de *BBT15*, supérieure à celle observée dans le cas d'une solution stœchiométrique, suit la nucléation et transforme rapidement l'ensemble de la matrice avant que le rapport r ne devienne préjudiciable à la cristallisation de *BBT15* et ne favorise pas l'apparition d'une phase pyrochlore déficitaire en bismuth.

Sol stœchiométrique



- ① Nucléation $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- ② Nucléation BBT15
- ③ Croissance granulaire de BBT15
- ④ Nucléation $\text{Bi}_{1,74}\text{Ti}_2\text{O}_{6,624}$

Sol surstœchiométrique



- ① Début de la décarbonatation
- ② Nucléation homogène de BBT15
- ③ Croissance granulaire de BBT15

Figure 45 : Etapes des phénomènes supposés être à l'œuvre dans le cas d'un sol stœchiométrique et surstœchiométrique en bismuth dans le cas de films déposés sur platine ($10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

3.4.2.b Traitement RTA

Dans le cas d'un traitement rapide RTA, la valeur de r diminue plus lentement que précédemment à cause de la diminution du temps de séjour à haute température et la force motrice de cristallisation étant faible, l'énergie libre de la nucléation est augmentée. La nucléation hétérogène devient prépondérante et la mobilité des atomes étant grande à la température de recuit, la croissance anisotrope s'exerce sur les *nuclei* situés sur les interfaces. Rappelant que l'épaisseur du film est de l'ordre de 350 nm dans le cas d'un sol avec un excès de 15% de bismuth et que les grains subissent une croissance anisotrope selon la direction perpendiculaire au paramètre c , nous constatons la présence de larges grains parallèles ou obliques à la surface. Il est important de noter que la largeur apparente des grains de forme allongée est voisine de l'épaisseur du film (Figure 46).

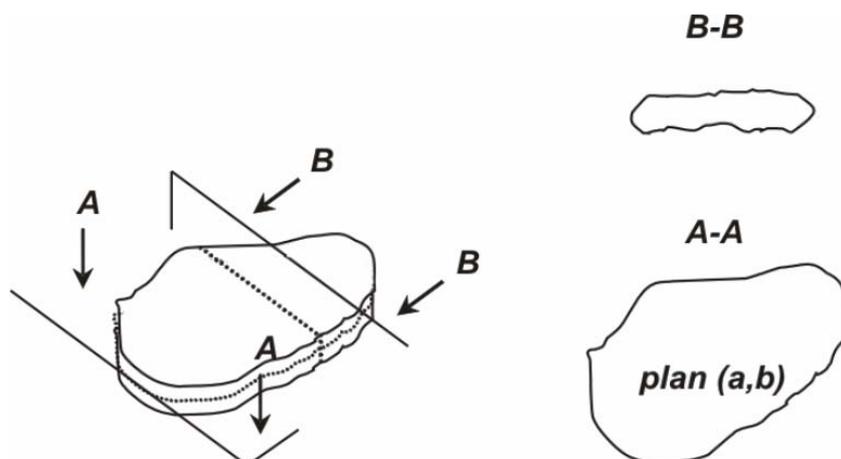


Figure 46 : Dessin représentant un grain en forme de plaquette en 3D puis en coupe suivant deux directions.

3.4.2.c Traitement RTA* :

La texturation des films minces obtenus par voie chimique dépend fortement de l'épaisseur du film car il est difficile de ne favoriser que la nucléation interfaciale ; dans le cas d'un film relativement épais, il intervient souvent une nucléation homogène au cœur du film avant que le front de nucléation issu des interfaces n'ait eu le temps de transformer entièrement le film amorphe.

La couche de nucléation mesure approximativement 70-80 nm (déduction faite sur l'épaisseur du film composé de 5 couches). Nous sommes donc en présence d'une faible épaisseur caractérisée par un rapport surface sur volume élevé qui va permettre aux *nuclei* de se développer au niveau des interfaces.

Un autre paramètre important qui favorise la nucléation hétérogène (à l'interface interne) réside dans la possibilité d'établir une affinité cristallographique entre l'électrode de platine et les grains qui composent le film. De tels réseaux de coïncidence abaissent considérablement la barrière de nucléation ΔG^* et constitue des sites de nucléation préférentiels qui permettent localement d'établir une croissance hétéroépitaxiale.

De nombreuses publications ont émis l'hypothèse que les plans réticulaires (111) du platine induisaient une croissance des blocs de type pérovskite de la phase d'Aurivillius le long de la direction d'empilement c. Cependant, force est de constater

qu'il n'existe pas de réseaux de coïncidence probants entre les plans réticulaires (111) du platine et ceux d'indices de Miller (00ℓ) ou (hkl) de la phase d'Aurivillius (à part les plans d'indice (109) qui correspondrait à un plan (111)_p d'une maille élémentaire de structure perovskite). Dans le cas des PZT, il a été observé l'apparition d'une phase intermétallique métastable (Pb-Pt) qui possèderaient un meilleur accord paramétrique avec le film de PZT d'une part et avec l'électrode de platine d'autre part. Par analogie, certains chercheurs ont mis en évidence l'équivalent (Bi-Pt) dans le cas des phases d'Aurivillius.

Nous ne pensons pas que la formation de ces alliages métastables joue ici un rôle primordial en comparaison avec le facteur que représente le type de substrat.

Nous proposons dans le modèle suivant que la texture (00ℓ) observée par diffraction des rayons X soit le résultat de la nucléation hétérogène à l'interface externe.

Trois explications semblent envisageables :

- les barrières de nucléation hétérogène et homogène sont voisines et la croissance de *nuclei* provenant du cœur du matériau vient entraver la croissance anisotrope de grains (00ℓ) issus de la nucléation hétérogène à l'interface externe,
- la nucléation hétérogène aux deux interfaces est concurrentielle et les grains (00ℓ) au niveau de l'interface externe sont entravés dans leur croissance, de la même manière que précédemment, par la présence d'autres plaquettes non parallèles à la surface,
- la nucléation hétérogène à l'interface externe produit quelques *nuclei* d'orientations diverses qui vont croître jusqu'à se rencontrer ou entrer en contact avec l'interface interne.

Le traitement rapide RTA favorise à la fois la nucléation hétérogène mais aussi la croissance anisotrope. Lorsqu'un certain nombre de *nuclei* sont dans la capacité de croître $r > r^*$ (r^* taille critique d'un *nucleus*), la croissance fait immédiatement suite dans la direction perpendiculaire à c jusqu'à ce que la matrice

soit consommée, ou que le grain atteigne une limite physique comme une interface ou un grain cristallisé.

Si nous définissons un angle d'inclinaison ω entre la normale au plan (a,b) de la phase d'Aurivillius et la normale au plan du substrat (*Figure 47*), il est possible de comparer le film mince à une distribution de plaquettes fonction de ω ($\omega \in [0,90^\circ]$). Les grains dont l'angle d'inclinaison ω vaut 90° correspondent à des grains dont le plan (a,b) est perpendiculaire au substrat tandis qu'un angle nul équivaut à un grain dont le plan (a,b) est parallèle au substrat.

Une étude plus approfondie de la texture par diffraction ou par microscopie *MET* pourrait nous informer sur la régularité de l'épaisseur des grains anisotropes. La détermination de l'axe de zone (normale à la surface de l'échantillon) d'un grand nombre de grains et la mesure de l'épaisseur apparente doivent permettre de remonter à l'épaisseur réelle et de vérifier si tous les grains, quel que soit l'orientation du *nucleus* initial, possèdent la même vitesse de croissance granulaire dans le plan (a,b) . Dans la suite du modèle, nous supposons que la vitesse de croissance est indépendante de l'orientation initiale du *nuclei* tant que ce dernier ne possède pas de relations de coïncidence avec l'électrode.

Toutes les considérations précédentes (faible épaisseur, faible volume de matière, croissance activée...) permettent de dire que la croissance granulaire de *nuclei* aléatoirement orientés induit nécessairement un certain degré de texture. Seuls les *nuclei* dont les plans de croissance $(00l)$ sont parallèles ou quasi-parallèles (faibles valeurs de ω) possèdent virtuellement l'espace suffisant pour croître sans rencontrer d'obstacles physiques comme l'interface interne et externe (*Figure 48*). Ces *nuclei* sont néanmoins entravés lorsqu'ils rencontrent des grains obliques ($\omega \neq 0^\circ$) ou d'autres grains anisotropes ($\omega \sim 0^\circ$). La majorité de la surface sera donc couverte par des grains relativement larges et faiblement désorientés (faible ω).

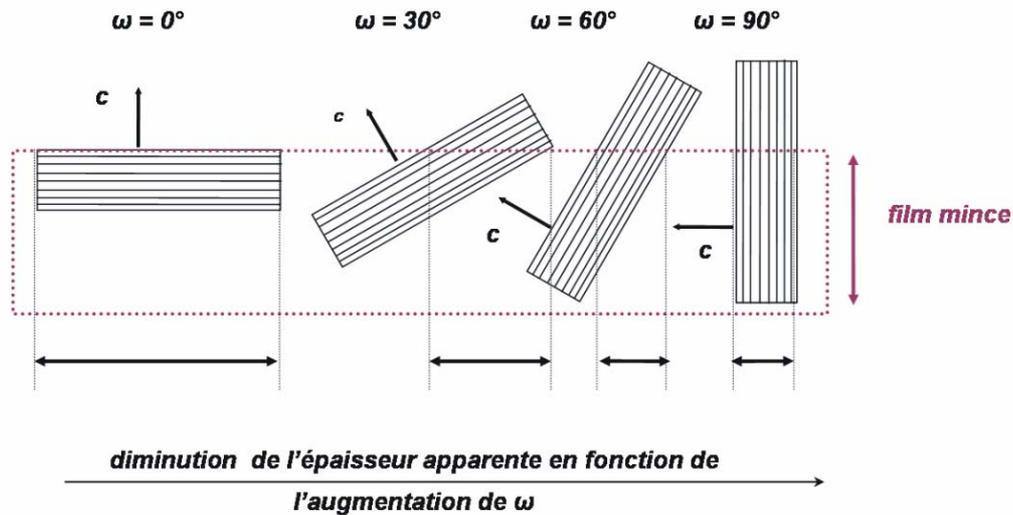


Figure 47 : Evolution de la section apparente des grains anisotrope en fonction de l'angle ω que fait la normale à ces grains avec la normale au substrat.

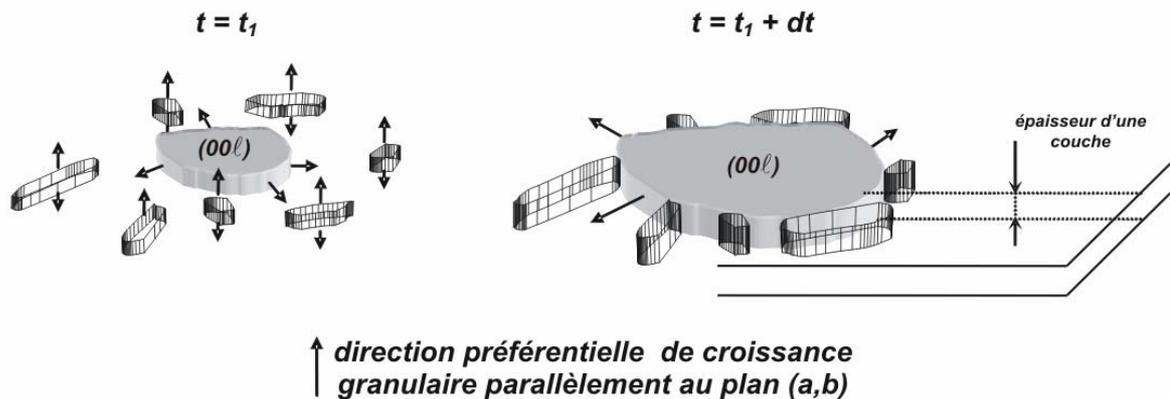


Figure 48 : Croissance anisotrope de grains de phases d'Aurivillius et limitation par l'épaisseur d'une couche (~60-70 nm).

La couche de nucléation avec sa texture partielle induite par la croissance anisotrope de *nuclei* perpendiculairement à l'axe c va servir de site de nucléation préférentielle pour les couches amorphes que l'on dépose dessus en vue d'obtenir un film d'épaisseur comparable aux autres films présentées dans cette étude (Figure 49).

La nucléation à l'interface interne est souvent énergétiquement plus favorable que celle qui se situe à l'interface externe. Dans le cas présent, l'affinité

cristallochimique entre les grains de la couche de nucléation et les *nuclei* appartenant aux couches amorphes supérieures justifie que la croissance s'effectue préférentiellement à l'interface externe de la couche de nucléation (faible énergie interfaciale) conduisant à un volume important de grains orientés avec leur plan $(00l)$ parallèlement au substrat.

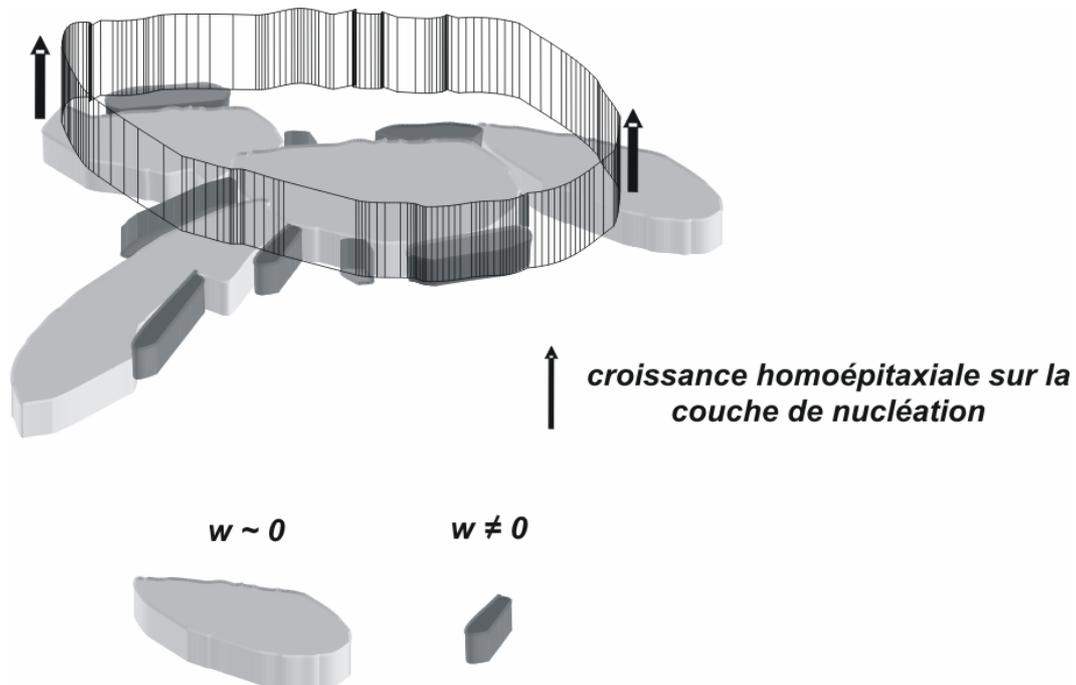


Figure 49 : Mode de croissance des grains de phases d'Aurivillius sur une couche de nucléation dont la surface supérieure présente une majorité de grains anisotrope parallèle au substrat.

L'utilisation d'un diffractomètre asymétrique dévolu à l'étude de la texture permettrait de déterminer quantitativement le rapport volumique de grains orientés $(00l)/(400)_{Si}$ dans le cas d'un film traité RTA composé de 5 couches et d'un film composé d'une seule couche (couche de nucléation).

Dans l'optique de vérifier l'effet du substrat sur la nucléation hétérogène, nous avons procédé au dépôt de films sur un substrat de type 2 ; on peut constater sur les diagrammes de diffraction ci-dessous (Figure 50) que la texture normale $(00l)$ des grains de BBT15 est drastiquement augmentée tandis que la contribution des grains obliques n'est presque plus décelable au travers des réflexions repérées par des flèches.

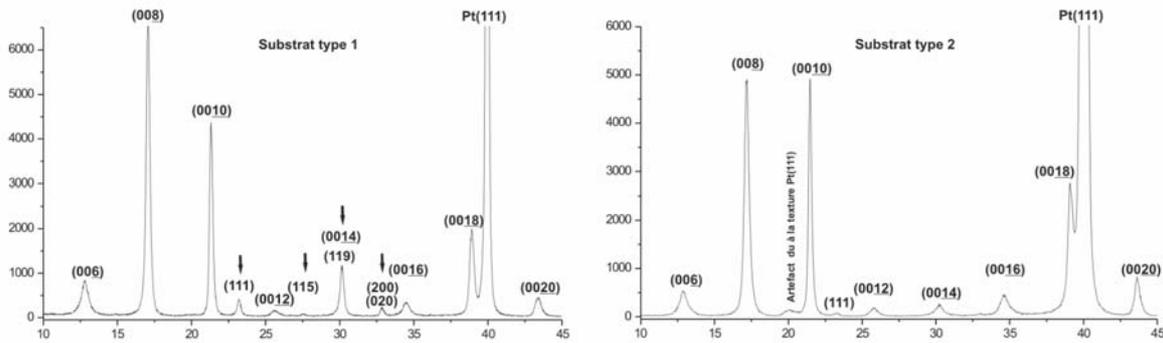


Figure 50 : Diagrammes de diffraction des rayons X traduisant l'effet de l'orientation des grains de platine sur l'orientation finale du film mince de BBT15 (RTA*). Les flèches mettent en évidence les réflexions autres que (00ℓ) notamment dans le cas du film mince déposé sur le substrat 1.

La texture $(111)_{Pt}$ du platine exacerbe donc la croissance de grains possédant une faible inclinaison ω . Si la texture est optimisée par l'utilisation d'un substrat de type 2, il convient d'essayer de comprendre comment l'électrode de platine affecte la texture ou l'état de cristallisation de la couche de nucléation qui est à l'origine de la nucléation et de la croissance homoépitaxiale.

A la différence du substrat 2, le substrat de type 1 est composé d'une électrode platinée possédant une texture (111) non exclusive. Il existe donc un certain nombre de grains d'orientation aléatoire autre que $(111)_{Pt} // (400)_{Si}$ (soit $\{h,k,\ell\} \neq \{1,1,1\}$) capables d'agir comme des sites de nucléation pour la croissance de grains obliques de BBT15 ($\omega \neq 0$) tel que $\{h,k,\ell\} \neq \{0,0,\ell\}$ (réflexions relevées par les flèches sur le premier diagramme Figure 50).

En conclusion, le platine texturé selon les plans (111) du substrat de type 2 favorise la nucléation hétérogène de *nuclei* (00ℓ) à l'interface externe de la couche de nucléation en offrant moins de sites énergétiquement favorables aux *nuclei* obliques observés dans le cas du substrat de type 1. Le film croît alors de façon préférentielle couche par couche jusqu'à ce que la matrice soit entièrement cristallisée. Cette croissance est suffisamment activée pour que l'on puisse abaisser le temps de recuit nécessaire à la cristallisation de toute l'épaisseur. On peut ainsi réduire la durée de traitement thermique de la couche de nucléation à 2 minutes et celle du film final à 5 minutes dans le cas d'un substrat de type 2 tout en préservant l'effet de texture selon les plans (00ℓ) .

3.5 Etudes complémentaires

Cette dernière section se propose de compléter l'étude en illustrant le rôle non négligeable que peut jouer le substrat dans les procédés de dépôts de films minces lorsque ce dernier possède une large affinité structurale et cristalochimique avec le film cristallisé.

Nous verrons ensuite que le système de *SBT15* caractérisé par un excès de 15% de bismuth se comporte semblablement à celui de *BBT15* dans le cas des traitements rapide *RTA* et *RTA**. Il existe néanmoins une différence majeure en ce qui concerne l'échantillon de *SBT15* traité thermiquement avec une rampe de chauffe conventionnelle *TC* à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nous verrons en dernier lieu quels sont les effets stoechiométriques liés à la teneur en cation *A* ($\text{Sr}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$) des solutions précurseurs sur la microstructure, les défauts microstructuraux et finalement sur les différences orientations des films minces fabriqués.

3.5.1 Dépôts sur substrats monocristallins

Le même procédé appliqué à un substrat monocristallin SrTiO_3 taillé selon ses plans réticulaires (*001*) conduit à la mise en place d'une texture normale (*00 ℓ*) quasi-exclusive du film mince parallèlement à la famille de plans (*001*) du substrat. Dans ce cas précis, il convient de prendre en compte l'abaissement considérable de la barrière énergétique de nucléation à l'interface interne grâce à un accord paramétrique satisfaisant (inférieur à 1%) entraînant vraisemblablement une croissance hétéroépitaxiale de la couche de nucléation de *BBT15* sur le substrat (*Figure 51*), puis une croissance homoépitaxiale des couches supérieures sur la couche de nucléation de *BBT15*.

Dans le cas de *SBT15* (*Figure 52*), l'accord paramétrique est meilleur que précédemment. Les mailles élémentaires de structure perovskite de la phase *SBT15* prolongent aisément l'enchaînement du réseau perovskite du substrat avec un minimum de contrainte ce qui se traduit par une texture presque totale du film sur

son substrat. Il conviendrait de faire l'étude de l'orientation normale et dans le plan de ces deux films afin d'en tirer les conclusions adéquates en matière de mozaïcité, de microdéformations, de fréquence de fautes d'empilements selon l'axe c...

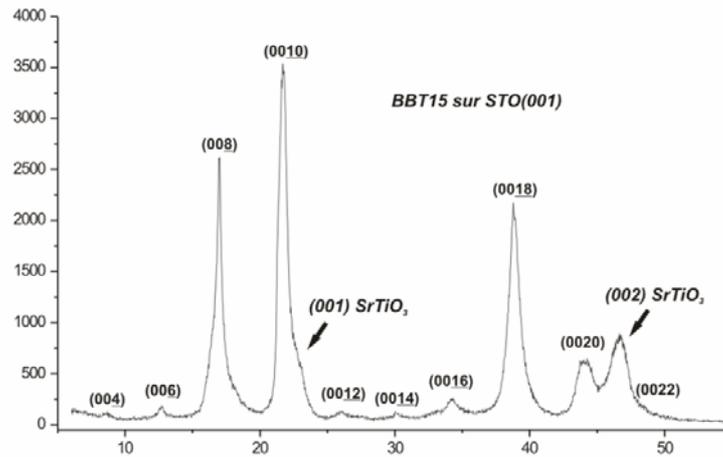


Figure 51 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de BBT15 déposé sur monocristal de titanate de strontium (repéré par les flèches). On remarquera le profil fortement Lorentzien des réflexions (00 l) qui traduit une forte densité de fautes d'empilement parallèlement à ces plans denses.

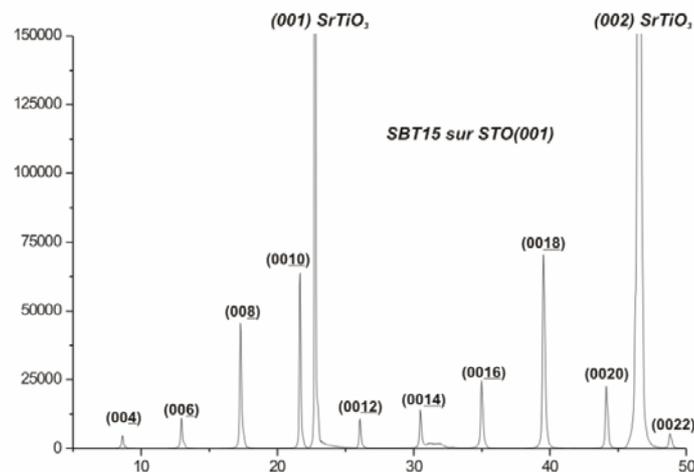


Figure 52 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de SBT15 déposé sur monocristal de SrTiO_3 .

3.5.2 Système SBT15 (1//4,6//4)

Nous avons ensuite été amené à vérifier que l'effet de l'excès de bismuth (15% d'excès de bismuth) dans le système de *SBT15* conduit aussi à un effet de texturation confirmant ainsi le strict rôle de la stœchiométrie et du procédé. Les diagrammes de diffraction et les microstructures sont donnés dans la figure suivante (*Figure 53*). Nous sommes ainsi en mesure de dire que l'effet de la rampe de chauffage induit bien la formation d'un certain nombre de grains en forme de plaquette disposés parallèlement au substrat (diagramme et microstructure *b*). Le diagramme de diffraction *c* correspondant à un film cristallisé au moyen d'un traitement *RTA** (avec couche de nucléation) montre, comme son homologue du système *BBT15*, un fort effet de texture selon les plans réticulaires (*00ℓ*) de la phase *SBT15*. Le film est composé d'un enchevêtrement de plaquettes relativement dense.

Dans le cas du film traité avec une rampe de chauffe $TC\ 10^{\circ}C.min^{-1}$, nous constatons que la microstructure est composée d'une multitude de grains allongés. D'après le diagramme de diffraction (*Figure 53(a)*), nous sommes bien en présence d'un film de *SBT15* cependant l'intensité diffractée par les plans (*200*) et (*020*) est plus élevée que le rapport d'intensité indiqué dans le fichier *JCPDS* de ce matériau. Les résultats précédents posent le problème d'une nucléation spécifique dans le cas de *SBT15* et d'un traitement *TC*. Afin de répondre à cette question, nous proposons l'interprétation suivante :

La spécificité du système de *SBT15* par comparaison avec celui de *BBT15* porte sur la température de décomposition des carbonates de strontium et respectivement de baryum.

Rem. : Ces derniers se décomposent classiquement à $1000^{\circ}C$ pour $SrCO_3$ et $1400^{\circ}C$ pour $BaCO_3$ dans le cas de composés purs (*Aldrich chemicals*). Transposés à notre système à savoir des molécules relativement isolées de carbonates métalliques, il est possible de voir cette température de décomposition abaissée, d'une part, à cause de la nature dispersée de ces molécules et, d'autres part, pour des raisons réactionnelles puisqu'ils finissent par réagir avec la matrice riche en bismuth et en titane pour former la phase d'Aurivillius.

La température de décomposition est d'autant plus abaissée pour les carbonates de strontium que ces derniers sont moins stables thermiquement que

ceux de baryum. Le strontium est donc « disponible » à plus basse température que son homologue le baryum et permet à *SBT15* de nucléer. En outre, la force motrice de cristallisation à « basse température » est élevée ce qui abaisse d'autant les barrières énergétiques des mécanismes de nucléation mixtes, homo- et hétérogène.

Le film en cours de cristallisation est équivalent à une matrice inorganique contenant un grand nombre de *nuclei* qui ne peuvent croître que lorsque le bismuth excédentaire est partiellement éliminé du réseau. Ces deux paramètres clés, à savoir des *nuclei* d'orientation aléatoire dans tout le volume du film et le retardement de la croissance granulaire dû à l'excès de bismuth, permettent d'atteindre une température dans le film plus élevée que la température de nucléation qui favorise alors la diffusion des espèces cationiques et surtout une croissance anisotrope des *nuclei*.

L'enchevêtrement résultant et le nombre de grains en forme de plaquettes ne se trouvant pas parallèles au substrat empêchent les *nuclei* orientés parallèlement au substrat de croître latéralement. Au final, la contribution au diagramme de diffraction des rayons X des grains de *SBT15* possédant une orientation $(00l)$ parallèlement au substrat est quasiment nulle alors que celles des grains d'indice de Miller (hkl) avec $(h,k) \neq (0,0)$ ayant une orientation parallèle au substrat sont majoritairement présentes. La statistique des grains présentant une orientation $(h00)$ ou $(0k0)$ parallèlement au substrat est largement augmentée. Ce dernier point trouve une justification phénoménologique par le fait qu'un grain ait plus de chance de rencontrer un obstacle en la personne d'autres grains de *SBT15* avant d'atteindre les limites physiques du film que son angle ω qui caractérise sa normal au plan (a,b) avec la normal au substrat s'éloigne de 90° (Figure 47).

Rem. : Il est à noter que ce genre d'orientation est favorable à l'établissement d'une valeur plus importante de la polarisation rémanente du film mais la densité du dépôt reste dans ce cas à optimiser (axe polaire dans *SBT15* et *BBT15* $\langle a00 \rangle$).

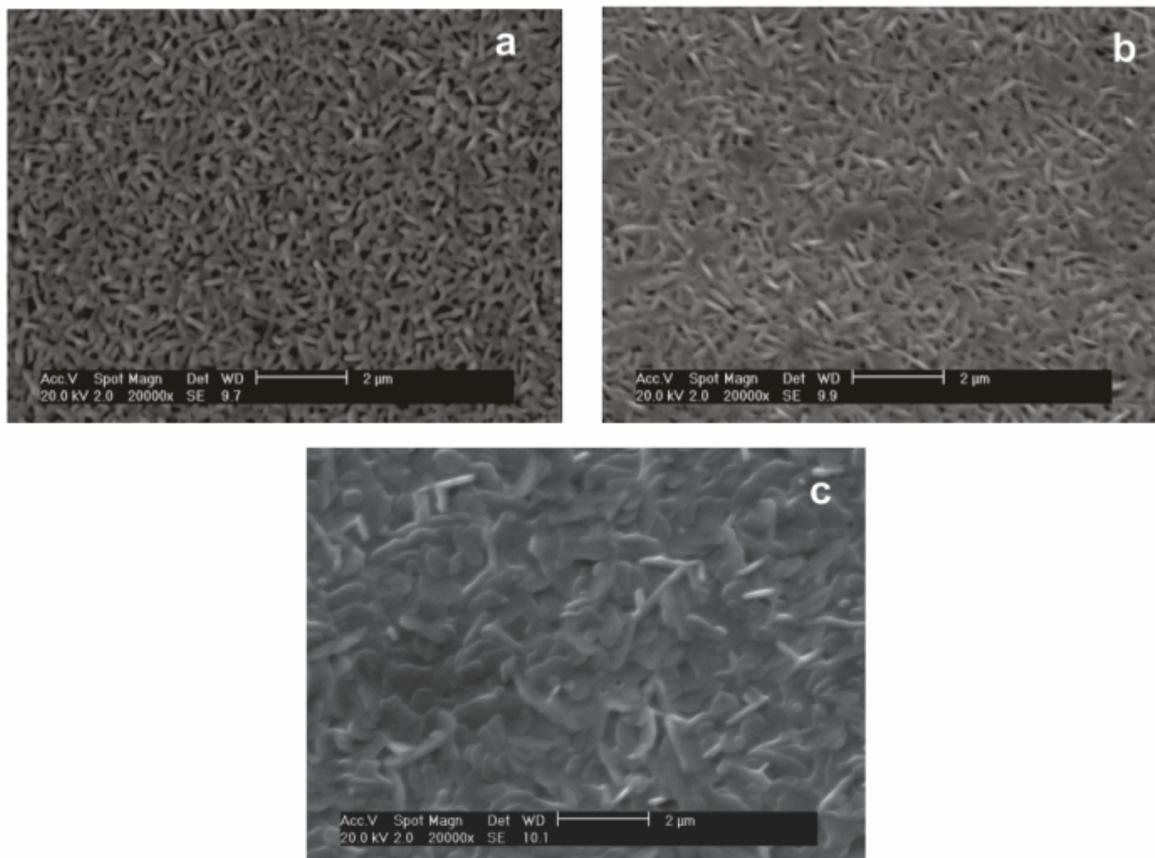
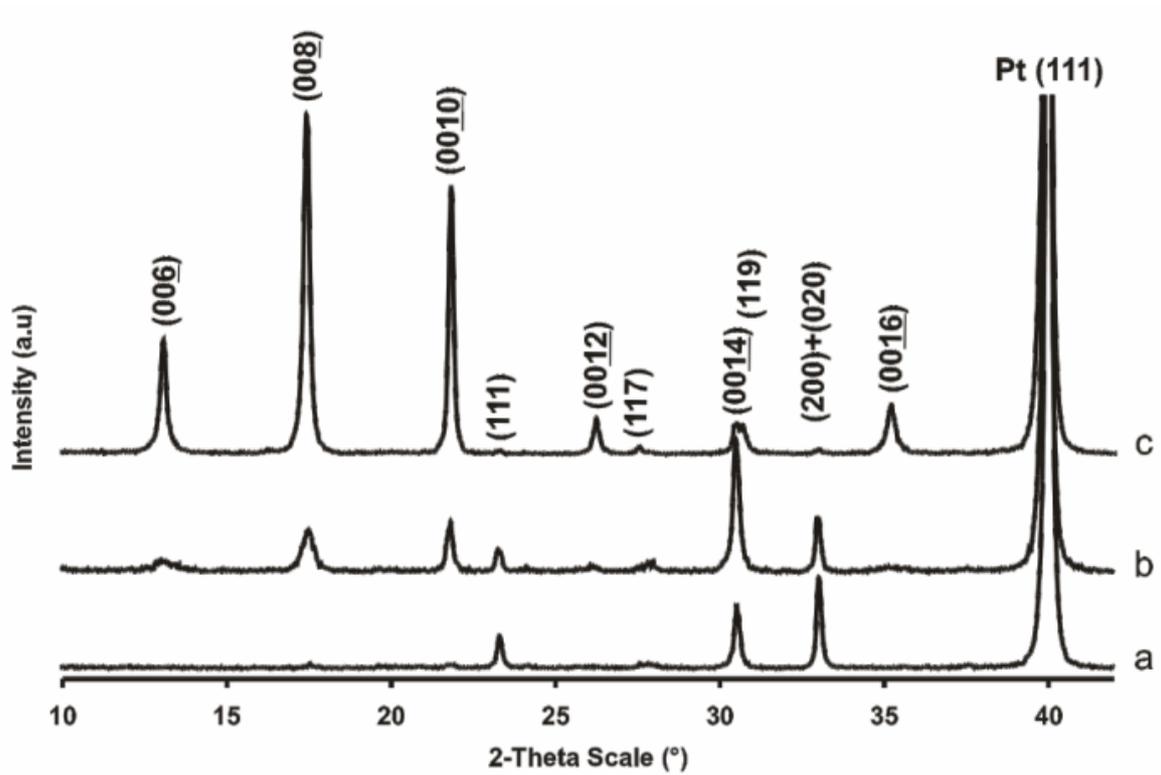


Figure 53 : Diagrammes de diffraction des rayons X et micrographies MEB correspondantes de trois films de SBT15 issus d'un sol surstoechiométrique en bismuth (15%). (a) 30min/800°C/TC 10°C.min⁻¹, (b) 30min/800°C/RTA, (c) 30min/800°C/RTA* avec couche de nucléation.

3.5.3 Effets stœchiométriques

Plusieurs phases d'Aurivillius existent dans les systèmes pseudo-binaires $A''TiO_3-Bi_4Ti_3O_{12}$ ($A=Ca, Ba, Sr$ et Pb) [174] avec des rapports Bi/Sr très différents tels que $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($m = 3$) ou $A''_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ($m = 5$). La composition nominale des sols utilisés, surstœchiométrique en Bi ($Bi/A \sim 4,6$), compense la perte de bismuth se produisant en cours de synthèse et les études réalisées par diffraction des rayons X indiquent bien l'obtention d'une phase unique de type $A''Bi_4Ti_4O_{15}$ ($Bi/A = 4,0$). La question que l'on peut se poser est de savoir comment se traduit l'opposition « **excès de Bi initial** »/« **perte de Bi en cours de synthèse** » à l'échelle microstructurale. Dans ce but une étude par microscopie électronique en transmission a été effectuée et quelques films ont été amincis, d'abord mécaniquement puis par bombardement d'un faisceau d'ions, afin d'obtenir des échantillons suffisamment minces pour être transparents aux électrons.

3.5.3.a Défauts microstructuraux inhérents à l'utilisation d'un excès de bismuth dans la composition nominale de la solution précurseur

En 1995, Atsuki *et al.* émirent l'hypothèse que la structure des grains de forme allongée était principalement liée à l'utilisation des sels métalliques de la famille des 2-éthylhexanoates métalliques [175]. D'après Hayashi *et al.* [176], ce sont les coordinations des cations au sein de la solution ou du film mince organométallique qui déterminent fondamentalement les caractéristiques de nucléation ou de croissance cristalline de la phase d'Aurivillius. Mais si la chimie, qui est à l'œuvre dans les procédés de dépôts, a une action indéniable, les teneurs en cations A ou en oxygène dans les solutions et les films ont démontré qu'elles étaient fondamentales et qu'elles possédaient un effet significatif. En effet, le rôle de la teneur en bismuth et l'utilisation d'un excès en bismuth a été, maintes fois, commentée et justifiée du point de vue de la cristallisation, de la morphologie spécifique constatée et enfin de la réponse ferroélectrique de tels dépôts. De même, la cristallisation d'une phase intermédiaire de structure fluorine dans le cas des phases $SrBi_2Ta_2O_9$ ou son homologue $SrBi_2Nb_2O_9$ a fait l'objet de nombreux articles et donné lieu à un nombre important de spéculations concernant l'influence et le caractère précurseur de ces

phases intermédiaires. En outre, certains auteurs signalent la présence d'un excès de bismuth au terme de la cristallisation sous la forme de bismuth métallique piégé aux joints de grains triples [177, 178] ou d'une phase intermétallique Bi_2Pt [179].

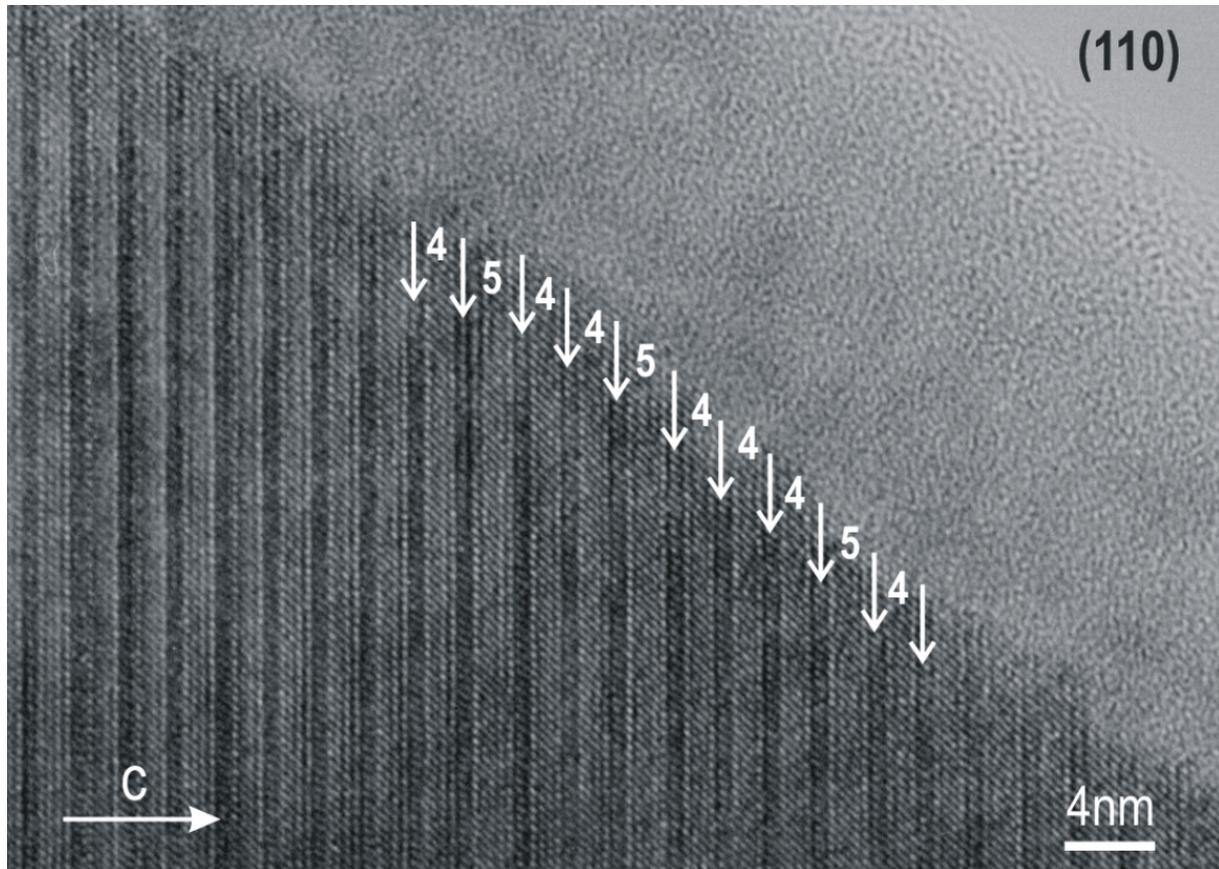


Figure 54 : Fautes d'intercroissance ($m = 5$) dans un échantillon de SBT15 ($m = 4$).

Pour résumer les travaux réalisés sur certains échantillons, il est apparu qu'effectivement la phase formée est bien de type $A''Bi_4Ti_4O_{15}$ à l'exclusion de toute autre phase de type Aurivillius. En revanche, l'écart à la stoechiométrie idéale se traduit par la présence de deux type de fautes. D'une part, il peut exister des fautes d'intercroissance qui correspondent à l'existence de blocs perovskite différents de ($m = 4$) dans la séquence d'empilement blocs perovskite/feuilletts Bi_2O_2 . Sur l'image haute résolution obtenue sur un échantillon SBT15 déposé sur substrat monocristallin de titanate de strontium (Figure 54), on voit la présence de quelques blocs perovskite ($m = 5$) dans la séquence d'empilement, ce qui semble indiquer que la perte de bismuth a été plus importante que l'excès initial. Ce défaut plan étendu implique localement un large écart à la stoechiométrie puisque pour ce bloc, la

composition supposée correspond à $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$. La présence de fautes d'empilement en grand nombre modifierait de façon notable l'intensité diffractée avec la présence de diffusion diffuse le long de la direction c^* . Ce type de défaut n'est cependant pas majoritairement rencontré dans nos échantillons et peut être considéré comme marginal.

Le type de défauts que nous observons le plus fréquemment est un défaut dit de « cisaillement » comme illustré sur la [Figure 55](#), obtenue à partir d'un échantillon (a) $SBT15-RTA^*$ et (b) $BBT15-RTA^*$ sur silicium platiné. Sur la [Figure 55\(c\)](#), un schéma représente un cas simple de cisaillement « droit » selon la direction c ou les blocs de type perovskite restent toujours composés de quatre couches d'octaèdres. Au sein de la maille, la composition moyenne ($m = 4$) est donc conservée malgré les discontinuités du feuillet Bi_2O_2 . Le cisaillement n'est pas tant « physique » que « chimique » au sens où seule la répartition des cations est modifiée de part et d'autre de plans atomiques continus (séquence $AO-BO_2$ dans le cas des blocs perovskite et $BiO-\square_2$ dans le cas des feuillets Bi_2O_2). Comme illustré par les deux exemples, expérimentalement, ces défauts sont rarement « droits » mais se trouvent selon des plans obliques ([Figure 55\(a\)](#)) et forment des « enveloppes » ([Figure 55\(b\)](#)). Les zones fautées, dans lesquelles des écarts à la stoechiométrie idéale tant cationiques qu'anioniques existent, sont d'un volume très faible en regard de la matrice de composition générale voisine de $A''Bi_4Ti_4O_{15}$ et n'affecteront que peu l'intensité diffractée. A noter que ce type de défauts n'est pas spécifique à la technique de dépôt utilisée, puisqu'il a également été observé sur des films de $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ($m = 5$) déposés par voie physique [180].

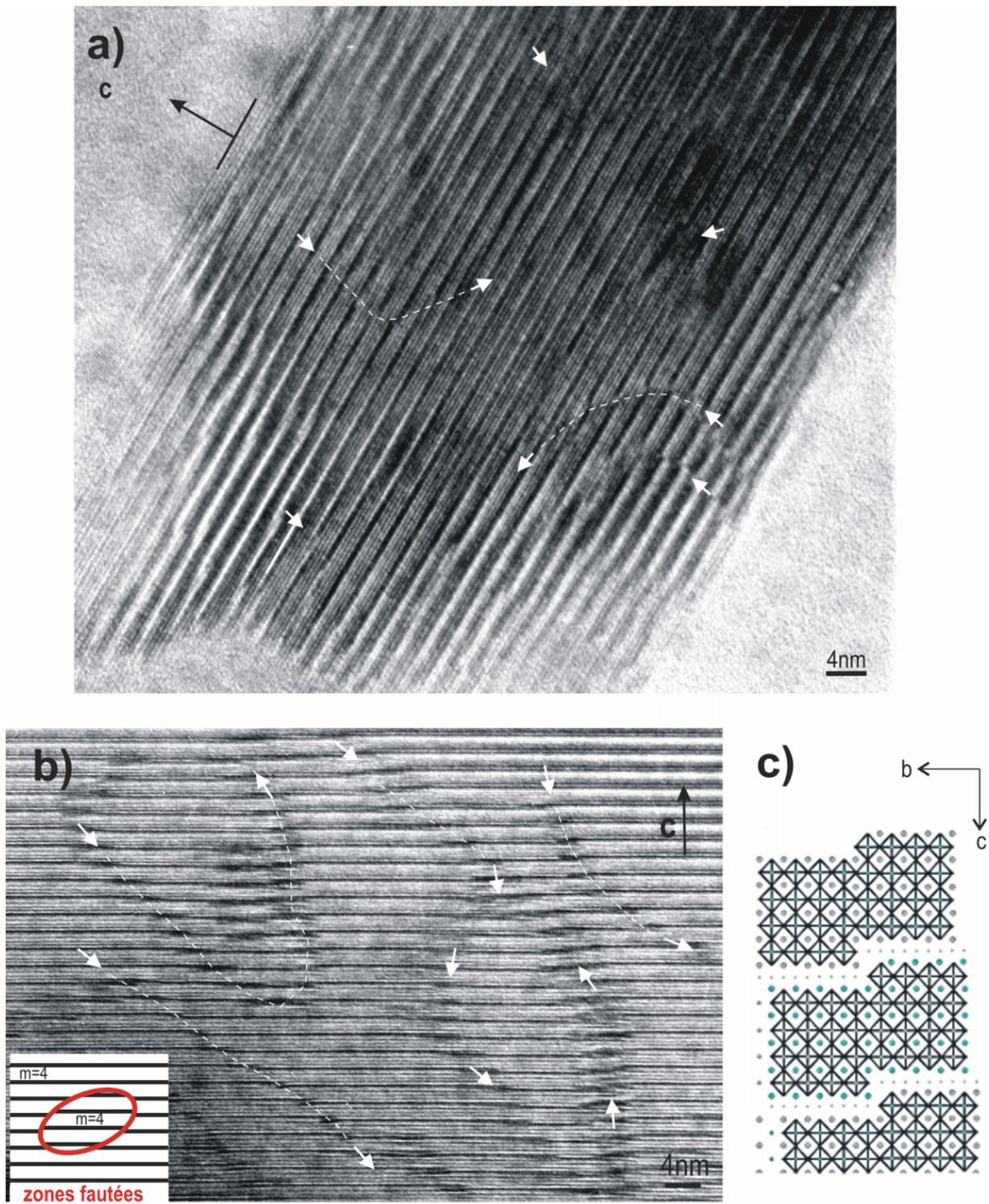


Figure 55 : Fautes de « cisaillements » observées : (a) sur un composé SBT15-RTA* (Sr/Bi/Ti : 0,9/4,6/4), (b) sur un composé BBT15-RTA*, (c) schéma d'un cisaillement ($m = 4$).

3.5.3.b Cas d'une sous stœchiométrie en strontium

- Preamble

Depuis quelques années, l'accent est donné à l'étude de la non-stœchiométrie en strontium au sein des cavités cuboctaédriques de la phase $SrBi_2Ta_2O_9$. Noguchi *et al.* ont rapporté que les films minces obtenus par décomposition d'organométalliques à partir de solutions contenant 20% de strontium en moins et un excès de 10% en bismuth montraient une orientation aléatoire des cristallites avec néanmoins une grande intensité selon les plans (115) et un maximum de la valeur de la polarisation rémanente [181]. Par la suite, de nombreux autres auteurs ont combiné une sous-stœchiométrie en strontium avec une surstœchiométrie en bismuth [175, 182-184]. Nous avons déjà précisé que l'axe polaire dans ces phases dérivant de la structure perovskite se confond avec l'axe cristallographique a de la structure orthorhombique. La polarisation spontanée trouverait naissance selon cette direction grâce aux des déplacements cationiques du bismuth appartenant aux feuillets $Bi_2O_2^{2+}$ et des oxygènes des octaèdres TaO_6 . Dans le cas des phases sous stœchiométriques en strontium, les auteurs ont expliqué que la substitution partielle du strontium par du bismuth dans ces phases ($m = 2$) entraînait des contraintes plus importantes sur les blocs perovskites conduisant à une distorsion structurale plus importante justifiant ainsi une augmentation de la polarisation spontanée.

Au sein des phases étudiées ici, $SBT15$ et $BBT15$, les blocs perovskites contiennent initialement du bismuth mais nous avons néanmoins constaté un effet de la diminution de la teneur en strontium sur les microstructures types que nous avons étudiées en fonction du procédé (rampe de chauffe, couche de nucléation).

- Diagrammes de diffraction

La composition nominale du sol de $SBT15$ de la présente étude devient ($Sr/Bi/Ti = 0,9/4,6/4$) et nous pouvons remarquer l'impact de la stœchiométrie au niveau de la microstructure et de l'orientation cristalline des films minces issus de l'utilisation de ce type de solutions (Figure 56).

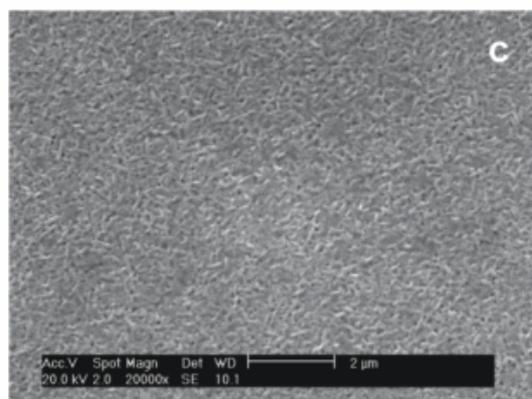
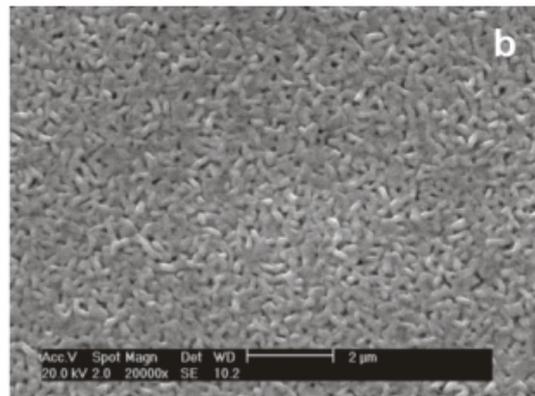
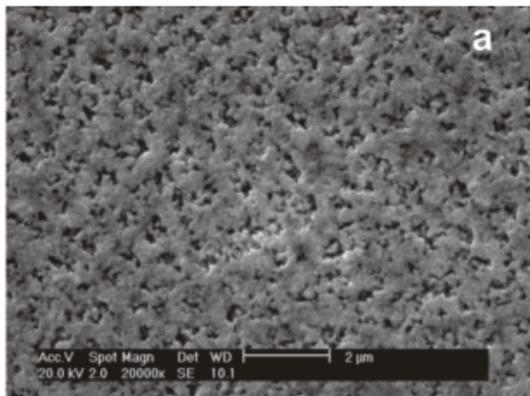
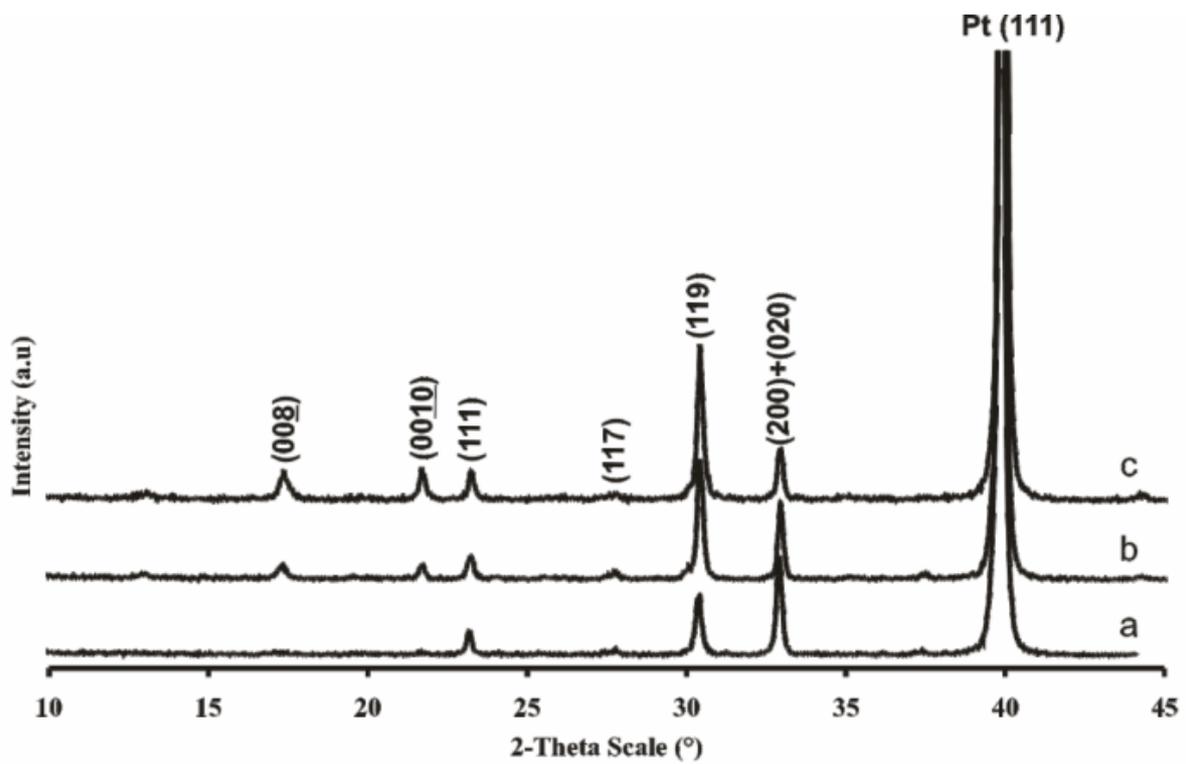


Figure 56 : Diagrammes de diffraction des rayons X et micrographies MEB correspondantes de trois films de SBT15 issus d'un sol sous stœchiométrique en strontium et surstœchiométrique en bismuth (15%). (a) 30min/800°C/TC 10°C.min⁻¹, (b) 30min/800°C/RTA, (c) 30min/800°C/RTA*.

La sous-stœchiométrie en strontium n'a que peu d'effet sur l'orientation globale d'un film traité à 800°C par traitement conventionnel, tandis que dans le cas d'un traitement rapide, l'obtention de cristallites orientés selon leurs plans réticulaires (00 l) parallèlement au substrat est manifestement moins efficace que dans le cas du seul excès de bismuth.

- Impact sur la microstructure

Du point de vue de la microstructure (Figure 57), celle du film traité à 800°C est drastiquement différente de celle observée pour la composition (Sr//Bi//Ti = 1//4,6//4), les grains ne prennent plus la forme de plaquettes dont la section transversale est de forme allongée mais se rassemblent sous la forme d'amas composés de petits cristallites nanométriques comme on peut le constater sur le grandissement suivant :

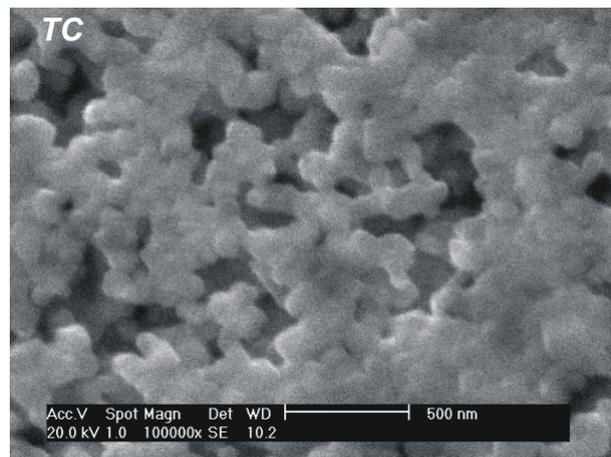


Figure 57 : Agrandissement (x100000) d'une micrographie MEB du film (a) de la figure 56.

L'utilisation combinée d'une couche de nucléation et d'un traitement final RTA à 800°C (Figure 58) ne conduit pas à un film texturé selon les plans (00 l) mais à un film dont le diagramme de diffraction correspond en position angulaire et en intensité à celui de la fiche JCPDS correspondante.

La microstructure correspondante est composée d'un ensemble de grains de forme allongée mais de taille beaucoup plus fine (moins de 300 nm de long et quelques 80 nm de large). Nous pouvons constater que la densité du film est accrue par rapport au film *b*. La cristallisation des films minces à relativement basse température est souvent limitée par l'étape de nucléation mais dans le cas présent, il

est évident que la microstructure est le produit d'une étape de croissance granulaire limitante et d'une étape de nucléation intense voire explosive dans le sens où la couche de nucléation offre un grand nombre de sites de nucléation à sa surface et que la vitesse de croissance des *nuclei*, qui semble ici être fonction de la composition chimique du dépôt, n'est pas aussi rapide que dans une formulation classique ($Sr/Bi/Ti = 1/4,6/4$). La conjonction des deux paramètres précédents explique la densité et la taille de grains observée dans l'échantillon *RTA**.

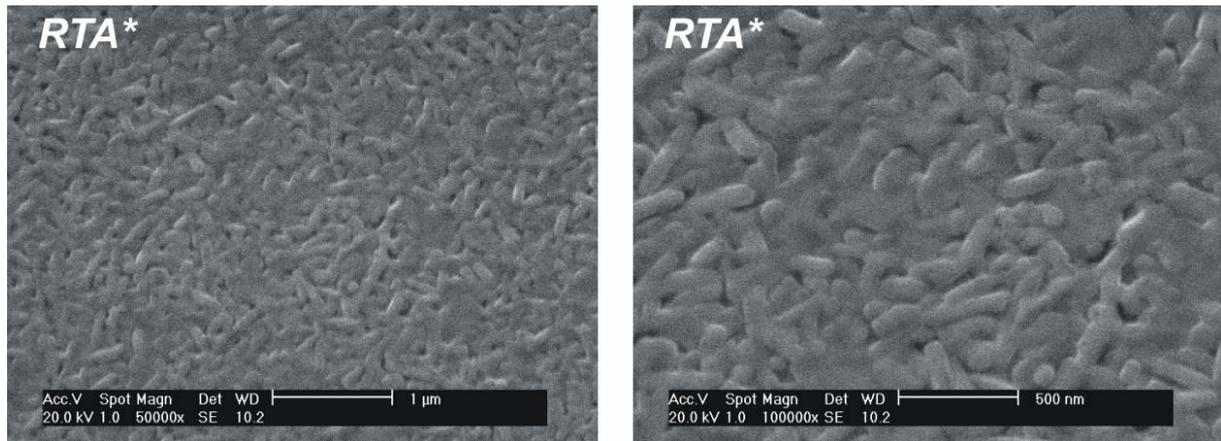


Figure 58 : Agrandissement ($\times 100000$) d'une micrographie MEB du film (c) de la figure 56.

4 Conclusion de la partie II

Il a été possible de produire des solutions stables malgré la présence quasi-équimolaire d'isopropanol et d'acide 2-éthylhexanoïque pouvant produire de l'eau de réaction par estérification. Aucun phénomène de gélification ou de précipitation n'intervient sans doute grâce au pouvoir « pontant » de la fonction carboxylique de l'acide 2-éthylhexanoïque qui stabilise partiellement et lie entre elles, les espèces chimiques telles que l'alcoxyde de titane et les sels métalliques.

L'étude des xérogels issus du séchage des solutions nous a conduit à mettre en évidence la cristallisation d'une phase nanocristallisée riche en bismuth et de structure pyrochlore. Les températures de cristallisation des phases d'Aurivillius s'en retrouvent d'autant plus décalées vers de plus fortes valeurs.

L'étude de la cristallisation des phases, *SBT15* et *BBT15*, déposées en film minces a préalablement été menée sur substrat d'alumine puis sur silicium platiné en adaptant les paramètres déterminés sur alumine. Tandis que les films oxydes sont obtenus à 800°C sur alumine quelles que soient les rampes de chauffe appliquées, il s'est avéré qu'un traitement rapide *RTA* conduisait dans le cas d'une solution de composition nominale stoechiométrique en bismuth à la stabilisation d'une phase pyrochlore proche de la formule $Bi_2Ti_2O_7$.

L'utilisation d'un excès de *Bi* dans nos solutions a alors rendu possible la cristallisation d'un film cristallin de *SBT15* ou *BBT15* par traitement rapide *RTA*. Cet excès couplé à une tendance structurale à l'auto-texturation selon les plans denses ($00l$) nous a conduit à isoler trois types de microstructures en fonction de la rampe de chauffe et/ou de l'utilisation d'une couche de nucléation. Un modèle se propose de justifier ces tendances microstructurales en mettant l'accent sur les paramètres clés de ce procédé *MOD* (nucléation spécifique, teneur en bismuth, rampe de chauffe, séquence de cristallisation,...).

Cette partie consacrée à la fabrication de xérogels et de films minces de *SBT15* et *BBT15* s'est terminée par l'étude des défauts microstructuraux typiquement rencontrés dans nos films qui découlent de l'utilisation d'une rampe de chauffe *RTA* ainsi qu'à des effets stoechiométriques liés à l'occupation du site *A* des blocs perovskite.

Partie III : Fabrications de xérogels et de films de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)

Nous avons déjà vu dans la première partie de ce document que le titanate de sodium et de bismuth (*NBT*) est un composé singulier parmi les matériaux ferroélectriques exempts de plomb : une structure atomique atypique et des propriétés électriques satisfaisantes permettant de positionner *NBT* comme un candidat au remplacement des matériaux à base de plomb. « *Qu'en est-il dans le cas des films minces ?* » est la question qui a motivé l'entreprise de cette étude.

Nous constaterons dans les pages suivantes combien sont cruciales l'influence du mode de synthèse (*MOD* ou *sol-gel*) et la chimie des précurseurs sur la fabrication de films minces de *NBT*.

L'étude suivante est articulée en cinq sections et tandis que la première d'entre elles, en guise de préambule, concerne les difficultés rencontrées au cours de l'application du procédé *MOD* au système de *NBT*, nous proposons, dans la suivante, une alternative de synthèse de solutions précurseurs basées sur la polymérisation inorganique ne requérant ni eau d'hydrolyse ni mécanisme de condensation classique. Suivent une étude de la cristallisation des films de *NBT* ainsi qu'une mise en évidence d'activité ferroélectrique dans certains des films produits. Finalement, une dernière section aura pour objectif d'explorer quelques options expérimentales afin d'ouvrir un certain nombre de perspectives.

1 Préambule ou le procédé MOD appliqué au système NBT

Ce préambule n'a d'autres objectifs que de présenter les difficultés rencontrées lors de l'application de la méthodologie vue dans la partie II au système de *NBT*. Ces difficultés permettent d'illustrer l'importance de la chimie des précurseurs tout autant que celle de l'oxyde que l'on étudie. La solution produite

grâce à une adaptation de l'organigramme de la *Figure 20* n'a pas permis d'aboutir à des films minces de *NBT*. Aussi, les problèmes identifiés nous ont amené à modifier le système organométallique en substituant les précurseurs métalliques ainsi que l'acide utilisé.

1.1 Solution à base de 2-éthylhexanoates métalliques et d'acide A2EH

En appliquant le mode de synthèse de solution exposé dans la partie consacrée à l'étude des phases d'Aurivillius, il est possible d'obtenir dans le cas de $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (*NBT*) des sols transparents de couleur jaune, stables dans le temps mais dont le traitement thermique des xérogels ou des films minces ne permet pas d'obtenir pas d'objets monophasés (*Figure 59*). La cristallisation d'une phase parasite de formule $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ et de structure pyrochlore semblable à celle étudiée dans la partie sur les phases d'Aurivillius est majoritairement observée quelque soit le choix des paramètres du traitement thermique de cristallisation.

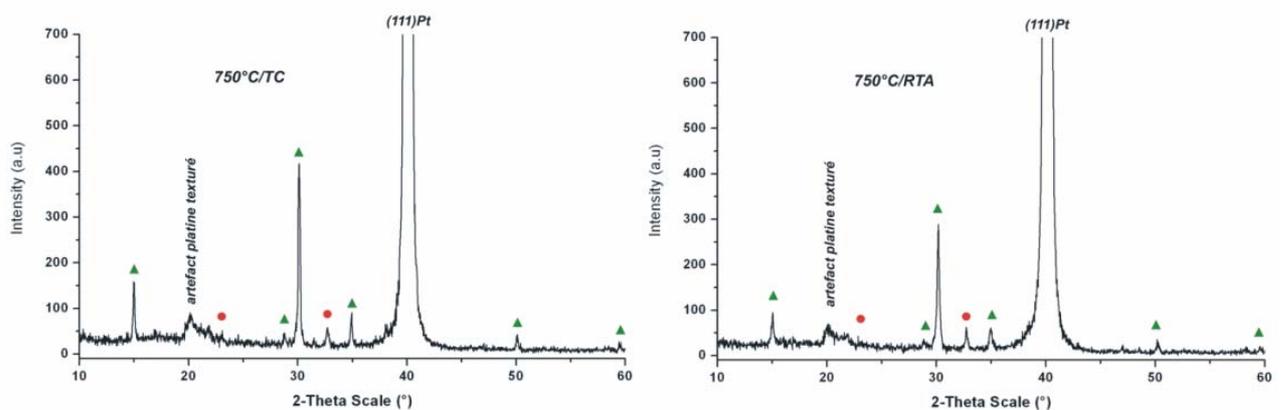


Figure 59 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films de NBT issus de la solution à base de 2-éthylhexanoate métalliques et d'acide 2-éthylhexanoïque composés de 5 couches et traités à 750°C par traitement conventionnel TC 10°C.min⁻¹ à gauche ou RTA à droite (● NBT, ▲ pyrochlore).

L'utilisation d'un excès de bismuth en vue de compenser la perte de bismuth causée par le traitement thermique ne permet pas de déstabiliser la phase de structure pyrochlore et conduit à des systèmes polyphasés (on note selon l'excès

introduit et la température de recuit la présence de plusieurs phases ($Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{20}TiO_{32}$, $\beta-Bi_2O_3$ etc....). Par ailleurs, il a été souvent mis en évidence dans le cas des films minces de *PZT* que la pression partielle de plomb à la surface d'un film amorphe est supérieure à celle d'un film lorsque ce dernier est cristallisé. Nous avons donc effectué la cristallisation du film mince en deux temps (*Figure 60*) ; le premier traitement thermique permettant de procéder à la nucléation de la phase perovskite et le second à la croissance granulaire en minimisant la pression partielle de bismuth à la surface du film préalablement cristallisé. Le film traité à 500°C par traitement rapide semble être un mélange de grains de *NBT* et de matrice amorphe. Le second traitement thermique entraîne néanmoins l'apparition de la phase secondaire de structure pyrochlore. L'intensité diffractée du pic le plus intense de cette phase est beaucoup moins intense que dans les films traités thermiquement au cours d'un seul recuit.

Les expériences précédentes laissent entrevoir une difficulté dans la nucléation de la phase perovskite lorsque le traitement est effectué en une seule étape. Il est important de noter que la nucléation de *NBT* intervient à relativement basse température. Il est néanmoins difficile de stabiliser la seule phase de structure perovskite au cours de l'étape de croissance granulaire puisqu'il apparaît une sous-stœchiométrie en bismuth lorsque le film mince est traité à des températures supérieure à 650°C. L'utilisation d'un excès de bismuth permet généralement de prévenir un défaut en bismuth dû à l'évaporation à l'œuvre pendant le traitement thermique comme on a pu le constater dans la partie // de ce document. Cependant cet excès à l'échelle moléculaire semble favoriser la nucléation de la phase de structure pyrochlore plus riche en bismuth que *NBT*. En vue de déplacer la température de pyrolyse du xérogel et par conséquent les phénomènes de nucléation et de croissance granulaire vers de plus basses températures, nous avons entrepris de substituer les précurseurs à longues chaînes de type 2-éthylhexanoate métalliques par des sels métalliques dont les ligands sont des chaînes alkyles comportant moins de 3 atomes de carbone (formate, acétate ou propionate).

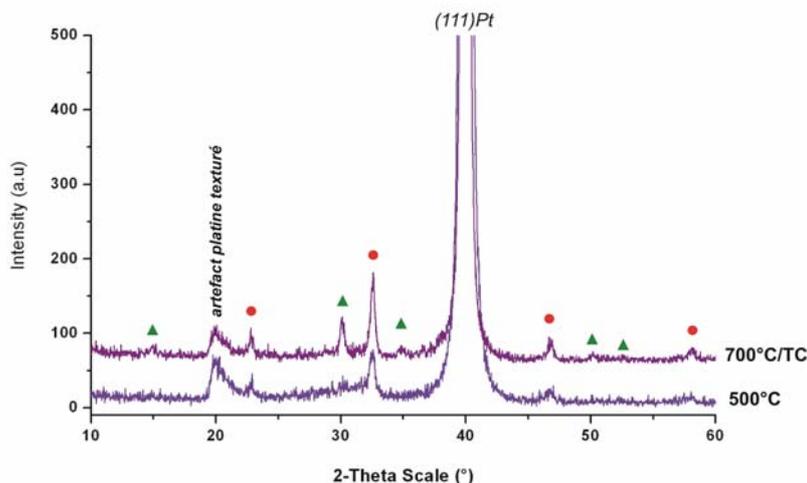


Figure 60 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films de NBT issus de la solution à base de 2-éthylhexanoate métalliques et d'acide 2-éthylhexanoïque composés de 5 couches et traités préalablement à 500°C puis à 700°C par traitement conventionnel TC (● NBT, ▲ pyrochlore).

1.2 Solution à base d'acétates métalliques et d'acide acétique AcOH

Notre choix s'est porté sur les acétates de sodium et de bismuth à cause de la disponibilité commerciale de ses sels, de leur prix modéré et de leur bonne solubilité dans l'acide acétique. La dissolution de l'acétate de sodium et du triacétate de bismuth dans l'acide acétique est particulièrement facilitée par le chauffage à 70°C. L'ajout de l'isopropoxyde de titane dilué dans l'isopropanol sous agitation ne semble pas induire de précipitation immédiate et l'obtention d'une solution transparente laisse présager la possibilité de fabriquer des films minces par centrifugation.

La solution est alors séchée en vue d'obtenir un xérogel (Figure 61). Le traitement thermique rapide (700°C/RTA) de ce dernier permet d'obtenir une poudre cristallisée dont les grains présentent une morphologie pseudo-cubique. La croissance granulaire s'effectue alors préférentiellement parallèlement aux plans atomiques denses de la maille élémentaire de NBT. A la limite de détection des rayons X près, la poudre obtenue est pure (Figure 62).

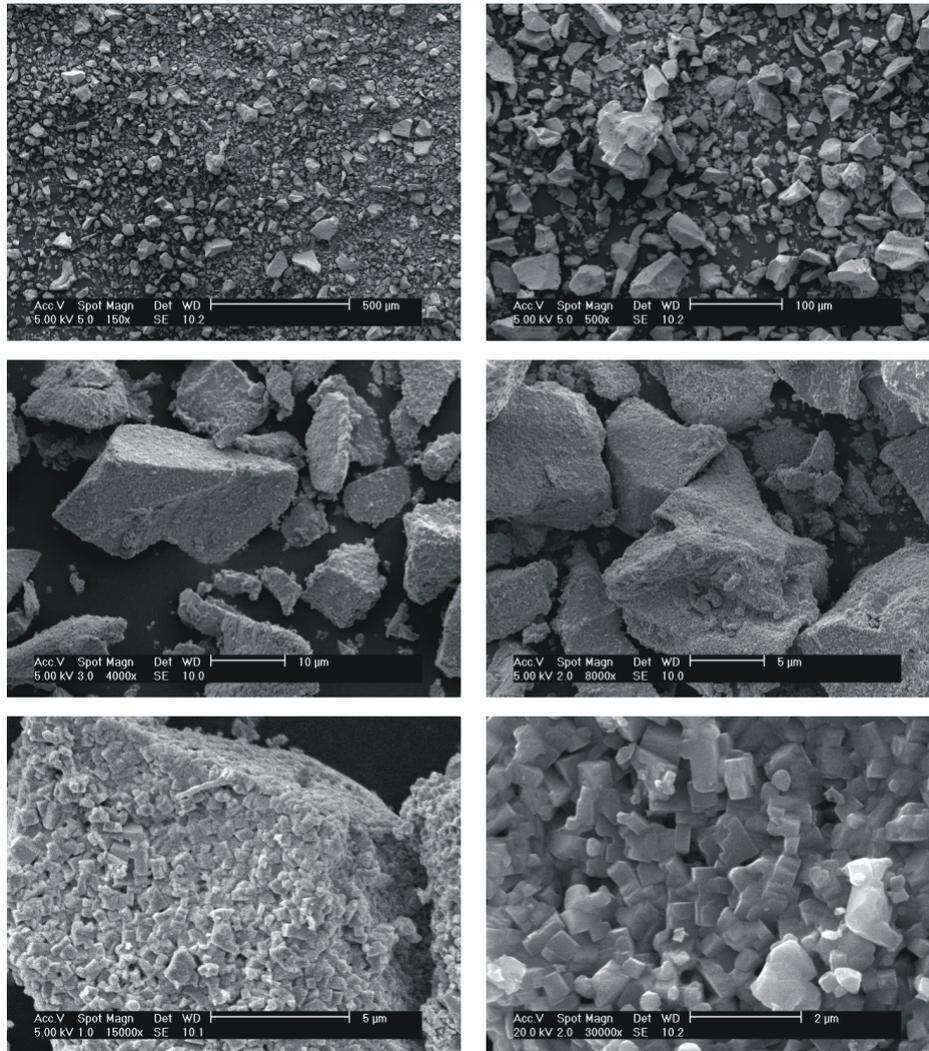


Figure 61 : Micrographies MEB à divers grossissements d'une poudre de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide AcOH puis cristallisée à 700°C/RTA.

Dans le tableau suivant, les paramètres de maille ainsi que les facteurs de confiance de l'affinement sont fournis et comparés à ceux d'une poudre produite par réaction à l'état solide (Figure 63) :

	<i>R_p</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>R_{exp}</i>	<i>ChiQ</i>	<i>Paramètres de maille</i>
Poudre MOD avec AcOH	8,88	11,76	10,55	1,24	$a = 5,4885(3) \text{ \AA}$ $c = 13,472(2) \text{ \AA}$
Poudre voie solide	6,96	8,94	6,37	1,97	$a = 5,4876(6) \text{ \AA}$ $c = 13,497(2) \text{ \AA}$

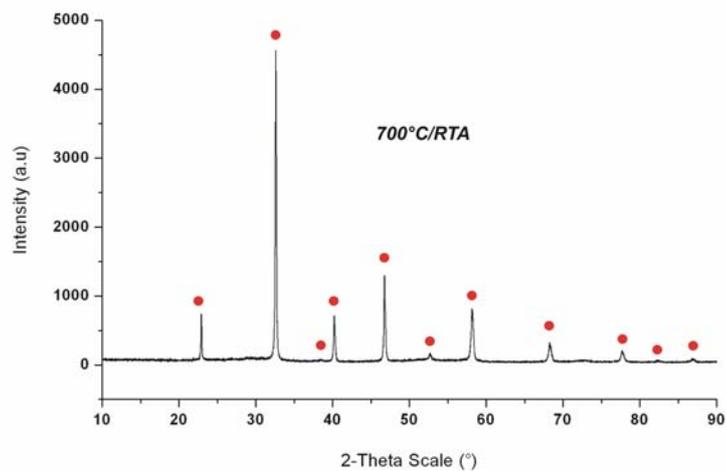


Figure 62 : Diagramme de diffraction d'une poudre de NBT obtenue par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide AcOH et traitée thermiquement à 700°C/RTA (● NBT).

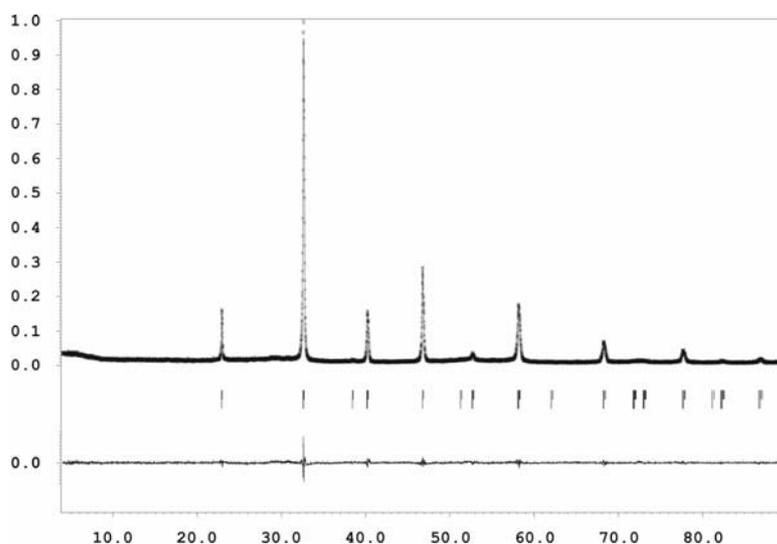
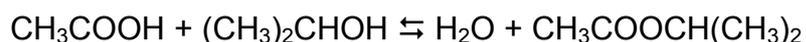


Figure 63 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, sont présentes les réflexions théoriques de NBT et la soustraction du profil simulée au profil expérimental.

Deux heures après sa préparation, le sol n'est cependant déjà plus stable et des précipités apparaissent au fond du flacon. Au bout d'une journée, les précipités se redissolvent et le sol se concentre rapidement jusqu'à ce qu'un gel soit formé. La gélification du sol semble être causée par la production d'eau *in situ* qui, en hydrolysant l'alcoxyde, provoque les multiples réactions de condensation. En effet, la réaction d'esterification entre l'acide acétique et l'isopropanol produit, entre autres, une certaine quantité de moles d'eau, fonction de l'avancement de réaction, selon l'équilibre suivant :



L'instabilité de la solution compromet la fabrication de films minces à partir de solution contenant de l'acide acétique. Deux alternatives sont alors possibles :

- contrôler la réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde de titane en ajoutant un agent nucléophile chélatant comme l'acétylacétone (modificateur),
- contrôler la réaction d'esterification productrice d'eau.

L'ajout d'acétylacétone - molécule difficile à hydrolyser ou à oxyder - implique l'augmentation de la température de pyrolyse. Nous avons donc opté pour la substitution de l'acide acétique par un acide plus faible afin de réduire la cinétique de réaction d'esterification et tenter d'obtenir une solution ayant une durée d'utilisation suffisante pour fabriquer des films minces dont les propriétés soient reproductibles. Notre choix s'est porté sur l'acide 2-éthylhexanoïque.

1.3 Solution à base d'acétates métalliques et d'acide A2EH

1.3.1 Etude des xérogels

Le xérogel amorphe produit avec le même protocole (1h/80°C) est composé typiquement d'agrégats mesurant de 10 à 70 µm de long (*Figure 64*). Certains de ces agrégats sont comparables à des clusters d'environ 2 µm constitués de grains submicroniques. Ce type d'architecture semble dû au fait que l'hydrolyse a commencé mais demeure l'étape limitante du processus d'hydrolyse/condensation.

Le suivi de la décomposition et de la cristallisation du xérogel entre 150°C et 700°C (*Figure 65*) permet de constater que des hétérogénéités existent à l'échelle moléculaire puisque le séchage du sol induit la précipitation du précurseur de bismuth (pics caractéristiques du triacétate de bismuth \blacklozenge). Le diagramme de diffraction de la poudre recuite à 400°C met en évidence la présence d'une phase intermédiaire nanocristallisée de structure pyrochlore (bande rose) et la cristallisation de particules d'oxyde de bismuth $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ou $\beta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (\blacklozenge). Ces hétérogénéités

n'inhibe pas la nucléation de *NBT* qui intervient avant 450°C et coexiste avec la phase de structure pyrochlore. Dès 550°C, la poudre semble pure et exclusivement composée de grains de *NBT*. La cristallisation du xérogel traité à 700°C par traitement *TC* ou *RTA* conduit majoritairement à l'obtention de *NBT*.

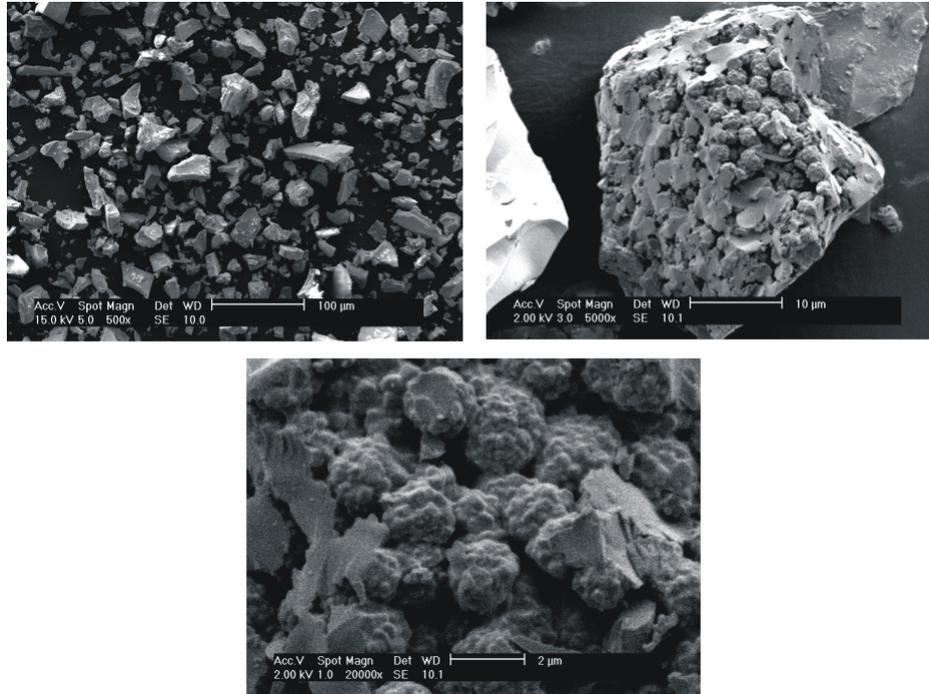


Figure 64 : Poudre amorphe de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH.

La poudre cristallisée est composée d'agrégats mesurant plusieurs dizaines de microns de large. Leur nature poreuse est due à l'évaporation des solvants et des gaz issus de la décomposition thermique des ligands organiques. Les cristallites sont de forme quasi-isotrope et de taille sub-micronique (*Figure 66*).

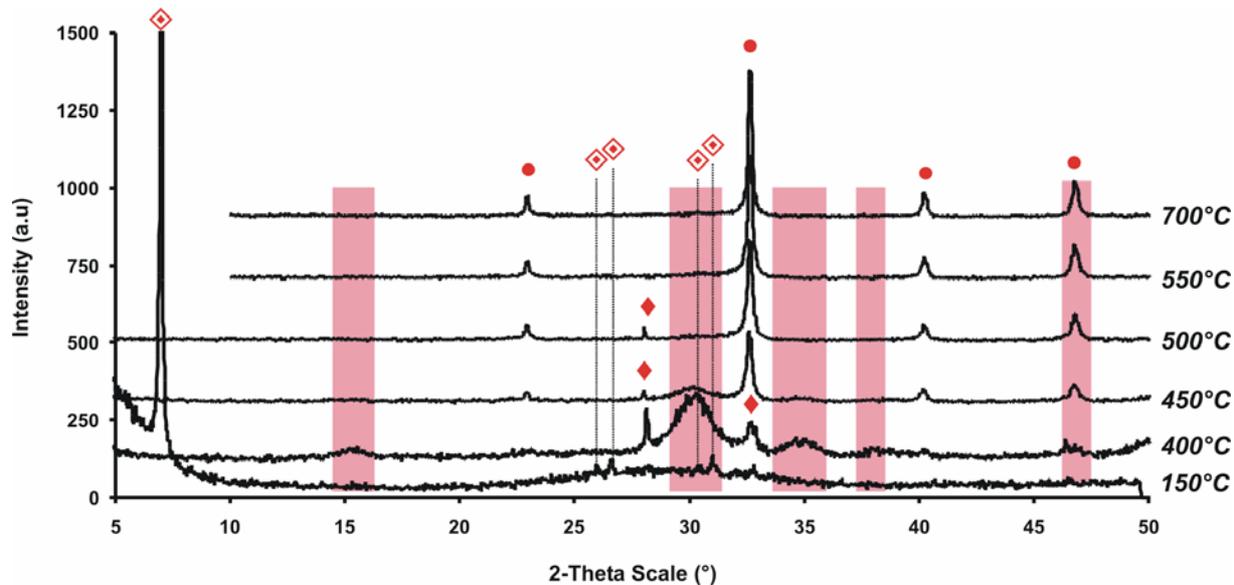


Figure 65 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X en fonction de la température de recuit des poudres de NBT obtenues par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH (● NBT, ◊ acétate de bismuth, ◆ oxyde de bismuth β - Bi_2O_3).

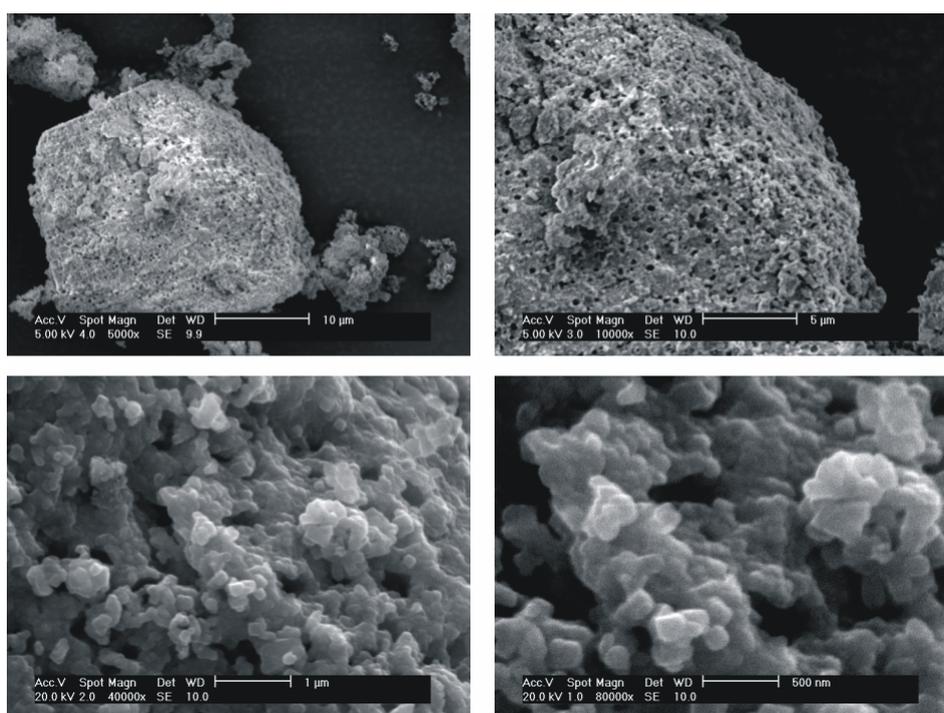


Figure 66 : Poudre de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/TC.

Dans le cas d'un traitement conventionnel TC (Figure 67), la présence d'un pic noté (*) vers 30,1° indique la présence d'une impureté dont l'identification est difficile.

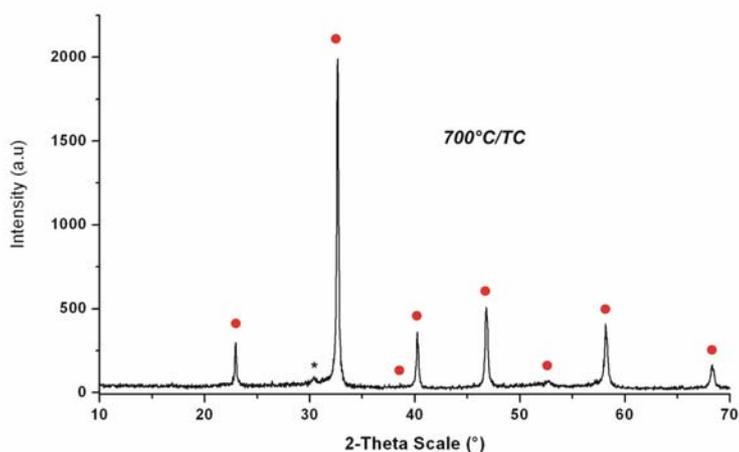


Figure 67 : Diagramme de diffraction d'une poudre de NBT obtenue par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/TC (● NBT, * phase indéterminée).

	<i>Rp</i>	<i>Rwp</i>	<i>Rexp</i>	<i>ChiQ</i>	<i>Paramètres de maille</i>
Poudre MOD (A2EH & 700°C/TC)	9,09	12,01	10,56	1,29	$a = 5,4900(3) \text{ \AA}$ $c = 13,4772(11) \text{ \AA}$
Poudre voie solide	6,96	8,94	6,37	1,97	$a = 5,4876(6) \text{ \AA}$ $c = 13,4973(13) \text{ \AA}$

Lorsque la poudre est traitée par RTA (Figure 68), certains pics (◆) viennent se superposer au diagramme de diffraction de NBT ; l'identification de cette phase correspond à l'oxyde $Bi_{12}TiO_{20}$. Nous retrouvons tout de même une morphologie de grains pseudo-cubique caractéristique de la maille élémentaire de NBT (Figure 69).

En résumé, les poudres issues de cette troisième formulation ne sont pas exclusivement composées de grains de perovskites puisque nous avons noté la présence de réflexions supplémentaires au cours des traitements thermiques TC ou RTA à 700°C. Les impuretés cristallisées varient en fonction de la rampe de chauffe mais demeurent présentes en infime proportion au terme des recuits.

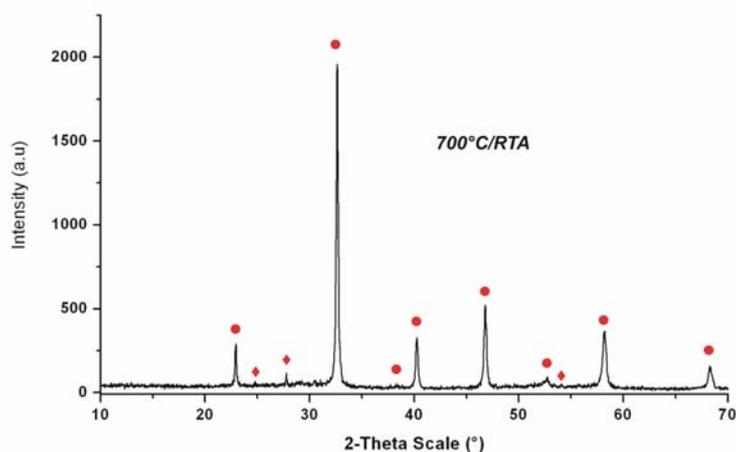


Figure 68 : Diagramme de diffraction d'une poudre de NBT obtenue par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/RTA (● NBT, ◆ $Bi_{12}TiO_{20}$).

	<i>Rp</i>	<i>Rwp</i>	<i>Rexp</i>	<i>ChiQ</i>	<i>Paramètres de maille</i>
Poudre MOD (A2EH & 700°C/RTA)	10,17	13,29	9,70	1,88	$a = 5,4921(7) \text{ \AA}$ $c = 13,4818(24) \text{ \AA}$
Poudre voie solide	6,96	8,94	6,37	1,97	$a = 5,4876(6) \text{ \AA}$ $c = 13,4973(13) \text{ \AA}$

1.3.2 Etudes des films minces

Aucune gélification n'intervient dans ce type de solution avant une dizaine de jours et son dépôt par centrifugation produit des films composés d'un mélange de phase de structure perovskite et pyrochlore. Mais un contrôle rigoureux de l'étape de pyrolyse permet néanmoins d'obtenir des films monophasés de NBT. Les couches sont séchées et successivement pyrolysées pendant 5 minutes à différentes températures (150°C/200°C/250°C/350°C/450°C) puis le film est recuit afin de le cristalliser. Le premier diagramme (Figure 70) correspond à un film recuit à 550°C avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹, le second à un film dont chacune des 5 couches est recuite à 550°C avant le dépôt de la couche suivante et enfin le dernier

diagramme appartient à un film recuit à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹.

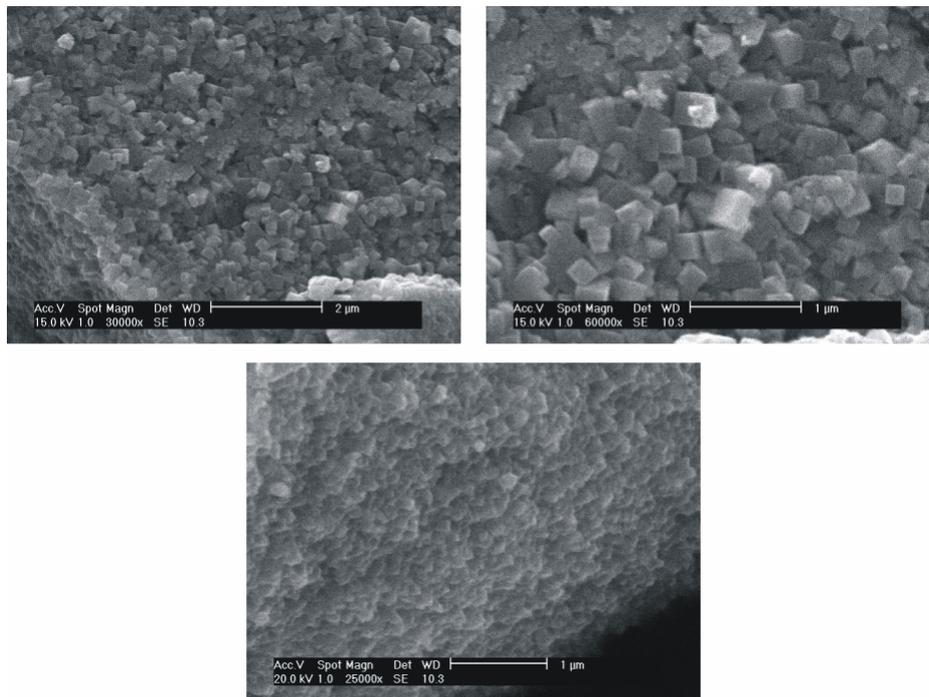


Figure 69 : Poudre amorphe de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/RTA.

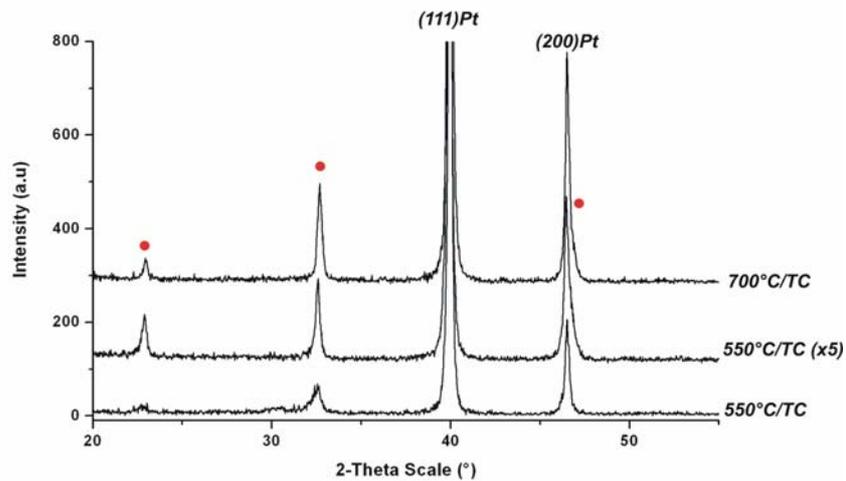


Figure 70 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films de NBT recuits à différentes température (sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH) mais ayant subis une séquence de séchage et de pyrolyse particulière (● NBT).

Les micrographies (*Figure 71*) *MEB* du troisième échantillon présenté dans la *Figure 70* permettent de constater la présence de microfissures. Des fissures partielles seraient le résultat d'une relaxation de contraintes, due soit à une différence de dilatation thermique entre le substrat et le film, soit au retrait important enregistré au cours de la pyrolyse. Il est intéressant de noter la répartition homogène d'un grand nombre de pores nanométriques mesurant environ 50 nm.

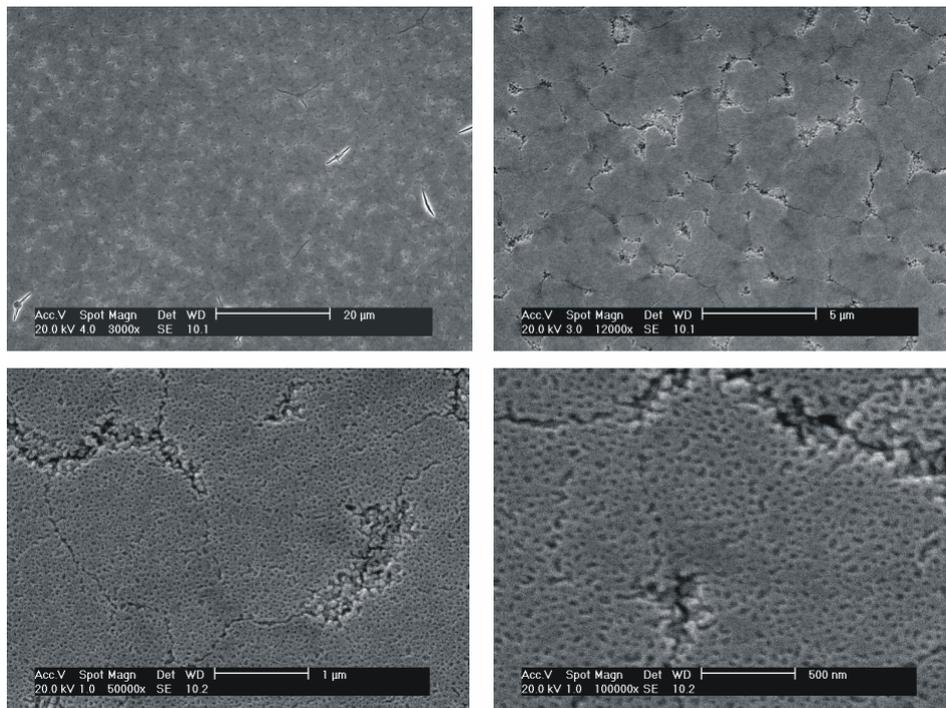


Figure 71 : Film de NBT préparé à partir d'acétates métalliques dissous dans l'acide A2EH, pyrolysé à différentes températures et recuit à 700°C/TC.

Nous avons vu que l'étape de pyrolyse dans le système de *NBT* où la cristallisation intervient à plus basse température que dans le cas de *SBT15* ou *BBT15* devient primordiale en vue d'obtenir des films monophasés. Pour diminuer la teneur en ligand organique responsable de la présence des pores nanométriques observés dans les films et qui apparaissent au cours du séchage et de l'étape de pyrolyse, la stratégie propre au procédé sol-gel est toute indiquée et sera l'objet de la suite de ce travail.

2 Synthèse sol-gel des solutions de NBT

La difficulté des procédés n'utilisant que des précurseurs alcoxydes et spécialement des alcoxydes solubles réside dans l'obtention ou non d'un réseau mixte de cations respectant la stoechiométrie du composé final. La capacité des alcoxydes métalliques à se dissoudre n'est aucunement un gage de succès quant à la formation d'un réseau inorganique mixte ou à l'homogénéité à l'échelle atomique. Par exemple, le triméthoxyéthoxyde de bismuth et le tétraméthoxyéthoxyde de titane sont solubles mais, d'après des études *IR* et *RMN* du proton, ne réagissent pas ensemble. Le choix d'un précurseur à base de bismuth est donc délicat : en effet, les alcoxydes de bismuth de type $Bi(OR)_3$ avec $R = Et, iPr$, ont démontré leur faible réactivité envers les alcoxydes de niobium, de tantale, de plomb et de titane [185].

Dans les pages suivantes, nous comparerons deux protocoles expérimentaux de synthèse de solution. La première synthèse nécessite l'emploi d'un acide afin de dissoudre convenablement les précurseurs solides, nous avons donc utilisé de l'acétylacétone afin de préserver l'alcoxyde de titane d'une hydrolyse intensive. La seconde synthèse, quoique plus simple dans sa mise en œuvre, repose sur la réactivité des différentes espèces organométalliques afin de produire des espèces polymérisées sans pour autant faire appel aux réactions de condensation habituelles.

2.1 Précurseurs métalliques

Dans le site cuboctaédrique de la maille élémentaire, deux cations différents sont rencontrés, soit un cation de sodium Na^+ soit un cation de bismuth Bi^{3+} . L'utilisation d'un sel est une alternative envisageable s'il est possible d'abord de le dissoudre dans un solvant organique et ensuite d'obtenir un réseau hétérométallique capable de se transformer en oxyde par décomposition thermique (et/ou oxydation). Plusieurs sels peuvent alors être employés à cet effet tels que les acétates, formates, 2-éthylhexanoates, citrates, tartrates, hydroxydes, chlorures, sulfates ou encore nitrates métalliques... Comme les alcoxydes de métaux alcalins et alcalino-

terreux des familles I_A et II_A sont des solides non-volatils et peu solubles, il convient de les substituer par un sel métallique.

Les carboxylates (ex : CH_3COO^- , $C_2H_5COO^-$) sont des entités ayant la propriété d'exister à l'état d'anions contrebalançant les charges d'un cation ou de molécules liantes capable de former des complexes de coordination sous la forme de liaisons unidentates, bidentates (chélation) ou pontantes [186-188].

Les acétates et 2-éthylhexanoates métalliques existants sont des sources de cations relativement actives pouvant réagir avec des alcoxydes métalliques. Les acétates de cations divalents ou trivalents font preuve d'une grande réactivité avec les alcoxydes métalliques et donnent des espèces polymériques mixtes sous des conditions classiques de préparation. Par exemple, les acétates de cadmium, magnésium, strontium, baryum ou plomb se dissolvent et s'incorporent à température ambiante pour former un réseau mixte. Le choix du solvant est décisif pour plusieurs raisons. Il peut générer et/ou stabiliser des espèces intermédiaires mais également autoriser, initier ou modifier les réactions à l'œuvre dans la synthèse.

Nous avons sélectionné dans un premier temps les précurseurs suivant :

Précurseurs	Formule	Caractéristiques	Masse molaire	Pureté	Prix
acétate de sodium	$Na(OOCCH_3)$	Poudre blanche hygroscopique	$82,03 \text{ g.mol}^{-1}$	99,999% anhydre	20,90 €/5g*
acétate de bismuth	$Bi(OOCCH_3)_3$	Poudre blanche	$386,12 \text{ g.mol}^{-1}$	99,99%	72,30 €/50g*

* Alfa Aesar

Les espèces produites par réaction entre un sel et un alcoxyde sont peu réactives vis-à-vis de l'eau si on les compare avec les produits d'une synthèse n'utilisant que des alcoxydes. Dans la plupart des complexes acéto-alcoxydes, le groupement acétate est en position pontante et permet de maintenir deux cations différents à une distance comparable à celle des cations dans un réseau oxyde.

La signature thermique de la décomposition de ces précurseurs fournit des informations sur la pureté du produit et sur les phénomènes intermédiaires pouvant intervenir au cours de la décomposition de la poudre entre l'état initial et l'oxyde final.

Trois événements thermiques sont observés sur la courbe d'analyse thermique différentielle (Figure 72) au cours du chauffage de l'acétate de sodium (poudre gardée dans un flacon à l'air ambiant et non dans la boîte à gants à l'abri de l'humidité) dans l'air entre 30°C et 700°C. Deux pics endothermiques et un large massif relativement complexe de pics exothermiques ont lieu 67,5°C, à 333°C et dans la gamme de température 450°C-550°C. Le premier pic endothermique et la série exothermique sont associés à deux pertes de masse relevées sur la courbe de thermogravimétrie (TG), $\Delta m_1 = 6,50\%$ pour le premier et $\Delta m_2 = 33,23\%$ pour la série exothermique. Le second pic endothermique à 333°C n'est associé à aucune perte de masse.

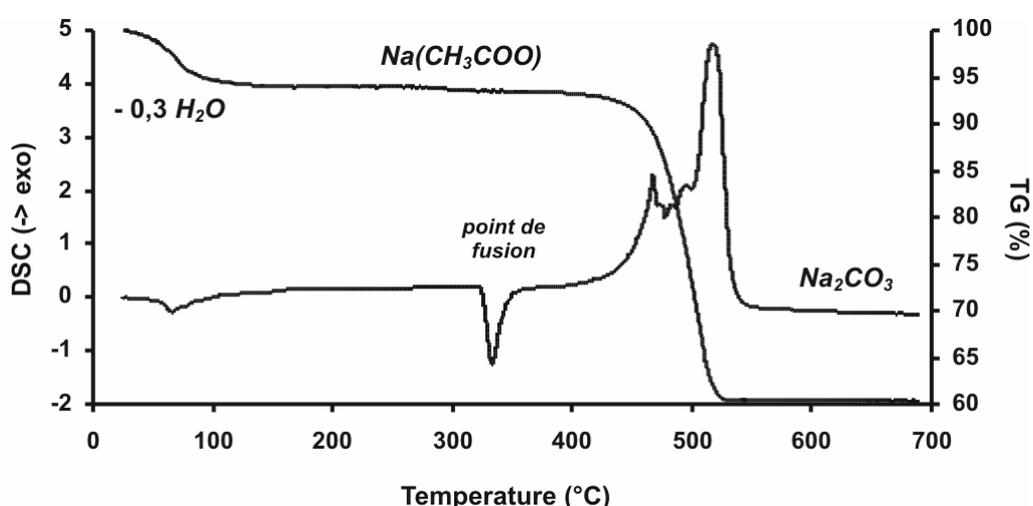


Figure 72 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) de l'acétate de sodium gardé dans un flacon.

L'acétate de sodium, hygroscopique, fond à 324°C. La première perte de masse et le pic endothermique sont associés au départ d'eau adsorbée à la surface des particules d'acétate de sodium. La perte de masse de 6,50% correspondrait alors à une perte de 0,3 moles d'eau. Le second pic endothermique (324°C - 333°C) caractérise la fusion de l'acétate de sodium. La dernière perte de masse Δm_2 est associée à un massif exothermique difficile à interpréter dans le détail mais il est possible de lui associer globalement la réaction chimique de décomposition suivante :



L'accord entre Δm_{th} et Δm_2 étant voisin de 0,5%, on peut en déduire qu'à partir de 450°C l'acétate de sodium se transforme dans l'air en carbonate de sodium, stable au moins jusqu'à 700°C.

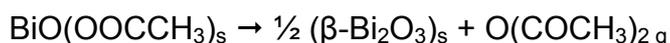
Les mêmes analyses effectuées sur le triacétate de bismuth (*Figure 73*) montrent la présence de trois événements thermiques et d'une perte de masse totale de 42,41%, le premier pic centré sur 270°C est endothermique et correspond au début de la première perte de masse $\Delta m_1 = 29,03\%$ tandis que le deuxième et le troisième sont exothermiques et sont associés à une perte de masse $\Delta m_2 = 13,38\%$.

Shen *et al.* ont mis en évidence qu'au cours de sa décomposition thermique, le triacétate de bismuth se transformait en oxyacétate de bismuth solide de formule chimique $BiO(OOCCH_3)$ selon la réaction suivante [189]:



La valeur théorique de la perte de masse de la réaction précédente $\Delta m_{th} = 26,44\%$ est éloignée de la valeur expérimentale d'environ 4%. De plus, on constate à 370°C une faible prise de masse imputable soit à l'oxydation de résidus carbonés piégés dans les particules soit à la réoxydation de bismuth métal s'étant réduit sous l'action de la atmosphère réductrice produite par la décomposition des groupements acétates que le balayage d'air, faible dans ce genre de manipulation, n'a pas éliminé pas au moment où la décomposition était maximale.

L'oxyacétate de bismuth apparaît entre 270°C et 305°C, se transforme en oxyde de bismuth ($\Delta m_{th} = 13,22\%$) et se réduit partiellement en bismuth métallique sous des conditions réductrices particulières (entre 270 et 310°C, deux moles de groupements acétates/mole d'acétate de bismuth sont libérés dans la cellule de mesure) si bien que la perte de masse enregistrée est plus grande que la valeur théoriquement prévue pour la formation de l'oxyacétate de bismuth intermédiaire :



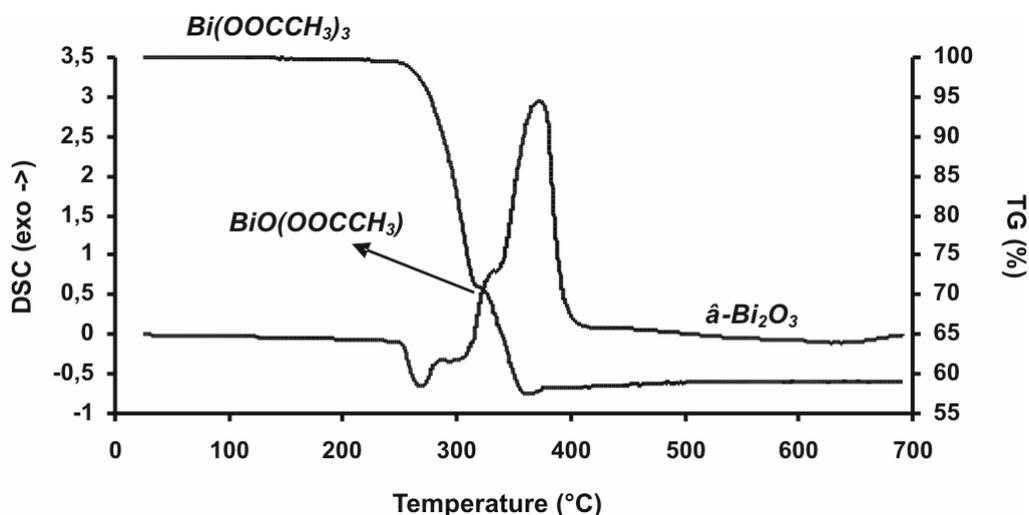


Figure 73 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du triacétate de bismuth.

Les cations B , ici Ti^{4+} , sont disposés dans des sites octaédriques oxygénés. La source de cation Ti^{4+} proviendra des précurseurs de la famille des alcoxydes de titane (IV). Les alcoxydes de titane sont relativement répandus et les plus utilisés sont le n-propoxyde de titane (IV), le n-butoxyde de titane (IV) et enfin l'isopropoxyde de titane (IV). Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés physico-chimiques des alcoxydes dépendent essentiellement du type de molécule organique et de la géométrie spatiale des ligands (longueur de la chaîne alkyle, ramification, effets inductifs).

Pour la synthèse de nos solutions, nous avons préféré l'utilisation du n-butoxyde de titane pour le compromis qu'offrent sa stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse et sa réactivité avec les solvants organiques [réactivité décroissante : $Ti(O-n-Pr)_4 > Ti(O-n-Bu)_4 > Ti(O-i-Pr)_4$].

Précurseur	Formule	Caractéristiques	Masse molaire	Pureté	Prix
n-butoxyde de titane $Ti(O-n-Bu)_4$	$Ti(OC_4H_9)_4$	Liquide sensible à l'humidité	340,36 g.mol ⁻¹	99%	37,90 €/500g

La procédure classique consiste dans un premier temps à former un mélange de tous les précurseurs introduits sous la forme d'alcoxydes et ensuite à introduire un ou plusieurs sels dissous dans un alcool. Tous les composants sont alors uniformément dispersés et si la gélification est induite, le mélange doit pouvoir

conduire à la création d'un gel où les éléments restent idéalement dispersés à l'échelle moléculaire.

Les sels de sodium étant très hygroscopiques et le n-butoxyde de titane particulièrement sensible à l'humidité de l'air, les pesées et la solubilisation des précurseurs sont réalisées en boîte à gants (Figure 74), sous azote sec, équipée d'une balance (précision 10^{-4} g) et d'un sas de sécurité.



Figure 74 : Photographie d'une boîte à gant avec circulation d'azote sec.

En résumé, nous pouvons dire que malgré la présence de groupements carbonés semblables les acétates de sodium et de bismuth sont profondément différents de leur réactivité et de leur nature chimique. En outre, ces deux acétates métalliques possèdent des températures de décomposition thermique différentes (caractérisées par une différence $\Delta T_{decomp}=150^{\circ}\text{C}$) et d'une solubilité restreinte dans les solvants organiques en ce qui concerne le triacétate de bismuth.

2.2 Solvants

Les alcoxydes métalliques sont rarement utilisés purs et le choix d'un ou plusieurs solvants est crucial. Un bon solvant doit pouvoir diluer et dissoudre les précurseurs liquides et solides sélectionnés et avoir une température d'évaporation relativement faible ($50 < T < 150^{\circ}\text{C}$) afin de permettre la gélification de la couche

déposée au cours du dépôt et/ou de l'étape de séchage. Plusieurs solvants peuvent être utilisés dans la préparation d'une solution en vue de la réalisation de films minces : les alcools dont certains sont de puissants nucléophiles, les polyols et les ether-alcools qui sont en outre des solvants réactifs possédant un effet modificateur vis à vis des alcoxydes de titane.

2.3 Voie de synthèse n°1

La première méthode envisagée (*Figure 76*) consiste à dissoudre l'acétate de sodium (0,02 moles) et le triacétate de bismuth (0,02 moles) dans 80 mL d'une solution équimolaire d'acide acétique et de 2-méthoxyéthanol.

Selon la nature de leurs liaisons chimiques les acétates métalliques sont plus ou moins solubles dans un milieu alcoolique. Par exemple, l'acétate de sodium (solide fortement ionique) est soluble dans le 2-méthoxyéthanol à température ambiante, tandis que le triacétate de bismuth est peu soluble par chauffage dans ce solvant mais soluble en présence de certains acides [3, 169].

On chauffe lentement le ballon réactionnel jusqu'à dissolution complète des acétates (dissolution complète vers 100°C au bout d'une heure de chauffage) puis on chauffe le mélange jusqu'à la température de reflux du 2-méthoxyéthanol ($T_{eb} \sim 123,8^\circ\text{C}$). Le reflux est maintenu pendant une heure puis une distillation est effectuée afin d'éliminer l'eau éventuellement produite par esterification au moyen d'un mélange azéotrope négatif (2MOE/H₂O) (*annexe 1*).

Dans un second ballon, on dilue 0,04 mole de n-butoxyde de titane $Ti(O-n-Bu)_4$ dans 60 mL de 2-méthoxyéthanol. Une fois que le précurseur est totalement dissous, 0,08 moles d'acétylacétone (*Acac*) sont ajoutées dans un rapport 2:1 par rapport à la quantité d'alcoxyde de titane introduite. La réaction entre le n-butoxyde de titane et l'acétylacétone est vivement exothermique et peut conduire à la précipitation du précurseur organométallique. Il convient donc de réduire la réactivité de l'alcoxyde de titane en le diluant d'abord dans le 2-méthoxyéthanol [150]:



Le nouveau précurseur de titane di-substitué ainsi formé $Ti(O-n-Bu)_2(OC_2H_4OCH_3)_2$ (Figure 75) est moins réactif que le n-butoxyde de titane puisque l'indice de coordination du titane est passé de 4 à 6. La réaction de substitution avec l'acétylacétone (Acac) sera donc moins vive :

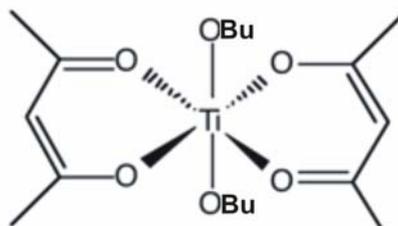


Figure 75 : Schéma représentant le chélate formé par réaction entre le précurseur de titane et deux molécules d'acétylacétone.

Une fois que les deux solutions sont prêtes, on les mélange à température ambiante puis on fait suivre une étape de chauffage, de reflux de deux heures et enfin de distillation en vue d'éliminer les produits de réaction, tel que le butanol, des esters et de l'eau de réaction éventuellement formés par esterification entre le butanol ou 2-méthoxyéthanol et l'acide acétique encore présent. Dès que la solution finale est à température ambiante, on lui ajoute 4% en volume de formamide afin de prévenir les éventuelles fissures qui pourraient apparaître dans les films au moment de la gélification puis on dilue la solution jusqu'à une concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'aide de 2-méthoxyéthanol. La solution finale est transparente et de coloration jaune orangé. Après un an de vieillissement, aucune trace de précipitation (ou d'hydroxydes) ne vient troubler cette solution.

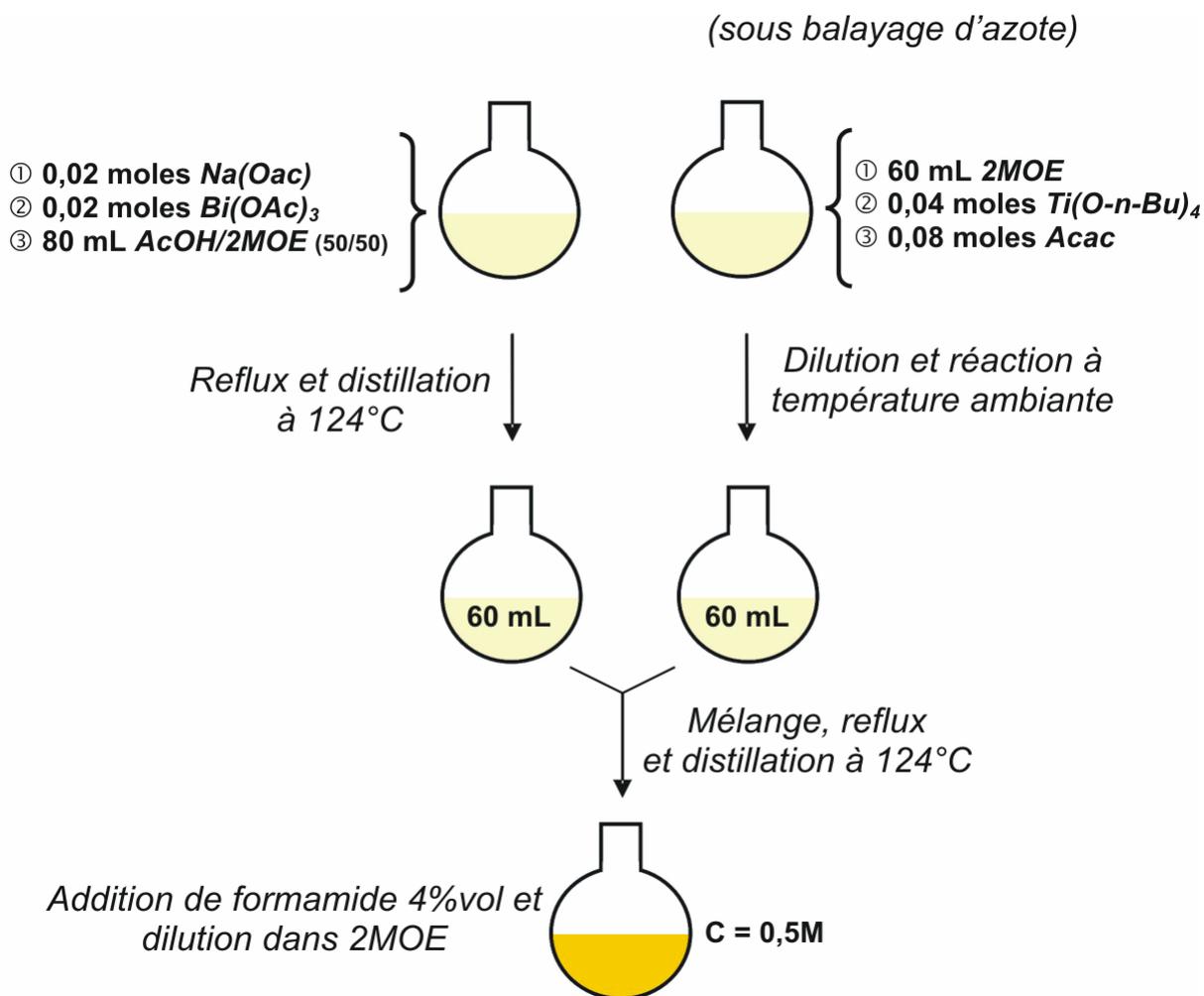


Figure 76 : Organigramme de la méthode de synthèse n°1 d'une solution de NBT.

2.4 Voie de synthèse n°2

Cette méthode (Figure 77) ne fait intervenir qu'un seul solvant et les mêmes précurseurs métalliques que précédemment, à savoir l'acétate de sodium, le triacétate de bismuth et le n-butoxyde de titane. Le solvant choisi est le 2-méthoxyéthanol [152].

Le procédé sol-gel impliquant l'utilisation de sels métalliques est souvent plus difficile que celui qui ne contient que des alcoxydes parce que la décomposition thermique ou l'oxydation nécessaire à la conversion des sels sont plus difficilement achevées que l'hydrolyse dans le cas d'un mélange d'alcoxydes.

Thomas *et al.* ont démontré qu'il était possible de réduire grandement la teneur de la solution en groupement acétate qu'il faut ensuite éliminer par décomposition thermique. En effet, certains acétates métalliques réagissent avec un alcoxyde métallique pour former un polymère métallométalloxane ainsi qu'un ester. Cette réaction d'ester-élimination qui est favorisée par un reflux suivi d'une distillation peut s'écrire comme suit [190]:



Une seconde réaction peut intervenir, il s'agit d'une réaction d'addition. En effet, le groupement acétate peut venir stabiliser l'alcoxyde métallique et formé une liaison de coordination pontante :



La réaction d'ester-élimination est d'autant plus favorisée que le rapport alcoxyde sur acétate est supérieur à 1 et dans certain cas, il a été possible d'éliminer environ 60 à 80% de la quantité théorique d'ester pouvant se former. Ainsi par le biais de la réaction (3), la masse moléculaire des espèces polymères augmente. Mais il faut veiller à ce que les espèces formées restent solubles et hydrolysables comme le serait un alcoxyde métallique double. Un des inconvénients de cette méthode est la nécessité de chauffer lentement le gel ou le film gélifié afin que tous les résidus carbonés, l'eau et les groupements hydroxyles soient bien éliminés.

Cette méthode a été développée avec succès en vue de la réalisation de films minces de *PZT* par Gurkovich *et al.* en 1984 [191] et par Budd *et al.* en 1985 [96]. Il est intéressant de noter que cette solution possède une durée de vie relativement longue contrairement à celles qui produisent *in situ* de l'eau de réaction par estérification d'un acide carboxylique avec un alcool. Les deux équipes de chercheurs cités précédemment se proposent alors d'utiliser la solution mère et de l'hydrolyser en y ajoutant des quantités précises d'eau et d'acétylacétone au moins deux jours avant le dépôt.

Les composés à base de plomb, tels que le diacétate de plomb $Pb(OOCCH_3)_2$ ou l'oxyde plomb PbO sont des composés solubles dans le système proposé ($2MOE/Ti(OR)_4$) dès 60°C [190, 192, 193]. Dans notre cas, le triacétate de bismuth n'est probablement que partiellement solvaté par le 2-méthoxyéthanol comme certains auteurs ont pu le constater dans le cas du diacétate de plomb [194] et sa dissolution dans le système ($2MOE/Ti(O-n-Bu)_4$) est extrêmement difficile. On obtient

un milieu réactionnel transparent qu'une fois la température de la solution ayant atteint lentement celle du reflux du 2-méthoxyéthanol (123,8°C) avec une vitesse de chauffage de 0,5°C.min⁻¹. Par ailleurs, l'expérience a montré que l'acétate de sodium était soluble à température ambiante dans le 2-méthoxyéthanol seul ou dans le système (2MOE/Ti(O-*n*-Bu)₄).

Utilisant des méthodes spectroscopiques telles que (FTIR & EXAFS), certains auteurs ont trouvé que dans le cas de PZT, les espèces polymères formées étaient des espèces oligomères de petites tailles, contenant un réseau mixte de cations [152, 195]. Cependant, dans le cas de *Sengupta et al.*, les expériences ont montré qu'il existait dans le xérogel trois types distincts de réseau Ti-O-Ti, Zr-O-Ti & Pb-O-Pb [196]. Des investigations récentes menées par *Malič et al.*, montrèrent que la présence de molécules aux propriétés modificatrices dans la synthèse de solution de PZT (43/56) pouvait changer l'homogénéité du réseau du xérogel de PZT [197, 198]. Il est important de garder à l'esprit que le système PZT est tout de même différent de celui étudié dans ce mémoire. Il y est question de la réaction de deux types d'alcoxydes métalliques de réactivité différente avec un seul type d'acétate métallique. Dans notre cas, nous n'avons qu'un seul type d'alcoxyde et deux acétates différents dans leur nature chimique. De plus, ces études ont été menées sur des xérogels au sein desquels les éléments chimiques et groupes moléculaires ne sont déjà plus strictement dans le même agencement que dans le cas d'une solution. Il est cependant intéressant de constater que l'homogénéité à l'échelle atomique ou moléculaire et la stricte observation de la stoechiométrie à ces échelles ne sont pas indispensables pour obtenir un film oxyde de qualité du moment que les éléments sont autorisés à diffuser sur ce genre de distance [196].

(sous balayage d'azote)

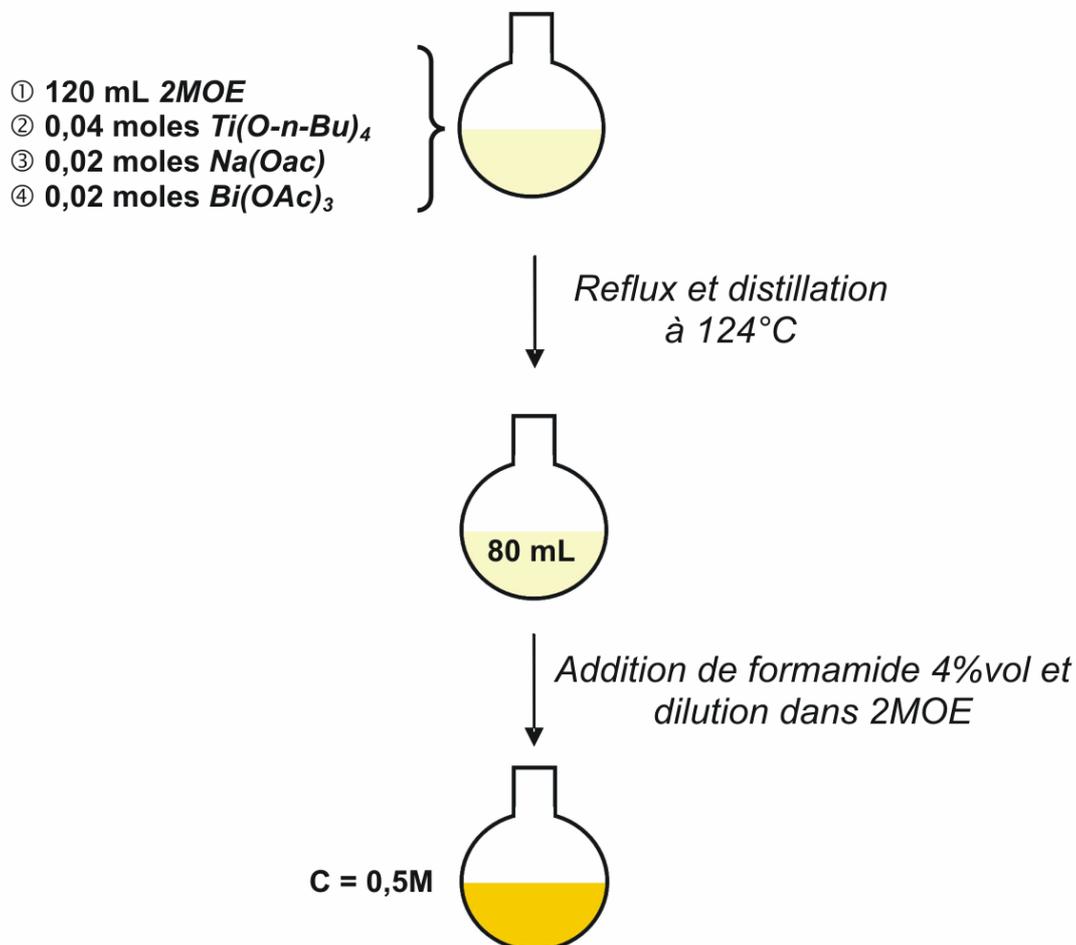


Figure 77 : Organigramme de la méthode de synthèse n°2 d'une solution de NBT.

Au terme de cette étape de distillation, un dosage volumétrique et colorimétrique de la teneur en ester du distillat nous permet de dire que $33(\pm 1)$ % des groupements acétates provenant des acétates métalliques introduits dans le ballon réactionnel ont été éliminés par réaction avec l'alcoxyde de titane. Le protocole expérimental et les informations concernant ce dosage sont fournis en annexe.

3 Etude thermique des xérogels obtenus par voie sol-gel

L'étude du comportement thermique des xérogels donne souvent de précieuses indications sur les protocoles à utiliser pour les dépôts de couches minces. Dans le cas présent elle a été menée par analyses thermiques (DTA/TG/EGA), diffraction X et spectroscopie IR sur des xérogels produits par séchage d'une heure à 80°C à partir des solutions n°1 et n°2.

3.1 Voie de synthèse n°1

3.1.1 Mécanismes de décomposition et cristallisation

L'analyse thermique du xérogel issu de la synthèse n°1 se caractérise par une perte de masse totale de 31%, le détail apparaissant à la *Figure 78*. La température correspondant au maximum de la perte de masse est relevée à 305°C. Nous assistons à une perte d'eau adsorbée $\Delta m_1 = 7,75\%$ pour une température voisine de 100°C, le pic exothermique à 341°C correspond à la perte de masse $\Delta m_2 = 21,75\%$. Entre 400°C et 500°C, nous avons une lente perte de masse $\Delta m_3 = 1,00\%$ sous la forme de CO_2 avec en parallèle un pic exothermique relativement large. Une dernière perte de masse $\Delta m_4 = 0,50\%$ est associée à un pic de cristallisation de *NBT*.

Le xérogel a perdu près de 95% d'eau et de molécules organiques au-dessous de 400°C. C'est la raison pour laquelle nous avons fixé les températures de séchage et de pyrolyse appliquées lors de la fabrication de films minces à $T_{\text{séchage}} = 240^\circ\text{C}$ et $T_{\text{pyrolyse}} = 380^\circ\text{C}$ ($T_{\text{séchage}} < T_{(dTG/dT)_{\text{max}}}$ afin d'éviter que le film ne se fissure sous l'effet d'un trop fort retrait)(*Figure 79*).

Xérogels	50-150°C	150-250°C	250-350°C	400°C-550°C
EGA (voie n°1)	H ₂ O	H ₂ O/CH ₃ COCH ₃	CO ₂ /H ₂ O	CO ₂

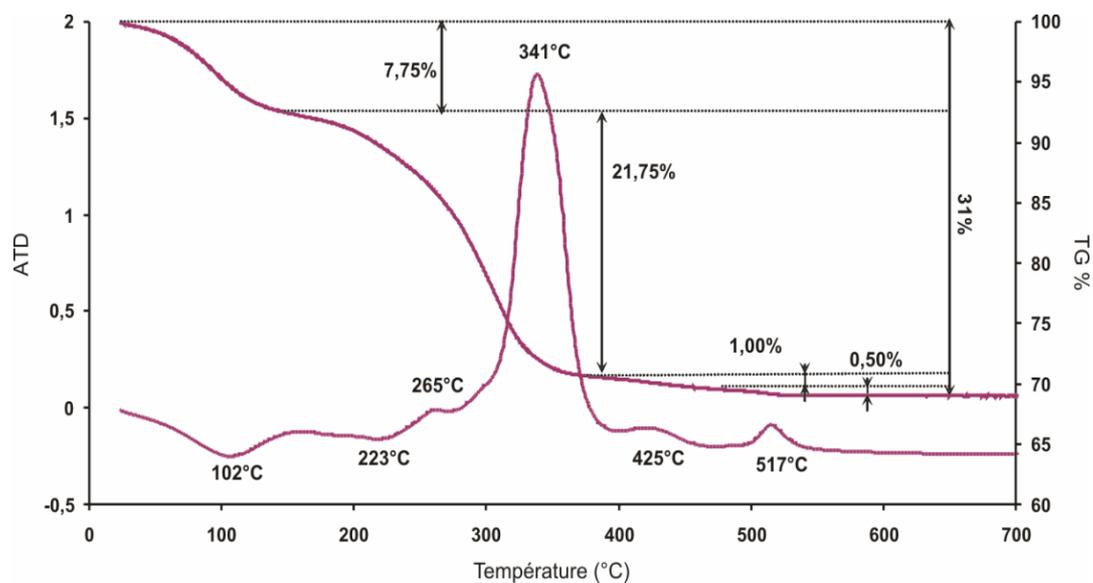


Figure 78 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°1.

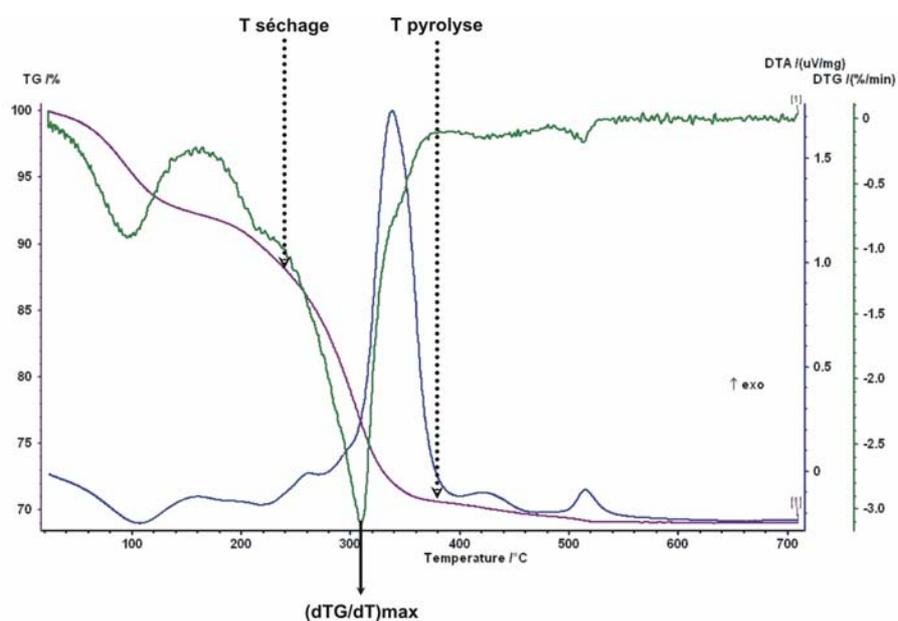


Figure 79 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°1 et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre font apparaître la cristallisation d'une phase nanocristallisée de structure pyrochlore ainsi que la cristallisation de NBT pour une température inférieure à 500°C (Figure 80).

Rem. : on peut noter la présence vers 300°C d'oxyde de bismuth β - Bi_2O_3 ou β^* - Bi_2O_3 en faible proportion qui semble disparaître à plus haute température par réaction à l'état solide.

Les paramètres de maille de la phase nanocristallisée qui apparaît dans la poudre à 400°C ont pu être affinés (Figure 81). Le profil global est simulé sur la base d'une maille élémentaire cubique mais la fiabilité de l'affinement est cependant limitée par la qualité de l'acquisition (R_{exp}) et la forte largeur à mi-hauteur des raies de diffraction due à l'effet de taille des particules (Figure 82).

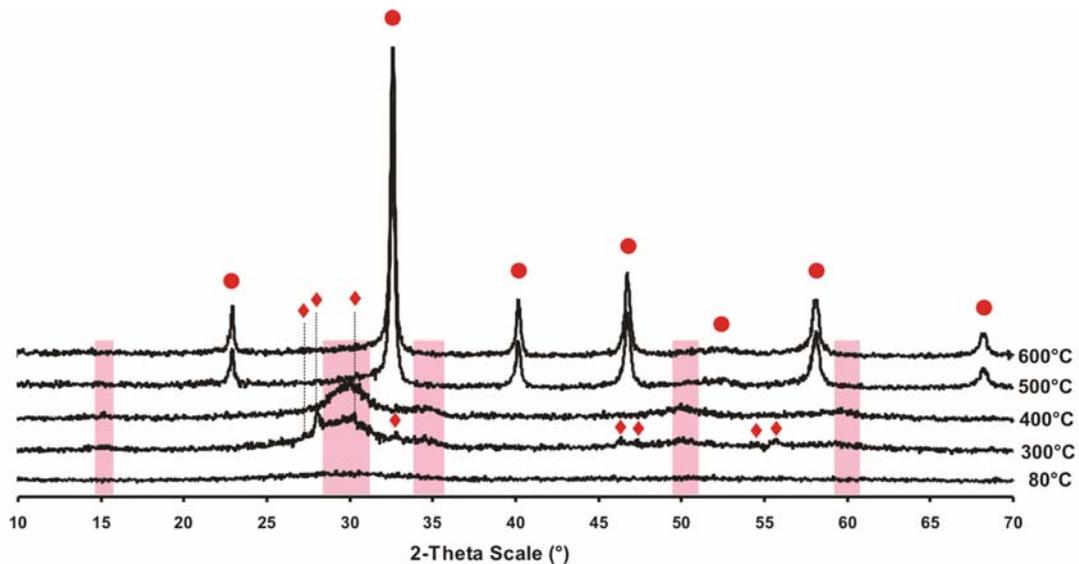


Figure 80 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit des poudres de NBT obtenues par la méthode de synthèse n°1 (● NBT, ◆ β - Bi_2O_3 , les bandes roses correspondent à la cristallisation d'une phase de structure pyrochlore).

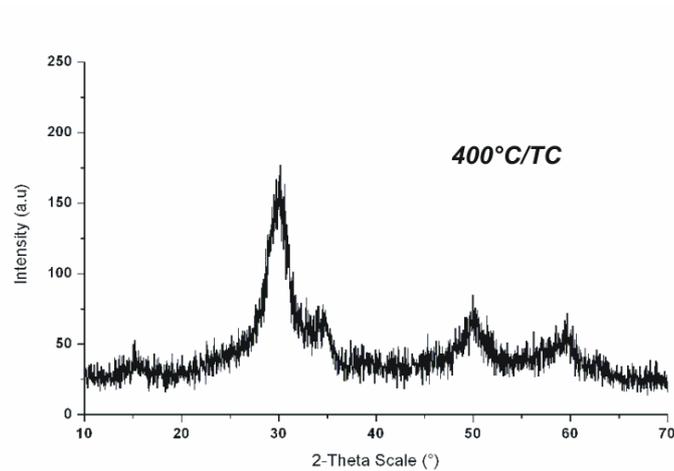


Figure 81 : Diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre de NBT issue de la méthode de synthèse n°1 et traitée à 400°C. Les réflexions apparentes traduisent la présence de cristallites de symétrie cubique et de structure pyrochlore possédant une taille de grain très faible (<10 nm).

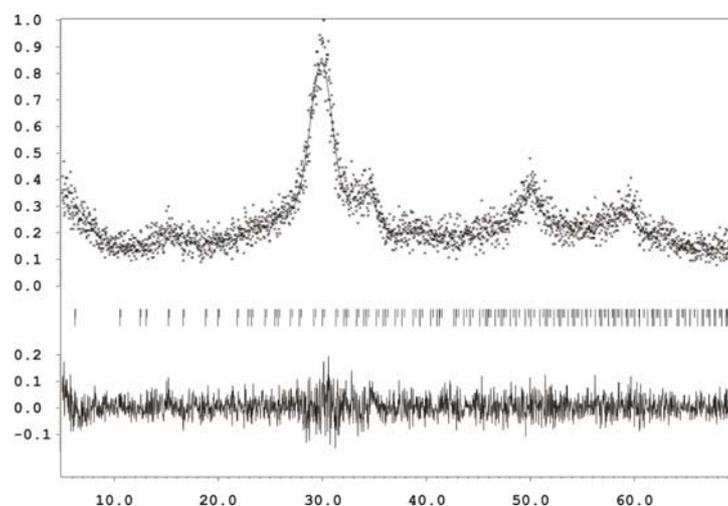


Figure 82 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, sont présentes les réflexions théoriques d'une phase pyrochlore répondant à la formulation suivante $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ et la soustraction du profil simulée au profil expérimental.

Xérogel 400°C	Rp	Rwp	Rexp	ChiQ	Paramètres de maille
Pyrochlore	12,14	15,56	15,16	1,05	$a = 10,325(3)\text{Å}$
$Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$	-	-	-	-	$a = 10,3523\text{Å}(JCPDS)$

3.1.2 Analyses IR du xérogel à différentes températures

Les spectres infrarouge sont obtenus au moyen d'un spectromètre à infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de type Perkin Elmer « spectrum one » et enregistrés en mode transmission sur la gamme des nombres d'onde 400 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont réalisés sous la forme de pastilles contenant environ 1mg de xérogel dispersé dans une matrice de bromure de potassium, 300 mg de KBr. Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde si la pastille n'est pas parfaitement transparente. Dans le cas d'échantillons constitués de plusieurs produits, l'analyse de chaque mode de vibration n'est pas réalisable, en raison de la richesse des spectres et de la modification possible des bandes de vibrations d'un composé par son environnement. Les spectres infrarouges sont alors interprétés en s'appuyant sur les spectres des réactifs seuls.

L'étude IR (Figure 83) se propose de mettre en évidence la présence de modes de vibration caractéristique du carbonate de sodium et de vérifier que le xérogel après traitement thermique (séchage à 80°C, puis après traitement à 430°C, 550°C et enfin 650°C) ne contienne pas de résidus organiques.

La comparaison des spectres acquis à partir des acétates métalliques purs avec celui du xérogel permet d'associer les deux bandes intenses comprises entre 1400 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} aux fonctions carboxyliques des ligands acétates et acétylacétonates (mode symétrique et antisymétrique des vibrations d'élongation, V_{sym} et V_{asym}) [199]. La différence $\Delta\nu = V_{asym} - V_{sym} = 152 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique d'une configuration pontante des groupements acétates [200].

La poudre traitée à 430°C est composée de grains nanométriques de structure pyrochlore. On distingue la présence de bandes peu intenses liées aux acétates et plusieurs bandes laissant penser qu'une faible fraction de carbonates de sodium s'est formée. La pyrolyse n'est cependant pas achevée.

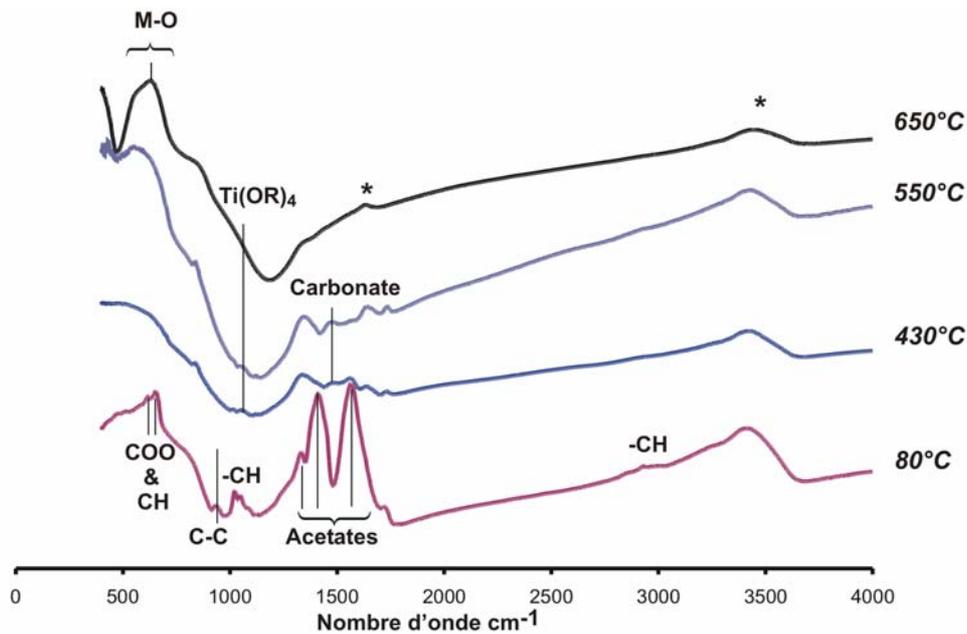


Figure 83 : Evolution des spectres IR en fonction de la température de recuit du xérogel de NBT issu de la méthode de synthèse n°1 (* représente la contribution du bromure de potassium KBr d'après un spectre témoin).

A 550°C, la poudre ne contient plus de fonctions acétates ou acétylacétonates. La bande relativement diffuse vers les faibles nombres d'onde (450 cm^{-1} - 650 cm^{-1}) est associée aux liaisons oxyde de NBT et provient, d'après Bao *et al.*, de l'enveloppe de la bande de photons caractéristiques d'un réseau oxyde (oxygène/métal) [201]. La cristallisation de NBT intervient bien entre 430°C et 550°C ainsi que les résultats de diffraction et d'analyses thermiques l'ont montré.

La cristallisation du xérogel issu de la voie de synthèse n°1 fait intervenir une phase intermédiaire de structure pyrochlore composée de grains nanométrique avant que le départ des espèces carbonées ne soit terminé. L'évènement exothermique relativement étendu et situé à 425°C peut être corrélé à un pic de cristallisation de cette phase intermédiaire. La présence d'acétone vers 200°C est due à la décomposition thermique de groupements acétates [186] tandis que la décomposition des ligands organiques de type butoxyde ou acétylacétonate s'effectue sous la forme de CO_2 à partir de 250°C. Un dernier départ de CO_2 précède le pic de cristallisation de NBT

relevé à 517°C sur les analyses thermiques. D'après les diagrammes de diffraction, la phase de structure perovskite apparaît entre 400°C et 500°C.

3.2 Voie de synthèse n°2

3.2.1 Mécanismes de décomposition et cristallisation

Le xérogel issu de la synthèse n°2 se caractérise par une perte de masse totale $\Delta m_{tot} = 22\%$ plus faible que dans le cas de la synthèse n°1 (Figure 84). Les températures correspondantes aux maxima de perte de masse sont relevées à 220°C et 300°C. Nous assistons à $\Delta m_1 = 6,25\%$ de perte d'eau adsorbée et d'acétone pour une température voisine de 116°C. Entre 200°C et 400°C, la perte de masse enregistrée de 14% présente deux points d'inflexion et correspond aux évènements les plus exothermiques de la décomposition thermique. Entre 400°C et 500°C, nous avons une lente perte de masse $\Delta m_3 = 1,25\%$ sous la forme de CO_2 sans qu'aucun évènement exothermique ne soit décelable.

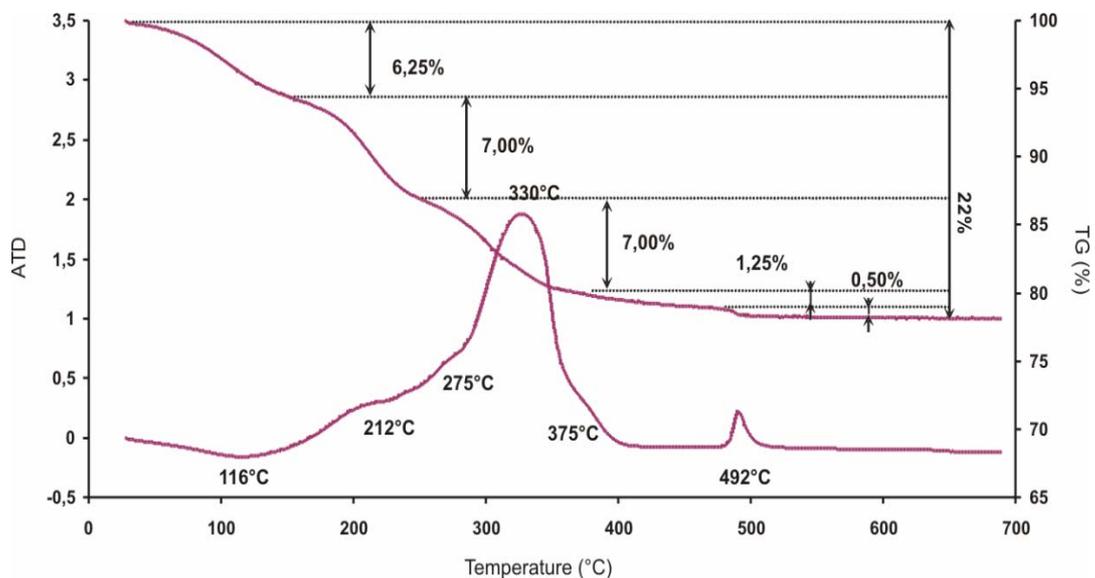


Figure 84 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°2.

Xérogels	50-150°C	150-250°C	250-350°C	400°C-550°C
EGA (voie n°2)	H ₂ O/ CH ₃ COCH ₃	H ₂ O/CO ₂ /CH ₃ COCH ₃	CO ₂ /H ₂ O	CO ₂

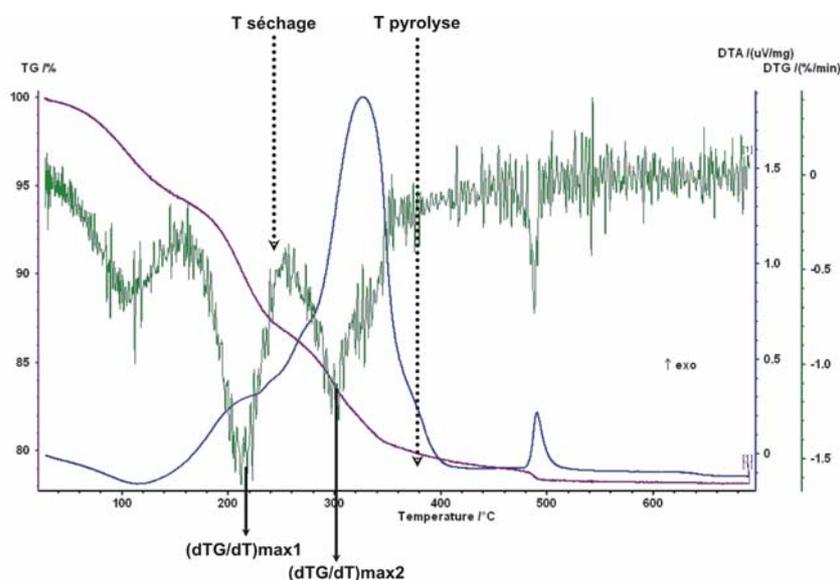


Figure 85 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°2 et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.

Le xérogel a perdu près de 97,5% d'eau et de molécules organiques pour une température < 400°C. Nous avons donc gardé les mêmes températures de séchage et de pyrolyse que dans le cas de la voie n°1 (Figure 85).

Comme précédemment le xérogel obtenu est analysé par diffraction des rayons X pour différentes températures de recuit (Figure 86). Aucune phase intermédiaire n'est décelée et on ne relève que la présence de faibles pics caractéristiques de l'oxyde de bismuth déjà observé auparavant.

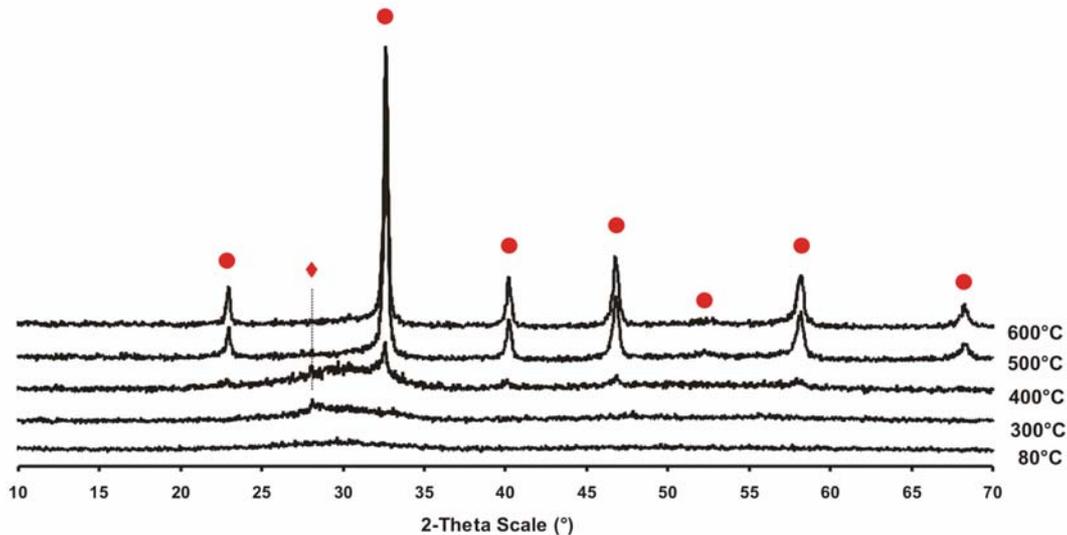


Figure 86 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit des poudres de NBT obtenues par la méthode de synthèse n°1 (● NBT, ◆ β - Bi_2O_3).

La cristallisation du xérogel issu de la voie de synthèse n°2 ne semble pas faire intervenir de phase intermédiaire. La présence d'acétone dès 200°C est due à la décomposition thermique de groupements acétates tandis que la décomposition des ligands organiques de type butoxyde ou méthoxyéthoxyde s'effectue sous la forme de CO_2 à partir de 250°C. Un dernier départ de CO_2 précède le pic de cristallisation de NBT relevé à 492°C sur les analyses thermiques. D'après les diagrammes de diffraction, NBT débute sa cristallisation entre 300°C et 400°C.

3.3 Conclusion de l'étude des xérogels

Les deux voies explorées permettent d'obtenir, au terme du traitement thermique, une poudre monophasée composée de cristallites de structure perovskite à des températures relativement basses. Les analyses thermiques ont permis de sélectionner les températures de séchage et de pyrolyse adéquates afin de minimiser les risques de fissuration. La voie n°2 ne faisant pas intervenir de cristallisation d'une phase intermédiaire ni de ligands nucléophiles difficiles à oxyder (acide acétique ou acétylacétone) permet de pyrolyser et de cristalliser le xérogel à plus basse température. Le suivi de décomposition thermique des xérogels révèle la

formation de carbonates de sodium entre 400°C et 600°C dans le cas de la voie de synthèse n°1.

4 La cristallisation des films de NBT

Les techniques de caractérisation les plus couramment utilisées dans l'étude des films minces ferroélectriques (cristallisation et propriétés) sont la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, la microscopie à force atomique et les différents types de mesures électriques. Ici la diffraction X conventionnelle sera abondamment utilisée et confortée par la diffraction asymétrique et la microscopie électronique à balayage (*MEB*). La microscopie à force atomique (*AFM*) ([annexe 3](#)) apportera des renseignements sur la morphologie des couches en complément des images *MEB* et la *PFM* ([annexe 4](#)) permettra leur caractérisation piézoélectrique. Les caractéristiques des différents recuits (température, durée, vitesse de chauffe) seront les paramètres clés de cette étude. En dernier lieu, nous verrons qu'il a été possible d'obtenir des films cristallisés de *NBT* à une température inférieure à 500°C.

4.1 Films élaborés avec la solution de la voie n°1

4.1.1 Etude de la cristallisation en fonction de différents facteurs

L'étude de la décomposition thermique des xérogels a permis de déterminer les températures de séchage et de pyrolyse les mieux adaptées en vue de minimiser les contraintes résultant du retrait thermique du film mince. Les quatre couches composant un film mince sont séchées 5 minutes à 240°C puis pyrolysées 5 minutes à 380°C avant le dépôt de la couche suivante. Le film est alors cristallisé au cours d'un ultime recuit d'une durée suffisante pour provoquer la nucléation des phases oxydes attendues.

La figure suivante (Figure 87) présente les diagrammes de diffraction de 4 films minces traités 15 minutes à différentes températures comprises entre 500°C et 650°C. L'intensité diffractée est extrêmement faible. Les films sont composés de grains de phase pyrochlore (▲) et, à partir de 600°C, d'un mélange de grains de structures pyrochlore (▲) et perovskite (●).

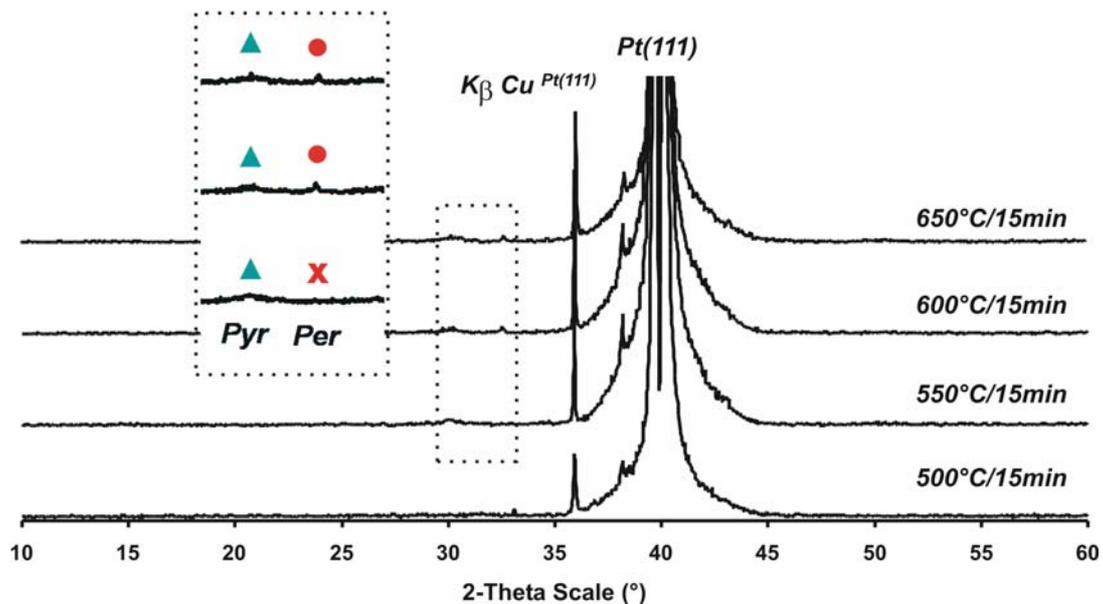


Figure 87 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit pour un traitement de 15 minutes des films minces de NBT obtenus à partir de la solution précurseur n°1.

La cristallisation au terme d'un quart d'heure de traitement n'ayant pratiquement pas abouti à l'obtention de diagrammes de diffraction satisfaisants, les films suivants ont été traités pendant une heure à 550°C et 650°C (Figure 88). L'intensité diffractée est plus importante mais le traitement conduit encore à un mélange de phases.

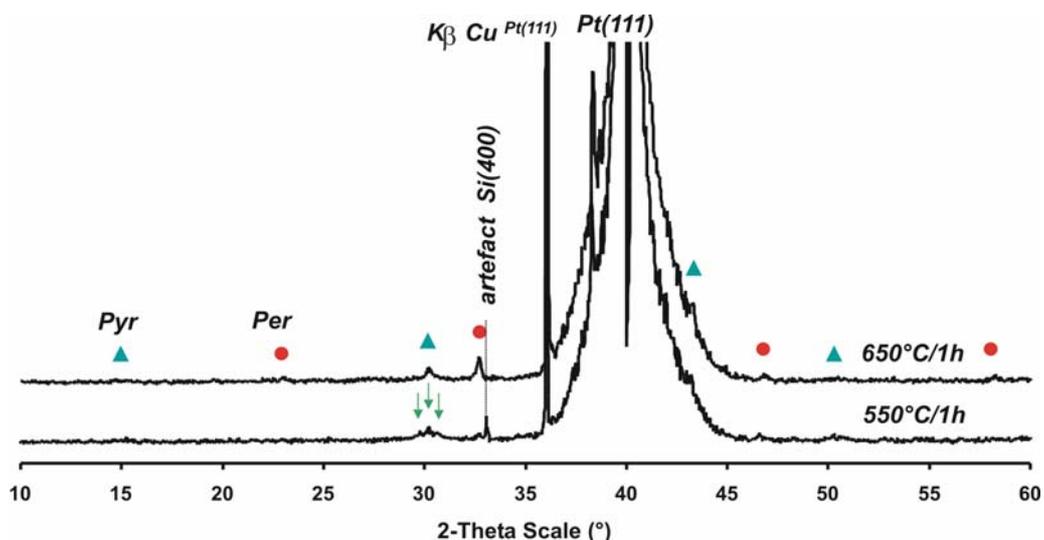


Figure 88 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X en fonction de la température de recuit pour un traitement d'une heure des films minces de NBT obtenus à partir de la solution précurseur n°1.

Si la phase de structure pyrochlore a une composition chimique proche de $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$, phase thermiquement très stable, nous pouvons supposer que sa persistance, malgré des traitements thermiques effectués à plus haute température, pourrait être due au fait que le sodium n'est pas disponible. En effet celui-ci forme un carbonate Na_2CO_3 relativement stable. Cette fraction de carbonate de sodium (repérée expérimentalement par *FTIR* dans le cas du xérogel n°1 en cours de pyrolyse) pourrait donc limiter la croissance granulaire de *NBT* qui s'effectue par consommation de la matrice environnante ou par la réaction avec la phase de structure pyrochlore. Une des raisons de la persistance du carbonate de sodium pourrait être la difficulté pour le CO_2 - prisonnier du cœur ou de la portion du film proche de l'électrode interne - de diffuser unidirectionnellement jusqu'à la surface externe du film au sein d'une matrice nanocristalline.



Afin de vérifier la proposition précédente nous avons cristallisé la première couche déposée au moyen d'un traitement de 5 minutes à 550°C préalablement au dépôt des couches supérieures. Le film noté « 550°C/5min (1+3) » est alors recuit 15 minutes à 550°C (Figure 89). Les espèces cristallines de structure pyrochlore et perovskite apparaissent dès 550°C. Les réflexions du diagramme de diffraction possèdent une largeur à mi-hauteur ($0,32^\circ$) plus faible que celle de la phase de

structure pyrochlore ce qui laisse supposer que des grains de *NBT* sont plus gros que ceux obtenus par recuit d'un film pyrolysé et initialement composé de quatre couches amorphes. L'apparition des grains de *NBT* dès 550°C peut se justifier par la nucléation de grains de *NBT* à l'interface externe de la 1ère couche cristallisée et/ou par la diminution de l'épaisseur de matériaux à cristalliser (ici 3 couches).

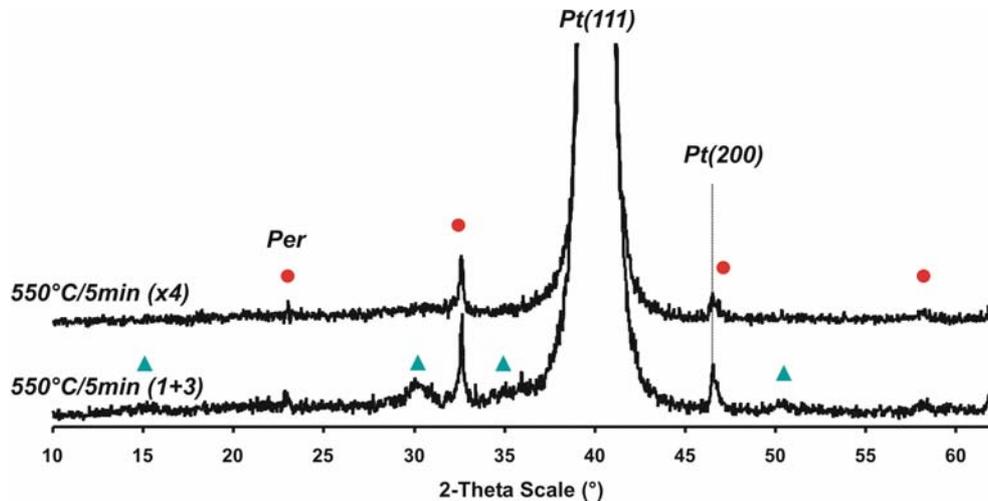


Figure 89 : Comparaison de deux films de *NBT* préparés avec la solution n°1 visant à mettre en évidence un effet d'épaisseur dans la cristallisation des films dans la variété perovskite.

Pour améliorer la cristallisation du film, un recuit rapide de 5 minutes à 550°C a été réalisé pour chaque couche déposée. La succession des étapes de dépôt sont alors les suivantes : dépôt, séchage, pyrolyse, cristallisation puis dépôt de la couche suivante, et ainsi de suite (film « 550°C/5min (x4) »). Dans la limite de détection de la diffraction des rayons X (Figure 89), le film semble n'être constitué que de grains de *NBT*.

Les films oxydes issus de la solution n°1 sont difficiles à cristalliser dans le réseau perovskite et ne sont monophasés que sous certaines conditions de recuit. La présence d'une phase de structure pyrochlore semblable à celle observée dans l'étude des échantillons pulvérulents est mise en évidence dans certains de ces films et son caractère nanocristallin confirmé par les grandes valeurs de largeur à mi-hauteur de la réflexion centrée à $2\theta = 30^\circ$. Si nous supposons que sa formule chimique est voisine de $Bi_2Ti_2O_7$ ou $Bi_{1,624}Ti_2O_{6,624}$ et que les grains n'excèdent pas en taille quelques nanomètres, ce genre de phase cristalline constitue une source d'hétérogénéité au sein du film

pyrolysé. Ce dernier est vraisemblablement composé d'une matrice amorphe riche en sodium et en titane contenant les nanoparticules de titanates de bismuth. Cette matrice contiendrait du sodium incorporé dans le réseau inorganique et une fraction de sodium sous la forme de carbonate de sodium dispersé mais néanmoins repéré dans les xérogels entre 430°C et 550°C par *FTIR*.

4.1.2 Optimisation

La comparaison de deux films cristallisés couche par couche à 550°C et à 650°C (*Figure 90*) permet de voir l'émergence de la réflexion (110) à 32,56° (notation pseudo-cubique couramment utilisée dans l'étude des films oxydes de structure perovskite).

Une température de recuit de 650°C facilite la cristallisation et l'utilisation d'une seule couche de nucléation (*Figure 91*) suffit à permettre à l'ensemble de la matrice « amorphe » (les trois couches supérieures) de se transformer en cristallites de *NBT* de structure perovskite. La diffusion étant thermoactivée, celle du CO₂ hors du film rend possible la cristallisation de la phase perovskite.

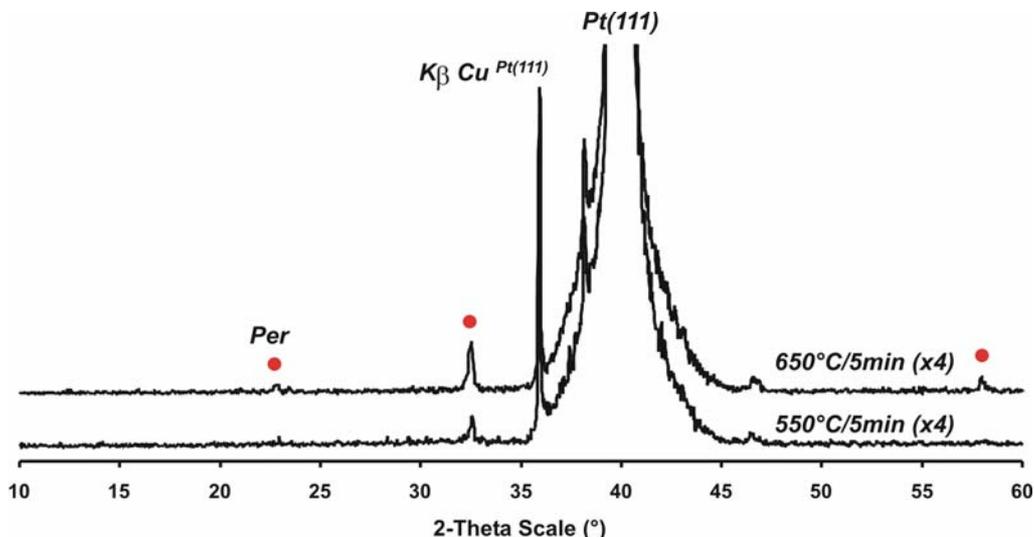


Figure 90 : Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de deux films préparés à partir de la solution précurseur n°1 et cristallisés 5 minutes couche par couche à 550°C ou 650°C.

Trois situations ont été envisagées :

- film comportant une couche de nucléation préalablement cristallisée avant que ne soient déposées les trois couches suivantes (1+3),
- film cristallisé tous les deux dépôts (2+2),
- film cristallisé couche par couche (x4).

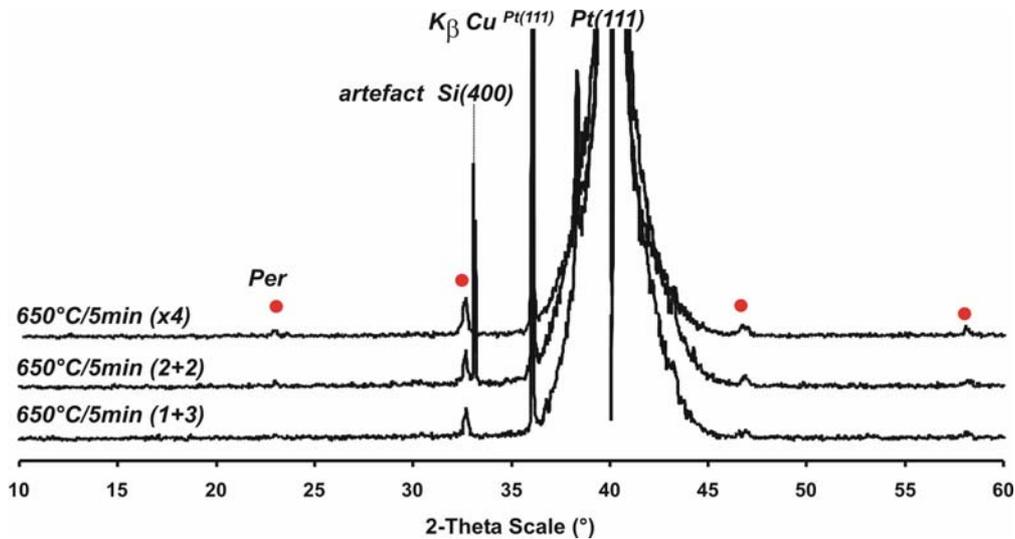


Figure 91 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons de trois films préparés avec la solution précurseur n°1 et traités suivant trois méthodologies différentes à 650°C.

Les diagrammes de diffraction ne présentent pas de différence notable (Figure 91). La couche de nucléation et le traitement rapide ne semblent pas induire d'orientation préférentielle pour cette gamme de température ($T \leq 650^{\circ}\text{C}$).

Au plan morphologique, l'étude de la microstructure d'un film de *NBT* à partir d'une solution obtenue par la voie n°1 et cristallisé, couche par couche, 5 minutes à 650°C par traitement rapide *RTA* indique la présence de pores mesurant environ 30 nm de large et uniformément répartis sur l'ensemble du film ainsi que celle d'amas de grains de matière de taille inférieure à 100 nm.

Rem. Il est difficile d'obtenir des micrographies à des grossissements importants comme on peut le constater sur l'image (x300000). Le temps que la mise au point soit faite, la surface du film s'est altérée sous le faisceau d'électrons à cause de la probable présence de gaz adsorbés dans cette fine porosité ou de l'instabilité morphologique des grains nanométriques qui composent les amas. La diminution de la tension d'accélération ne réduit que sensiblement cet effet et la résolution d'un contraste topographique implique l'utilisation d'une tension d'accélération minimale adaptée pour l'expertise de ce genre d'objet.

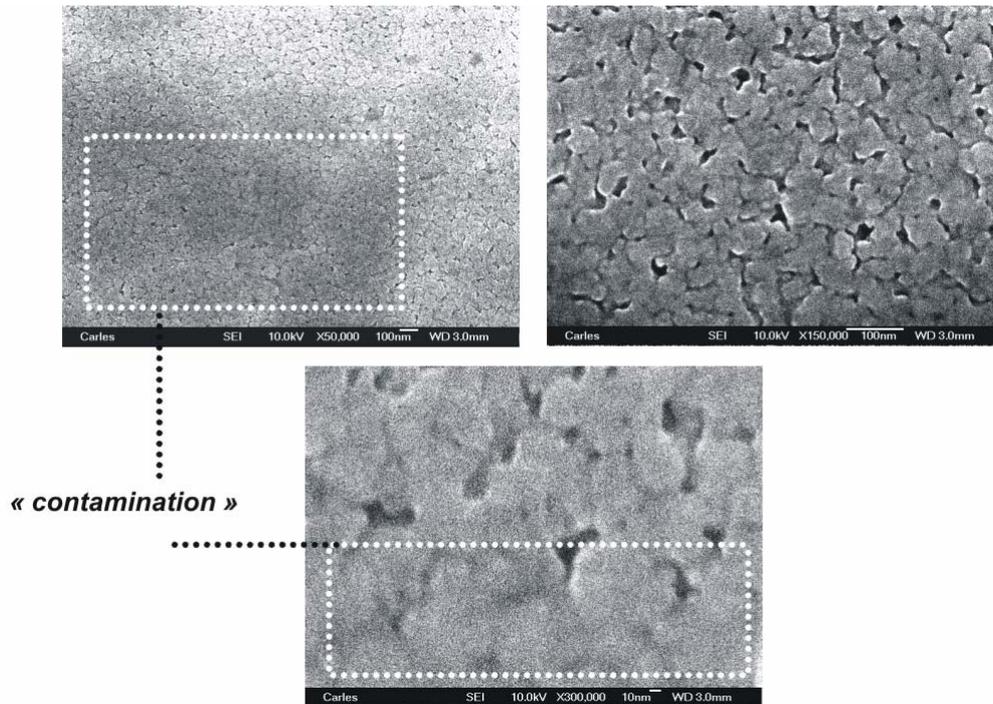


Figure 92 : Micrographies MEB d'un film de NBT où on constate un problème d'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du film lors d'une acquisition prolongée.

L'obtention exclusive d'une phase perovskite dans des films issus de la voie n°1 nécessite d'ajuster les température de séchage et de pyrolyse ainsi que la stratégie du recuit de recristallisation.

A basses température de cristallisation (550°C), la nucléation et la croissance granulaire de NBT sont limitées par la réaction de décarbonatation d'une certaine fraction de Na_2CO_3 contenue dans la matrice et donc sensibles à des effets d'épaisseur de film. La cristallisation de NBT ne peut être achevée qu'à partir du moment où tout le sodium est disponible. Tant que ce dernier n'est pas disponible à cause de la formation de carbonates, une phase de structure pyrochlore et de formule $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ peut cristalliser à température intermédiaire et persiste thermiquement. La cristallisation en plusieurs étapes semble indispensable afin d'obtenir un film de NBT à 550°C. Dans le cas de températures plus élevées (typiquement 650°C), la mobilité des éléments diffusants s'accroît et la rapide décarbonatation, qui libère le sodium « piégé », favorise la croissance granulaire de NBT.

4.1.3 Pyrolyse et cristallisation à basse température ($T < 500^{\circ}\text{C}$)

Les expériences ont montré que nous étions en mesure de cristalliser des films de *NBT* sur silicium platiné. Les températures de traitement mises en jeu sont néanmoins très largement supérieures à la température de cristallisation repérée en *ATD* (*Figure 78* $T_{\text{crist.}}=517^{\circ}\text{C}$). Afin de valider le critère d'intégration des films ferroélectriques dans les composants électroniques, il convient de trouver un moyen d'abaisser la température de cristallisation des films de *NBT* et de la limiter à 500°C .

Nous avons décidé d'utiliser les caractéristiques exothermiques de la pyrolyse du réseau organométallique afin de cristalliser les films de *NBT* à des températures plus basses que précédemment.

4.1.3.a Influence de la température de pyrolyse

La figure suivante (*Figure 93*) illustre l'effet drastique des températures de traitement. Elle présente deux films dont les couches sont séchées à 240°C puis pyrolysées à 380°C ou 460°C avant le dépôt de la couche suivante. La cristallisation du film amorphe ($T_{\text{pyrolyse}} < T_{\text{nucléation}}$) à 650°C ne permet pas d'obtenir un film monophasé possédant une bonne cristallinité. Le simple fait de porter la température de pyrolyse à 460°C conduit à augmenter l'intensité diffractée de la phase *NBT*.

Dans ce dernier cas, la température de pyrolyse est supérieure à celle de la nucléation de *NBT*. Alors que la température de cristallisation de *NBT* est de 515°C (analyse thermique différentielle sur xérogel), dans le cas de recuits successifs à des températures croissantes, la phase de structure perovskite apparaît entre 450°C et 500°C . La différence du rapport « surface/volume » dans le cas de fragments libres de xérogels ou d'un film mince infiniment large en comparaison avec son épaisseur implique de meilleurs échanges avec l'atmosphère et permet de justifier ce genre de tendance observé pour un film mince (*Figure 94*).

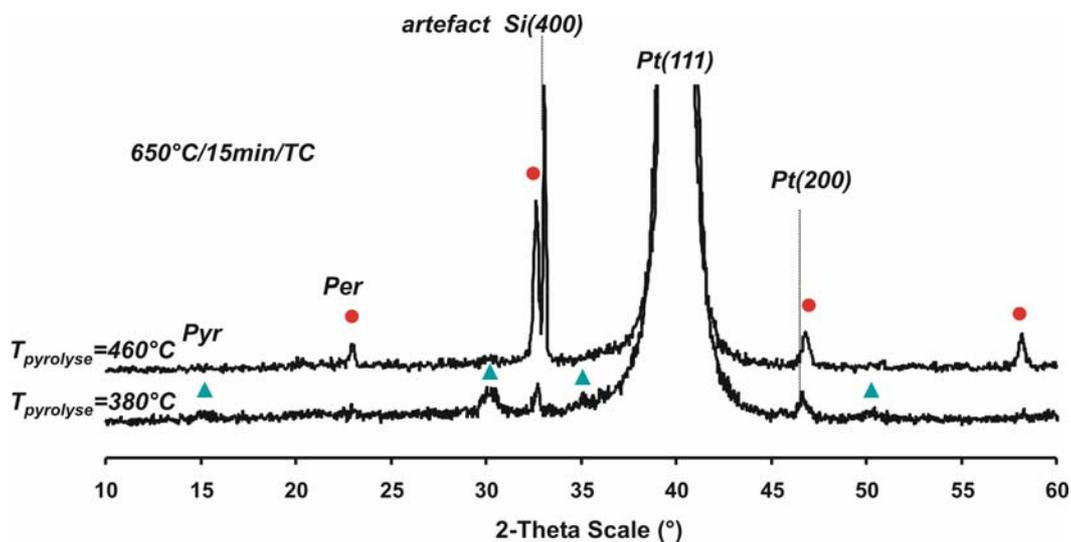


Figure 93 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux films préparés avec la solution précurseur n°1 et traité au final 15 minutes à 650°C en fonction de la température de pyrolyse (380°C ou 460°C).

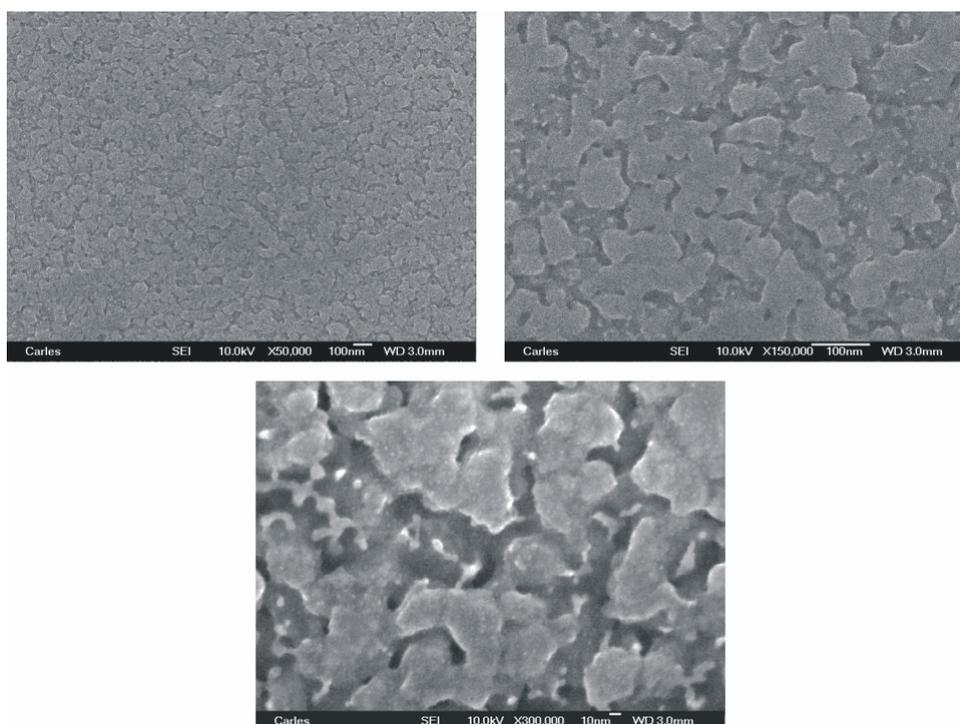


Figure 94 : Micrographies MEB de la surface d'un film mince de NBT préparé avec la solution précurseur n°1 et traité thermiquement 5 minutes à 460°C couche par couche.

Le film cristallisé par ce biais possède une meilleure cristallinité. L'énergie thermique fournie au film par chauffage (étape de pyrolyse) et par les événements exothermiques de décomposition thermique des fonctions organiques et de

nucléation semblent concourir à assurer, dans le cas de l'épaisseur d'un seul dépôt, l'élimination des carbonates de sodium et la transformation de la matrice - amorphe et/ou composée de grains de phase pyrochlore riche en bismuth - en grains de *NBT* de structure perovskite.

Lorsque le film est traité à 380°C, la pyrolyse du réseau organométallique est achevée et le recuit de cristallisation conduit à un film biphasé. Seule l'application d'une température élevée permettrait probablement d'éliminer les carbonates piégés dans le cas de l'épaisseur de 4 couches. De telles températures sont cependant néfastes et ne garantissent pas ici la stœchiométrie du film à cause de la grande volatilité du sodium et du bismuth.

L'utilisation d'un excès de sodium et de bismuth est déconseillée. En effet dans le système de *NBT*, plus pauvre en bismuth que le système des phases d'Aurivillius étudiées dans la première partie de ce recueil, elle conduirait à la stabilisation de la phase de structure pyrochlore plus riche en bismuth ($r = 1$ ou $r = 0,87$) que *NBT* ($r = 0,5$) et/ou à la cristallisation de phases autres que *NBT*.

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur l'orientation cristalline éventuelle du dépôt, il est souvent fait appel à la diffraction asymétrique.

4.1.3.b Diffraction asymétrique (incidence faible)

L'utilisation d'un angle d'incidence faible de l'ordre de 0,3° permet de réduire quasi-entièrement la contribution de l'électrode au diagramme de diffraction. Le montage utilisé est de type Debye-Scherrer utilisant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre et équipé d'un monochromateur courbe, d'un détecteur à gaz courbe à localisation (*INEL CPS 120*) et d'un porte-échantillon tournant qui permet d'accroître le nombre de cristallites qui seront en mesure de diffracter.

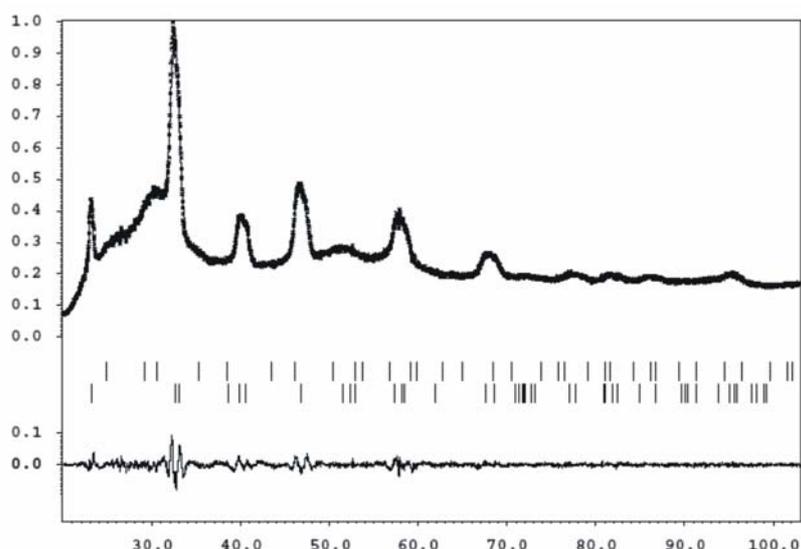


Figure 95 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du film dont la microstructure est présentée à la figure 96, sont présentes les réflexions théoriques d'une phase pyrochlore répondant à la formulation suivante $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ et celles de la phase NBT de structure perovskite ainsi que la soustraction du profil simulée au profil expérimental.

L'incidence faible en diffraction implique un élargissement des raies (Figure 95). Il est cependant possible de réaliser un affinement du profil en modélisant un système biphasé composé de cristallites de NBT ($R3c$) et de nanoparticules de structure pyrochlore ($Fd-3m$). Les coefficients R_p et R_{wp} possèdent des valeurs convenables contrairement à la valeur de $ChiQ$ qui est relativement élevée. Ce fait est imputable à deux paramètres : d'une part la nature nanocristallisée de la phase de structure pyrochlore et d'autre part le faible angle incidence qui contribue à l'élargissement des raies. La précision des résultats d'affinement sur les paramètres de maille s'en retrouve nécessairement limitée.

Film (460°C)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	$ChiQ$	Paramètres de maille
NBT	2,14	2,83	1,01	7,93	$a = 5,5145(23)\text{Å}$ $c = 13,6547(33)\text{Å}$
$Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$	2,14	2,83	1,01	7,93	$a = 10,3165(33)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$

Malgré l'augmentation de la température de pyrolyse à 460°C, le film final majoritairement composé de cristallites de *NBT* n'est pas totalement pur et une faible contribution de grains nanocristallisés de structure pyrochlore vient s'ajouter à celle des grains de structure perovskite.

L'utilisation d'un angle d'incidence faible ($<0,3^\circ$) permet d'expertiser la seule diffusivité du film mince de *NBT* sans que le platine sous-jacent ne puisse diffracter. La surface irradiée par le faisceau est, en revanche, extrêmement large et nous pouvons supposer que la présence de la phase pyrochlore du à un défaut en sodium est limitée à l'interface externe et/ou aux interfaces entre chaque couche déposée.

4.1.3.c Pyrolyse et cristallisation à 460°C (substrat de type n°1)

Sur un substrat de type n°1, les grains de *NBT* présentent une tendance à s'orienter selon les plans (100) de la maille pseudo-cubique parallèlement au substrat (Figure 96). Ce genre d'électrode, nous l'avons déjà vu, comporte une majorité de grains possédant des plans (111) parallèles au substrat mais aussi un certain nombre de cristallites dont les plans (200) sont parallèles au substrat. Le traitement à 460°C sur plaque chauffante avec une rampe de température nécessairement élevée et la présence de grains de platine avec les plans (200) parallèles au substrat - dont le paramètre de maille est en relativement bon accord avec celui de la maille de structure perovskite – peuvent être à l'origine de cet effet. Une étude à l'aide d'un diffractomètre asymétrique équipé d'un porte-échantillon motorisé (référence) permettrait d'effectuer l'analyse qualitative de ce type film (orientation normale, mozaïcité) devrait faire l'objet d'un travail ultérieur.

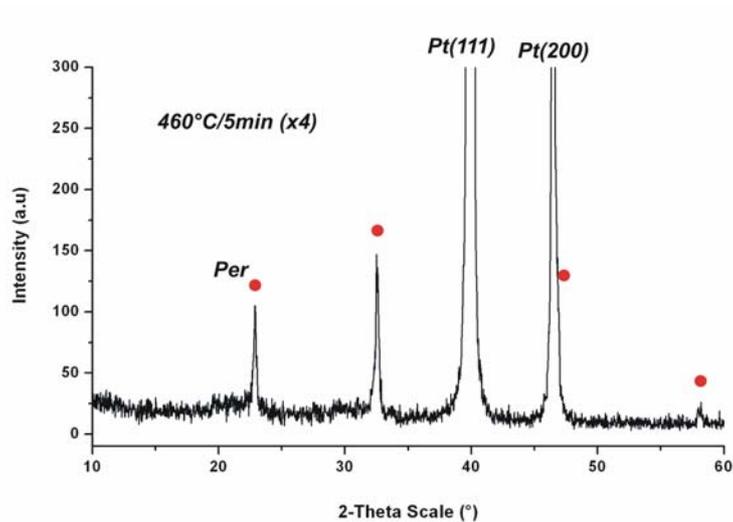


Figure 96 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film déposé sur un substrat de silicium platiné n°1 (Radiant) et cristallisé couche par couche à 460°C.

L'analyse de la surface du film mince par les techniques *AFM* (Figure 97) nous permet de dire que l'échantillon est relativement homogène, composé de cristallites mesurant environ 35 nm et possède une rugosité moyenne extrêmement faible, inférieure au nanomètre ($S_a = 0,712$ nm).

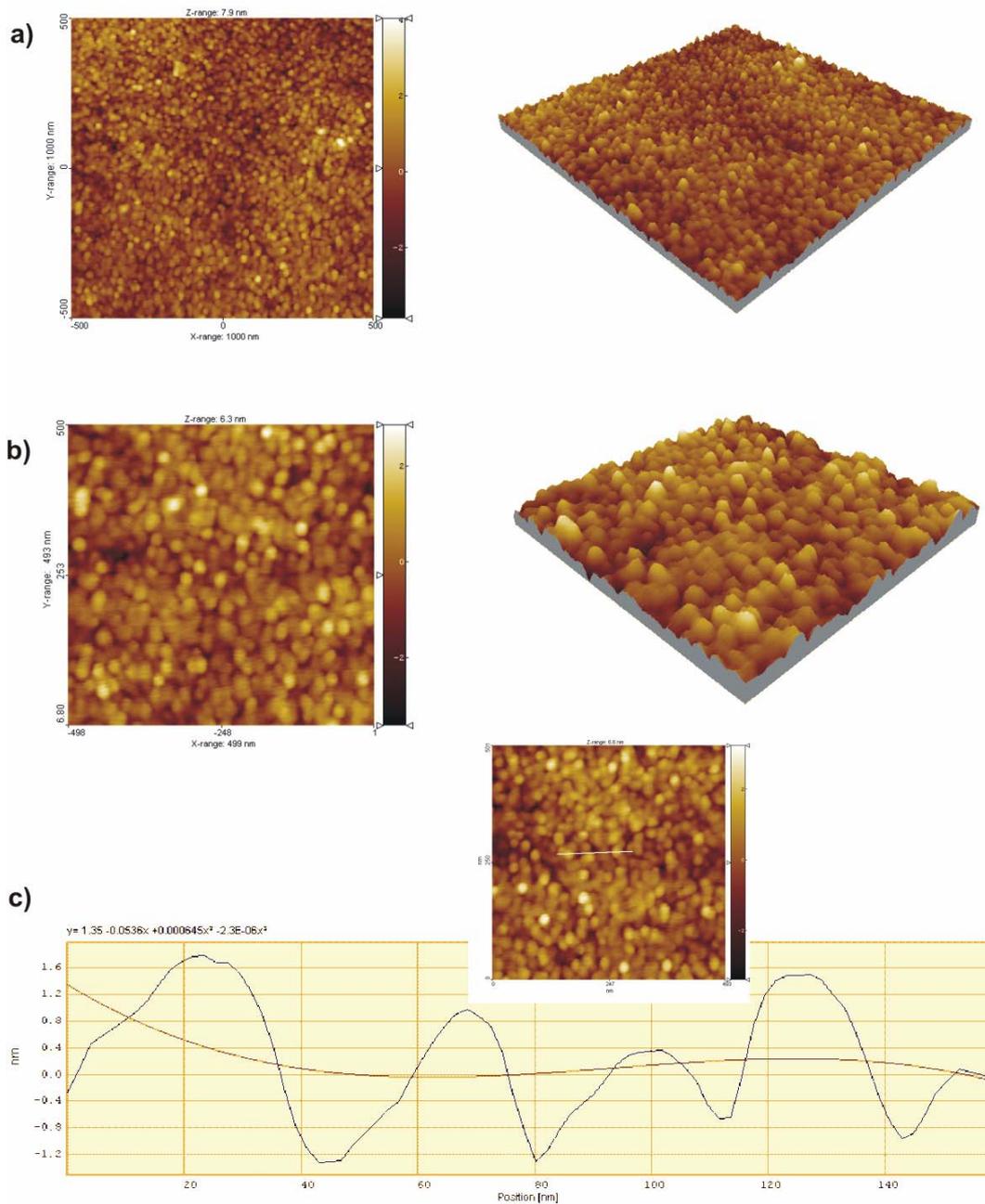


Figure 97 : Etude AFM du film présenté à la Figure 96 : (a) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (500x500) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

4.1.3.d Pyrolyse, cristallisation à 460°C (substrat de type 1) puis recuit à 750°C

Lorsque le film précédent est recuit pendant 15 minutes à 750°C par un traitement conventionnel (Figure 98), une répartition bimodale des cristallites apparaît.

Le film est formé d'amas mesurant environ 120 à 130 nm constellés de particules plus fines n'excédant pas 40 nm. La rugosité moyenne s'en retrouve accrue et s'élève à 10,1 nm (Figure 99).

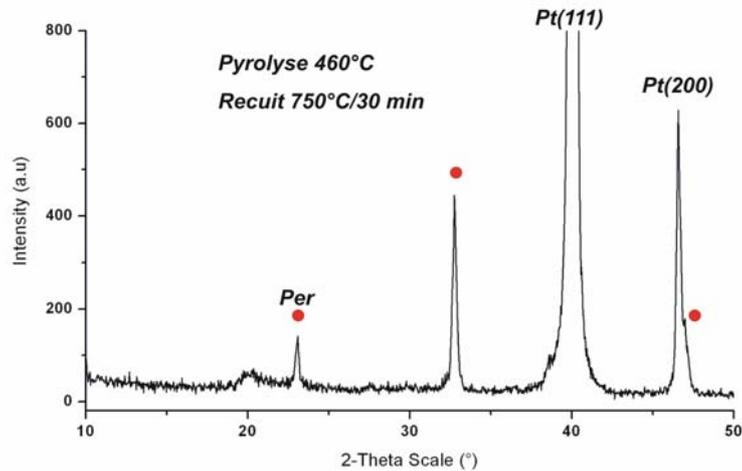
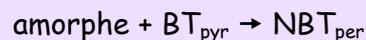


Figure 98 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film déposé sur un substrat de silicium platiné n°1 (Radiant) et cristallisé couche par couche à 460°C puis recuit 30 minutes à 750°C.

La cristallisation même partielle d'un film à une température inférieure à 500°C est un avantage indéniable qui rend possible à terme son intégration au sein d'hétérostructures complexes à base de silicium. Les films pyrolysés à 460°C semblent requérir un recuit soit à plus haute température, soit plus long à température réduite, afin d'achever la conversion :



Un des paramètres non explorés mais qui revêt une importance non négligeable à la lumière des microstructures précédentes est donc l'allongement de la durée des étapes de séchage et de pyrolyse afin de densifier le film, de diminuer la porosité due à l'évaporation des gaz de décomposition et de transformer l'ensemble de la matrice en phase de structure perovskite.

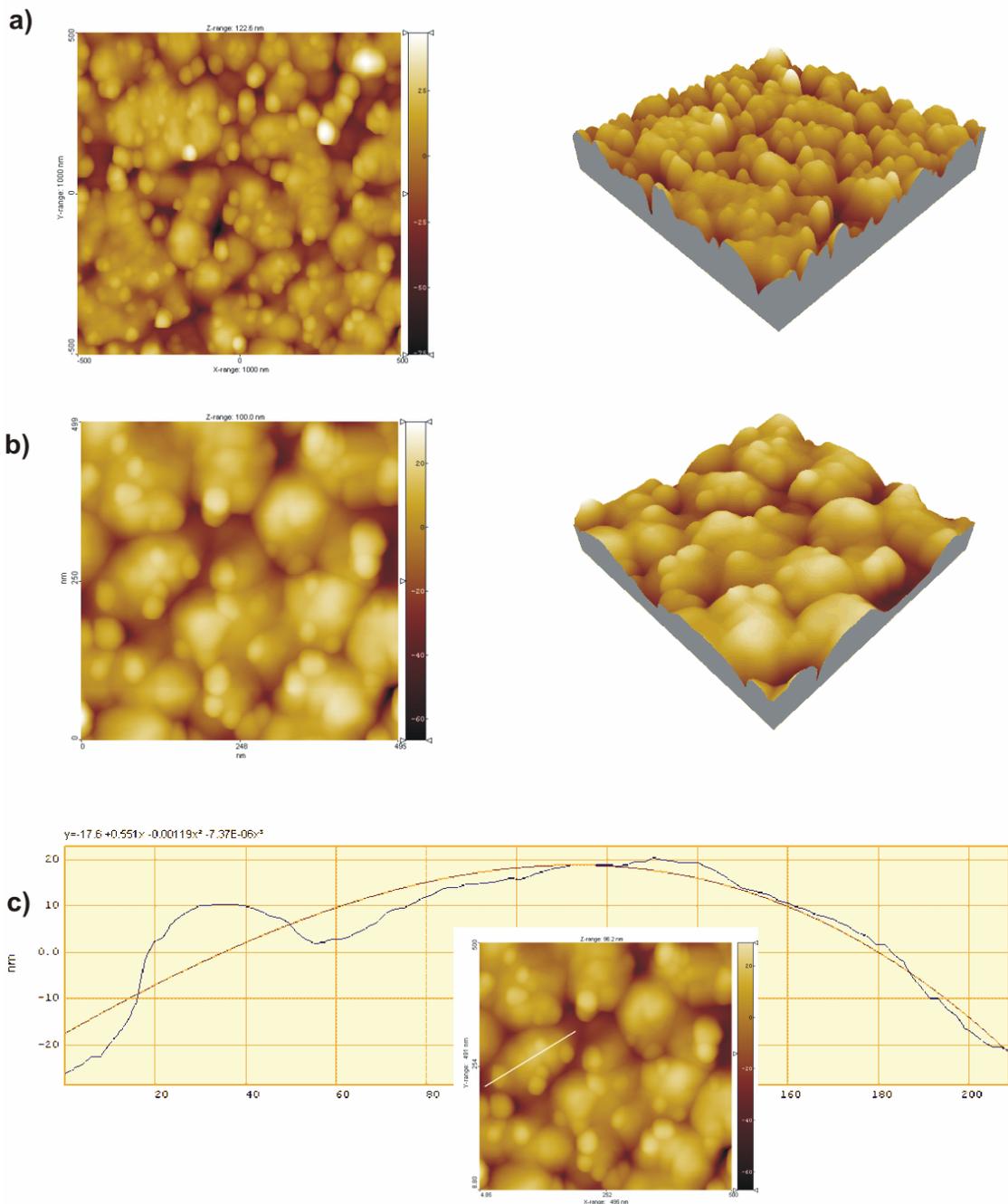


Figure 99 : Etude AFM du film présenté à la Figure 98 : (a) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (500x500) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

4.1.4 Conclusion

Une certaine fraction du précurseur de sodium ne semble pas s'incorporer dans le réseau organométallique des espèces polymères créées en solution et se

retrouve probablement stabilisées sous forme d'acétate de sodium solubilisé. Celui-ci se décompose thermiquement le dernier alors que la matrice composée de tous les autres éléments chimiques est le siège de la nucléation de nanocristaux d'une phase intermédiaire de structure pyrochlore. En se décomposant, les acétates de sodium donnent des carbonates (détectés par *FTIR* dans le cas de xérogels) qui, en stabilisant les grains nanométriques de titanate de bismuth, semblent retarder la pleine transformation du film en *NBT*.

Un des derniers points observés dans le cadre de la synthèse n°1 concerne la température de cristallisation de *NBT* déposé en film mince. Alors que la nucléation de *NBT* intervient vers 515°C (xérogel issu de la voie n°1), les études de cristallisation réalisées sur film mince tendent à prouver que la quantité de matière impliquée et de la géométrie particulière des films minces permettent de diminuer les températures de pyrolyse et de cristallisation au moyen d'artifices tels qu'une cristallisation du film mince couche par couche ou l'emploi d'une couche de nucléation.

Les expériences ont montré que la température de cristallisation de *NBT* était effectivement abaissée d'au moins 50°C mais il est important de noter qu'une pyrolyse inhomogène du réseau organométallique conduit à la nucléation de cristallites alors que la matrice n'est pas entièrement purgée des groupements organiques. Si tel est le cas, nous savons que la pression partielle en oxygène est plus faible au sein du film pyrolysé à 380°C et qu'elle peut être une des origines de l'effet d'épaisseur sur la cristallisation de la phase de structure perovskite.

4.2 Films élaborés avec la solution de la voie n°2

L'étude comparative des xérogels issus des voies de synthèse n°1 et n°2 montre que la température de cristallisation de *NBT* est plus basse dans le cas de la synthèse à base de 2-méthoxyethanol. La température de pyrolyse du réseau organométallique y est abaissée puisqu'il n'y a pas eu addition de molécules difficiles à oxyder ou pyrolyser comme l'acétylacétone.

Par ailleurs, la température de nucléation est d'autant plus faible que la température de pyrolyse est plus basse par rapport à la voie de synthèse n°1 et que les cations cuboctaédriques de type A sont aléatoirement répartis et majoritairement reliés et polymérisés par des liaisons « oxo » avec l'alcoxyde de titane. Le degré de polymérisation dont nous avons eu une idée en dosant la quantité d'ester distillé au cours de l'étape de distillation de la solution précurseur, est plus important et le réseau inorganique formé après pyrolyse conduit à *NBT* sans que la cristallisation de phases intermédiaires ne vienne en retarder la nucléation.

4.2.1 Etude de la cristallisation en fonction de la température

Afin de pouvoir comparer le potentiel des deux voies de synthèse, nous avons fabriqué une série de films minces séchés (5min/240°C) et pyrolysés (5min/380°C) couche par couche dans les mêmes conditions que dans l'étude sur les films de la voie n°1 (Figure 100). Ces films, composés de quatre couches, sont ensuite recuits à différentes températures allant de 550°C à 650°C (RTA); les diagrammes de diffraction associés montrent qu'ils sont monophasés et de structure perovskite quelle que soit la température de recuit appliquée.

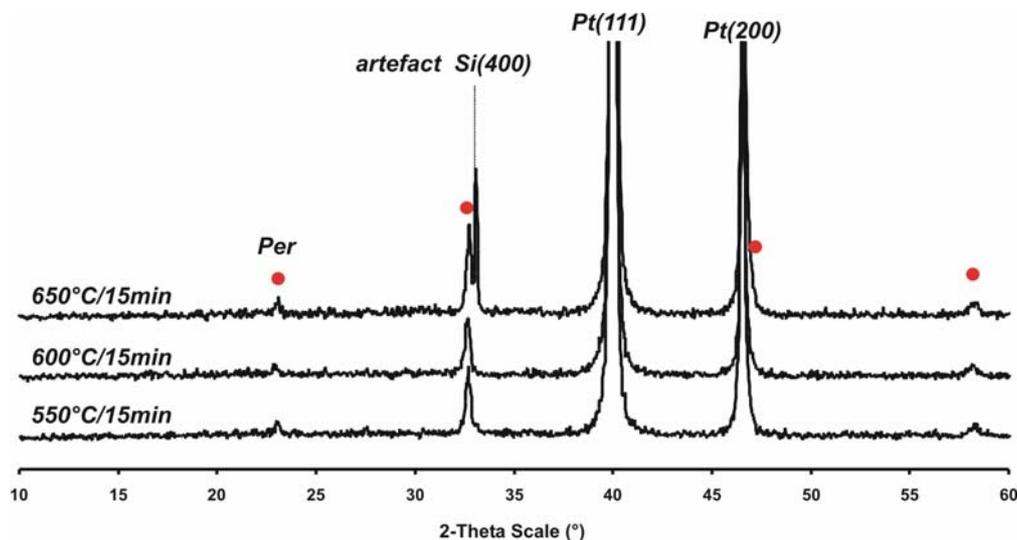


Figure 100 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de NBT obtenus à partir de la solution précurseur n°2 en fonction de la température de recuit pour un traitement de 15 minutes.

4.2.2 Effet de la rampe de chauffe

Les résultats de la première partie de ce mémoire ayant illustré l'importance de la rampe de chauffe sur la texture et la microstructure des films de phases d'Aurivillius, nous avons comparé deux films traités à 650°C pour une durée de 15 minutes par traitement conventionnel *TC* et traitement rapide *RTA*. Dans chacun des cas (*Figure 101*), les diagrammes de diffraction attestent de la nature polycristalline de ces films composés de cristallites aléatoirement répartis.

Les microstructures de ces deux types de films sont comparables du point de vue de la taille des amas constitués de cristallites de quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas d'un traitement *TC* (*Figure 102*), la porosité est cependant située à des joints de grains triples et de forme régulière. Les mécanismes de diffusion et de frittage du film sont à l'œuvre et permettent de diminuer l'énergie superficielle associée à des objets nanométriques et relativement dispersés.

Dans le film traité avec une rampe *RTA* (*Figure 103*), la répartition de la porosité est homogène mais la forme de cette dernière est irrégulière. La taille des pores est d'environ 20 nm de large et aucun grossissement de grains ou mécanisme de coalescence ne semble avoir affecté drastiquement la microstructure.

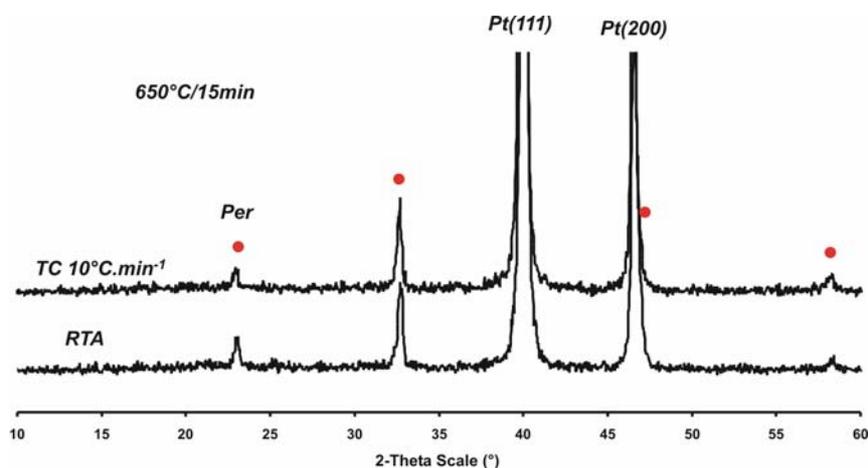


Figure 101 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux films de NBT préparés avec la solution n°2 et recuit 15 minutes à 650°C en fonction de la rampe de chauffe RTA ou TC à 10°C.min-1.

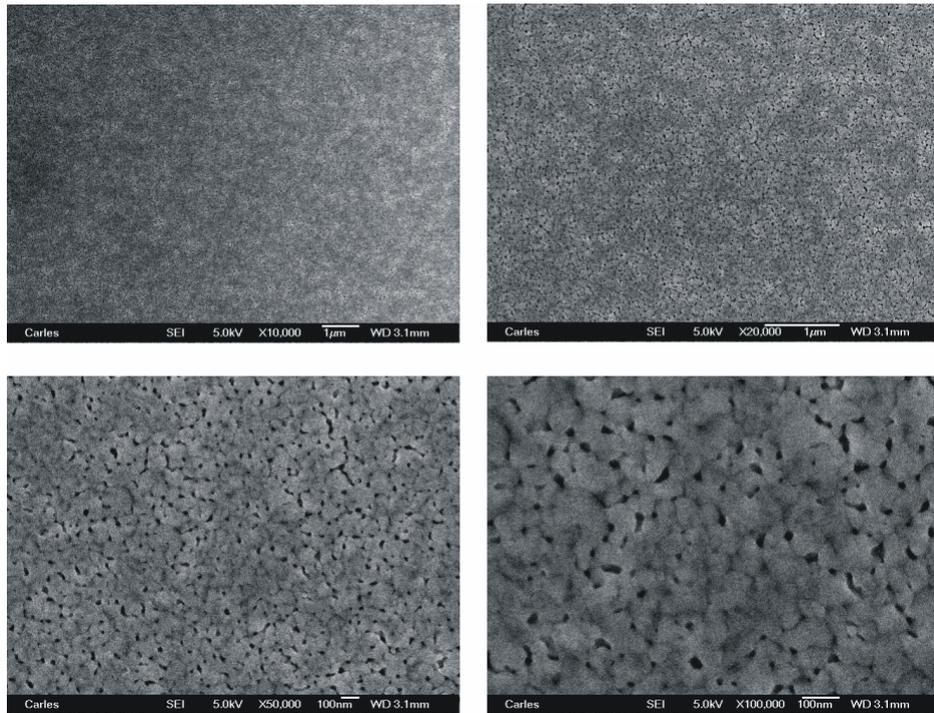


Figure 102 : Micrographies MEB du film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 650°C avec une rampe de chauffe de 10°C.min⁻¹.

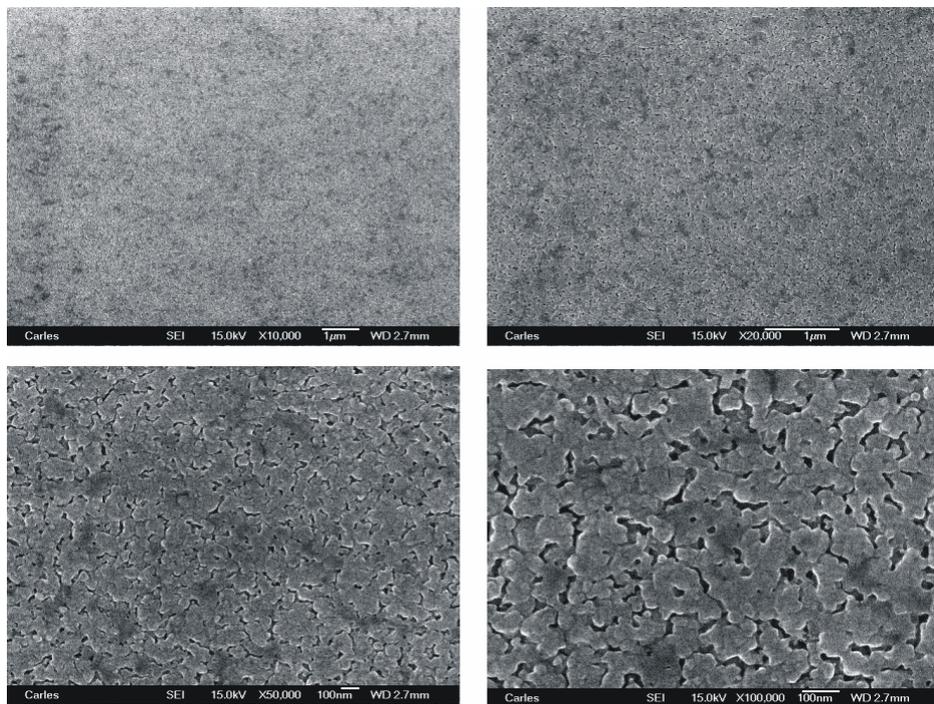


Figure 103 : Micrographies MEB du film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 650°C avec une rampe de chauffe RTA.

L'augmentation de la température de recuit à 750°C (au lieu de 650°C) (Figure 104) permet d'accroître considérablement la taille de grains qui composent le film. Ces derniers produits par la coalescence de grains plus fins mesurent entre 300 et 800 nm. Les mécanismes de diffusion et de coalescence semblent donc être efficaces pour une température supérieure à 700°C. Les acquisitions AFM (Figure 105 et Figure 106) attestent de la profondeur des pores qui atteignent parfois l'épaisseur totale du film et qui pourront être la cause de courts-circuits lors des mesures électriques.

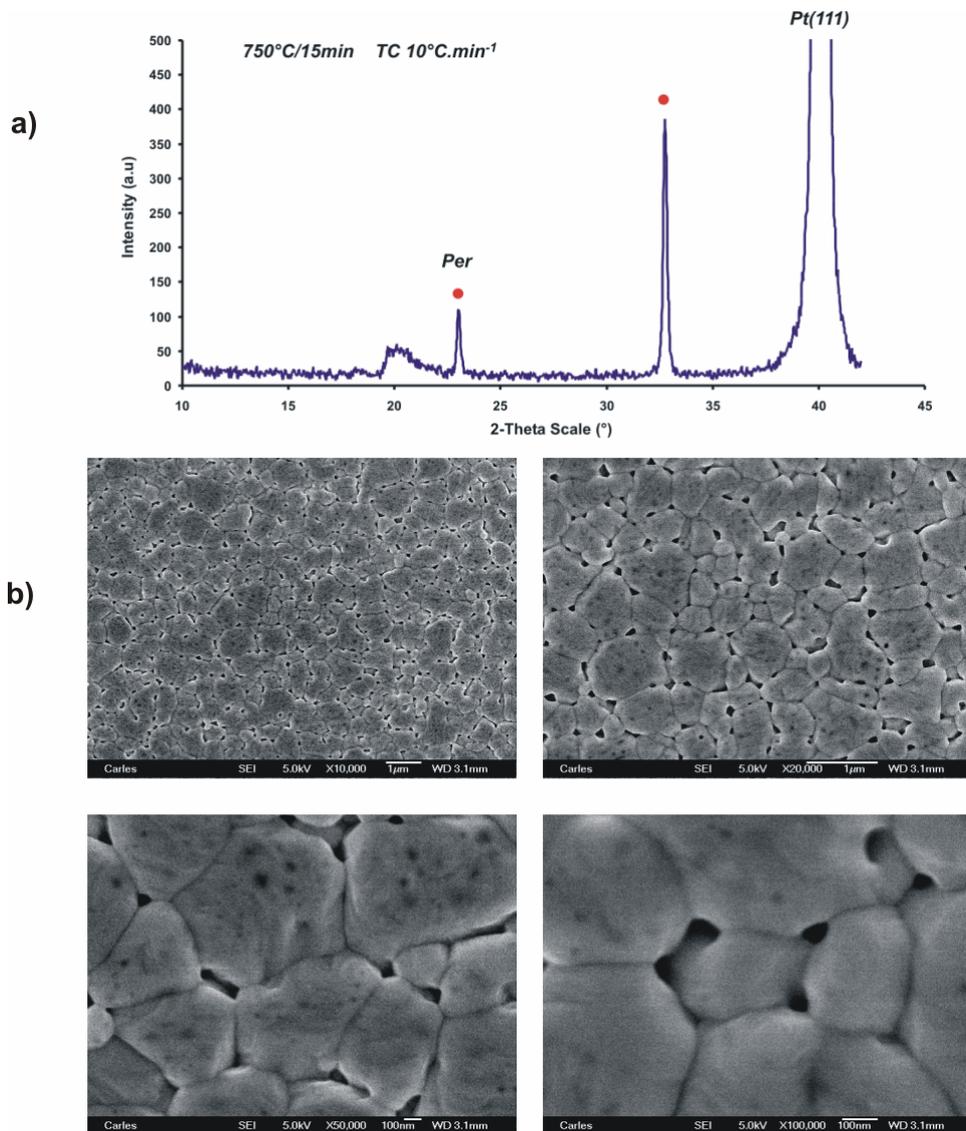


Figure 104 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 750°C avec une rampe de chauffe TC (10°C.min⁻¹). (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB à différents grossissements.

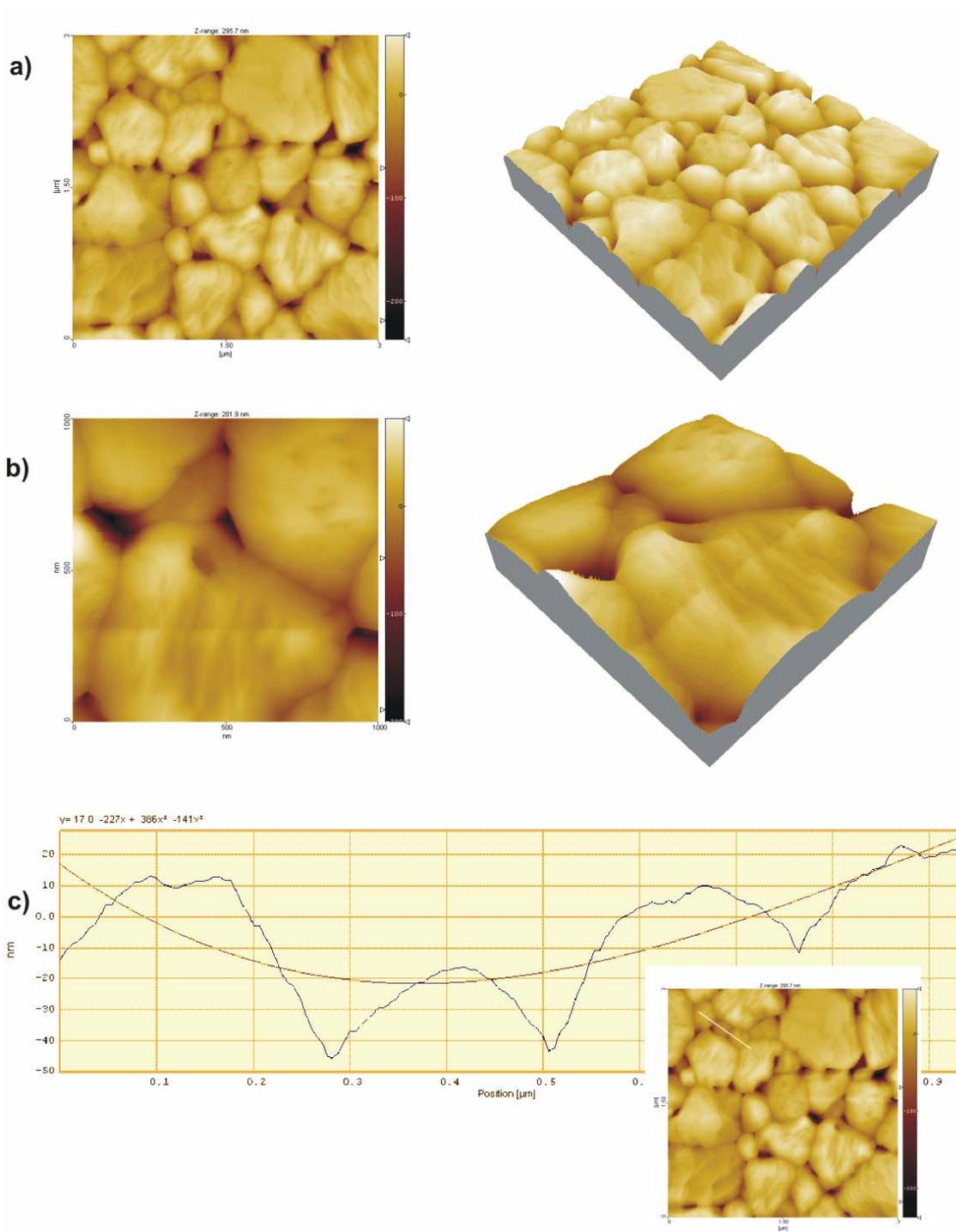


Figure 105 : Etude AFM du film présenté à la Figure 104 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

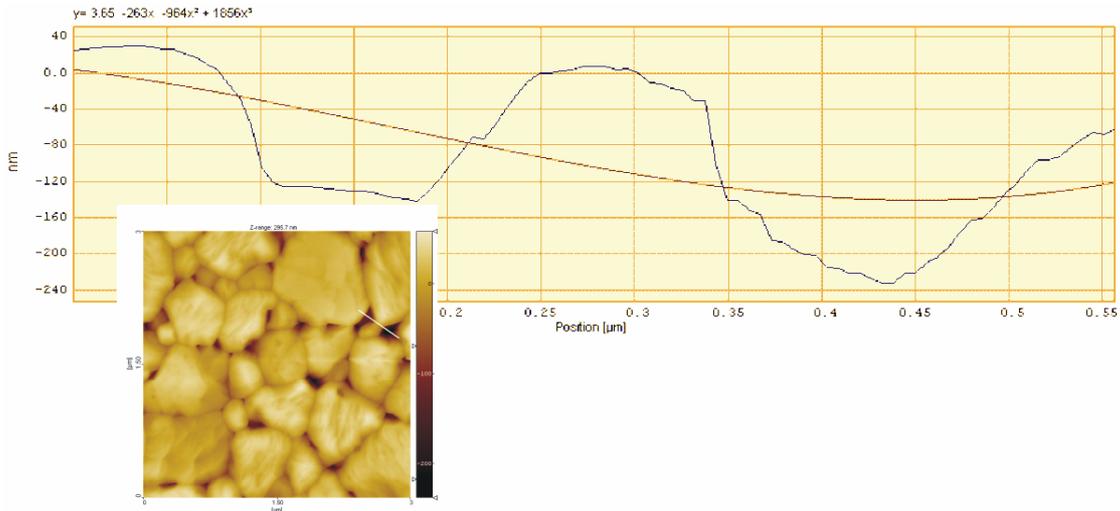


Figure 106 : Analyse du profil mettant en évidence la topographie, la taille de grains ainsi que la profondeur des pores qui atteignent l'épaisseur du film traité à 750°C.

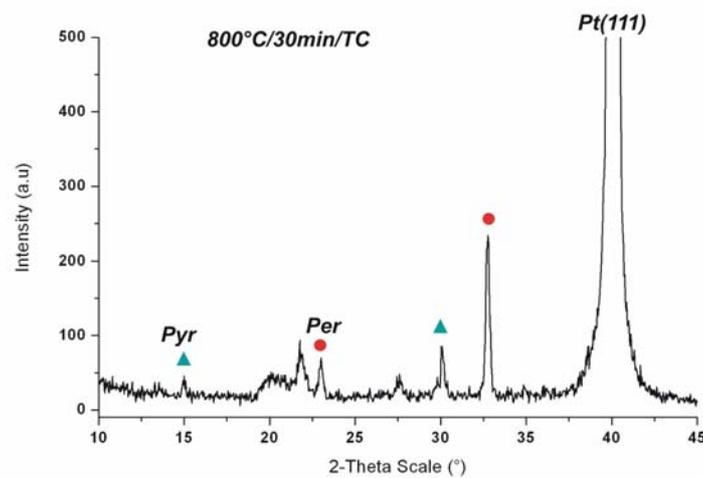


Figure 107 : Diagramme de diffraction des rayons X traduisant la décomposition thermique d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 800°C pendant 30 minutes avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹.

L'observation des micrographies *MEB* (Figure 104(b)) permet de constater que les grains sont bien en contact les uns avec les autres, que la définition des joints de grains est relativement évidente et que la porosité est piégée aux joints de grains triples. L'application d'une température plus élevée entraîne de grands bouleversements dans la microstructure s'accompagnant d'un début de décomposition thermique de la phase de structure perovskite (Figure 107) et de la croissance anormale de grains appartenant à des phases parasites (Figure 108).

croissance anisotrope d'une phase parasite

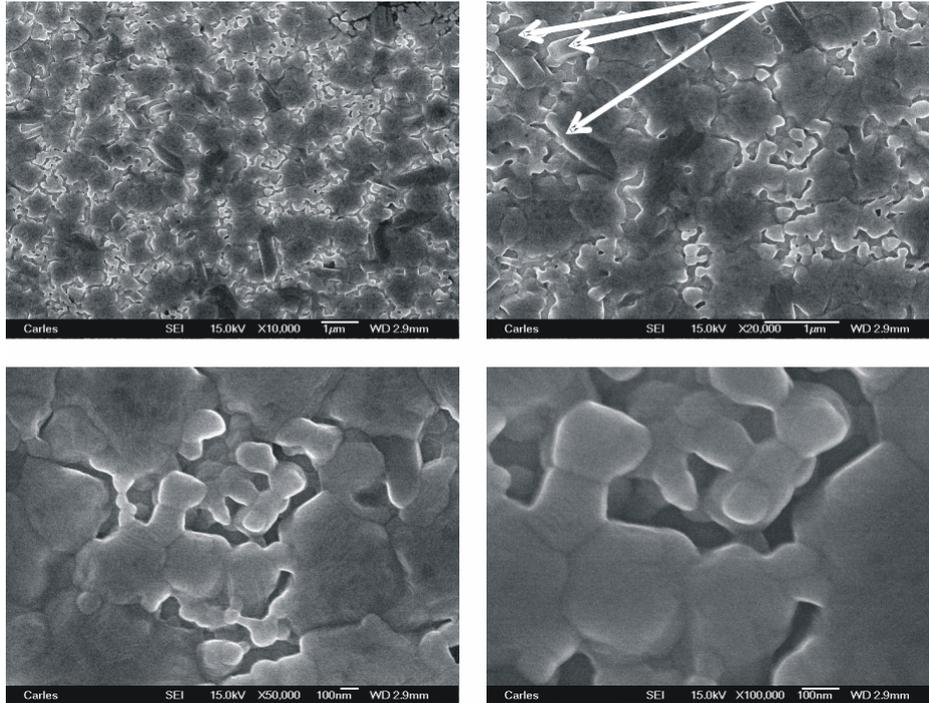


Figure 108 : Micrographies MEB du film de NBT (Figure 107) préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 800°C avec une rampe de chauffe TC.

4.2.3 Effet du substrat

Le type de substrat (n°1 ou n°2) utilisé se trouve avoir un effet sur la microstructure du film. Dans le cas d'un film composé de quatre couches (Figure 109), le retrait dû à l'élimination des solvants et des ligands organiques, au frittage du film pyrolysé et enfin à des coefficients de dilatation thermique différents entre l'hétérostructure platinée (notamment pour le substrat du type n°1) et le film déposé, entraîne un relâchement homogène des contraintes sous la forme de « décrochages » dans le plan du film. Ces morphologies se retrouvent systématiquement dans le cas de films minces déposés sur le substrat de type n°1 quelle que soit la rampe de chauffe ou la température de recuit. Une image en inversion de contraste et une seconde obtenue par une conversion du niveau de gris en « noir et blanc » non nuancé viennent compléter l'image classique et permettent de repérer les zones où les amas se décrochent des plaques adjacentes (Figure 109 et Figure 110).

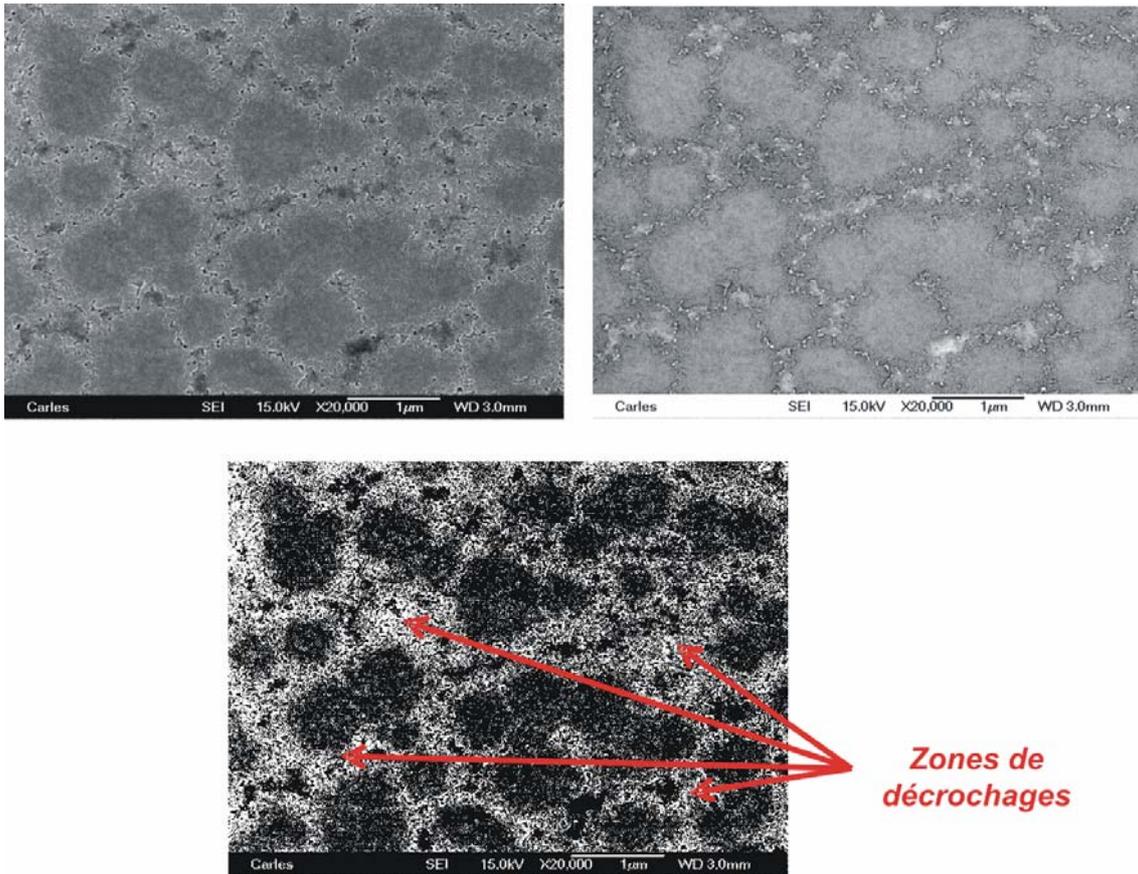


Figure 109 : Micrographie MEB et traitements d'image qui permettent de mettre en évidence les zones de décrochages au sein d'un film déposé sur le substrat de silicium platiné de type n°1 et traité à 650°C avec une rampe de chauffage de 10°C.min⁻¹.

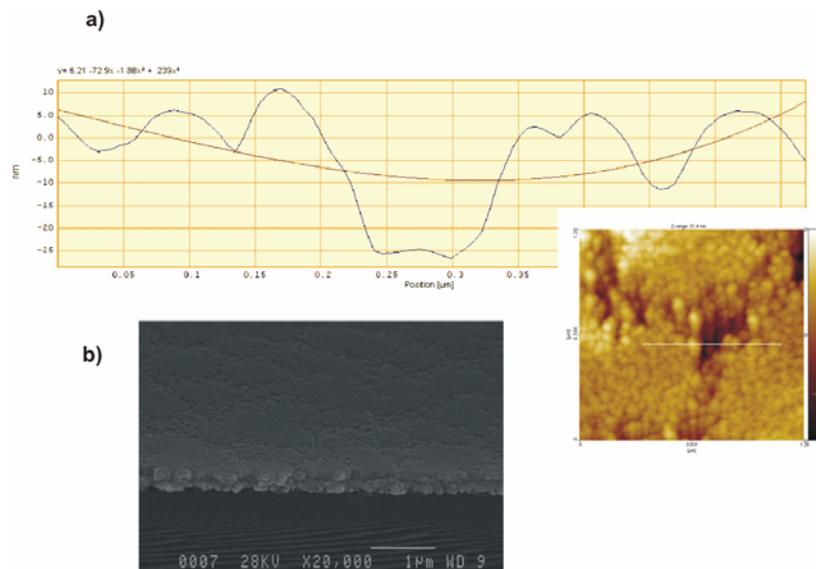


Figure 110 : Etude complémentaire de l'échantillon présenté précédemment (Figure 109). (a) Analyse du profil, (b) Micrographie MEB avec un basculement de l'échantillon afin de mettre en évidence la fracture.

Un recuit à haute température (*Figure 111*) ne parvient pas à rétablir une unité dans la microstructure mais tend à stabiliser la formation d'îlots denses avec des zones où l'électrode de platine sous-jacente est découverte.

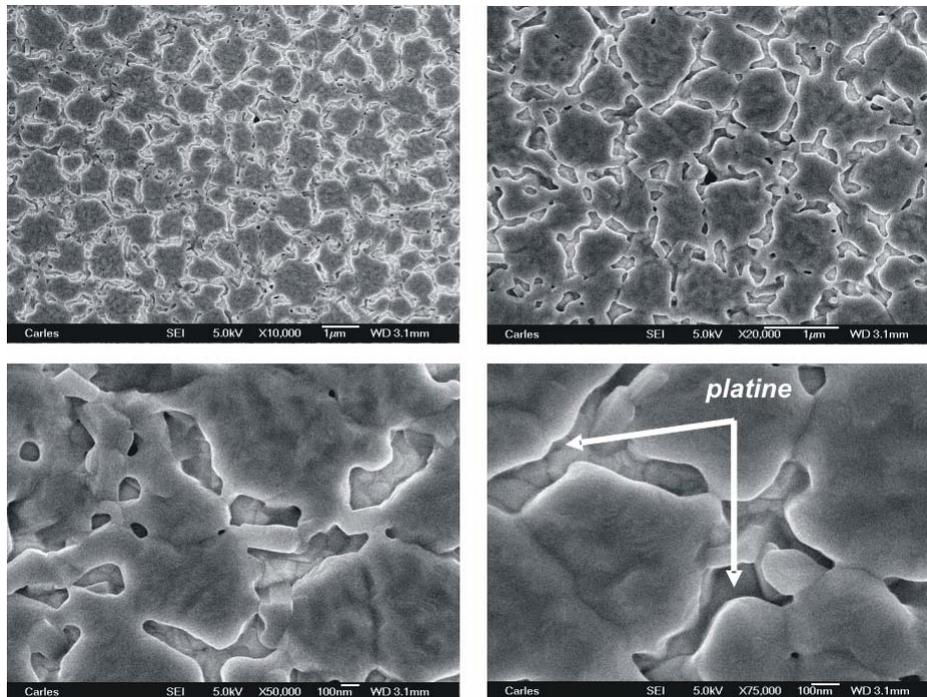


Figure 111 : Micrographies MEB du film présenté (Figure 109) et recuit 30 minutes à 750°C avec une rampe de chauffe TC.

Dans le cas du substrat de type n°2, la différence de coefficients de dilatation thermique semble être moins importante, essentiellement en raison de l'épaisseur différente des couches qui composent l'hétérostructure platinée si bien que le film mince adapte les contraintes par un faible relâchement uniforme et opportun au niveau de la porosité.

En réponse à ce problème, nous avons fabriqué des films composés de 5 et 6 couches successives en vue d'obtenir un meilleur recouvrement du substrat. Un changement du type de substrat doit s'imposer ultérieurement ainsi qu'une étude du niveau de contrainte existant dans les films minces fabriqués selon ce procédé.

Nous n'avons rencontré que peu de difficultés à cristalliser les films minces préparés à partir de la synthèse n°2. Les microstructures des films traités à 650°C sont

tout à fait similaires - que ces derniers soient recuits par traitement conventionnel *TC* ou rapide *RTA* - et la présence de porosité résiduelle est systématiquement relevée.

La pyrolyse et la nucléation interviennent à relativement faible température, il ne semble pas possible de densifier le dépôt avec les paramètres choisis avant que ce dernier ne débute sa cristallisation. L'utilisation d'un recuit avec rampe de chauffage conventionnelle à une température supérieure à 700°C, permet d'activer les mécanismes de diffusion et de migration de la matière. On assiste alors à la coalescence des grains et de la porosité nanométriques qui entraîne un remaniement important de la microstructure observée à 650°C.

Un certain nombre de défauts ont été repérés, notamment un effet de relâchement de contrainte se traduisant par des zones de décrochages dans le plan des films déposés sur un substrat de type n°1. Ce genre de défauts est irrémédiable, l'application d'un recuit de coalescence ne faisant qu'accentuer la mise à nu du substrat platiné.

4.2.4 Pyrolyse et cristallisation à basse température ($T = 460^{\circ}\text{C}$)

L'enjeu technologique que représente le développement de ces films minces a été plusieurs fois abordé au cours des différentes sections de ce mémoire. Nous savons qu'il est important de limiter l'impact des traitements thermiques pouvant entraîner une altération des différents éléments qui composent les mémoires *FeRAM*. Nous expérimentons donc la possibilité de cristalliser les films issus de la solution précurseur n°2 à basse température ($T < 500^{\circ}\text{C}$).

Comme dans l'étude des films produits à partir de la solution n°1, la température de pyrolyse est fixée à 460°C ($T_{\text{pyrolyse}} > T_{\text{nucléation}}$). Les couches sont séchées 2 minutes à 240°C et pyrolysées 5 minutes à 460°C.

Le film obtenu correspond à la phase perovskite pure comme le montrent les diagrammes de diffraction X conventionnelle et asymétrique (*Figure 112*). Aucune orientation préférentielle n'est décelable.

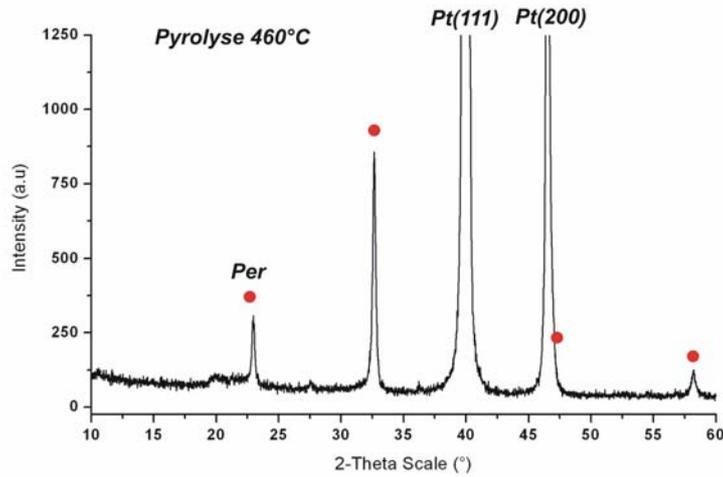


Figure 112 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C.

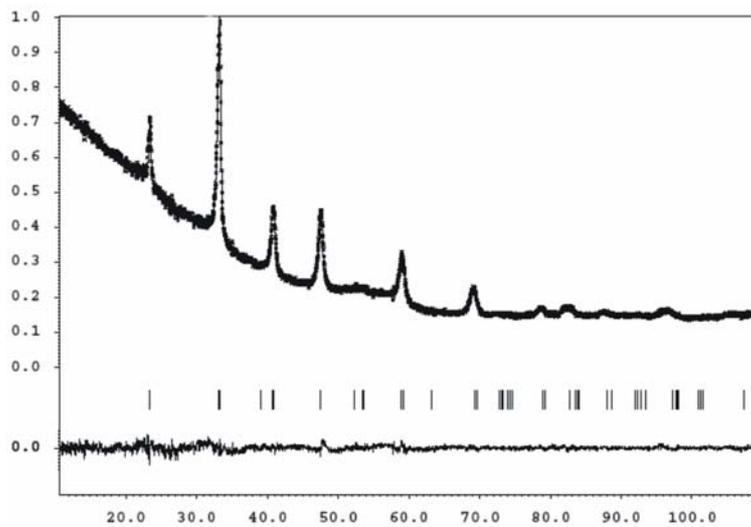


Figure 113 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du film présenté à la Figure 112, sont présentes les réflexions théoriques de la phase NBT de structure perovskite ainsi que la soustraction du profil simulée au profil expérimental.

Les résultats de l'affinement de paramètres de maille (Figure 113) effectué sur le diagramme en incidence faible ($0,3^\circ$) sont rassemblés au tableau suivant. La simulation globale du diagramme conduit à des coefficients de confiance faibles et satisfaisants. Les paramètres de maille ainsi déterminés sont inférieurs de 1,2% pour a et de 0,5% pour c par rapport aux valeurs déterminées sur poudre. Cette légère contraction de la maille peut trouver son origine soit dans l'état de contrainte résiduel

(dans le cas d'un substrat de type n°1) lorsque le film ne l'adapte pas en formant des zones de décrochages, soit dans la taille nanométrique des agrégats cristallisés.

<i>Affinement</i>	<i>Rp</i>	<i>Rwp</i>	<i>Rexp</i>	<i>ChiQ</i>	<i>Paramètres de maille</i>
NBT	1,80	2,32	1,18	3,90	$a = 5,4227(7)\text{Å}$ $c = 13,438(2)\text{Å}$

La microstructure (*Figure 114*) est particulièrement fine et contient des nanopores de taille comprise entre 10 et 20 nm.

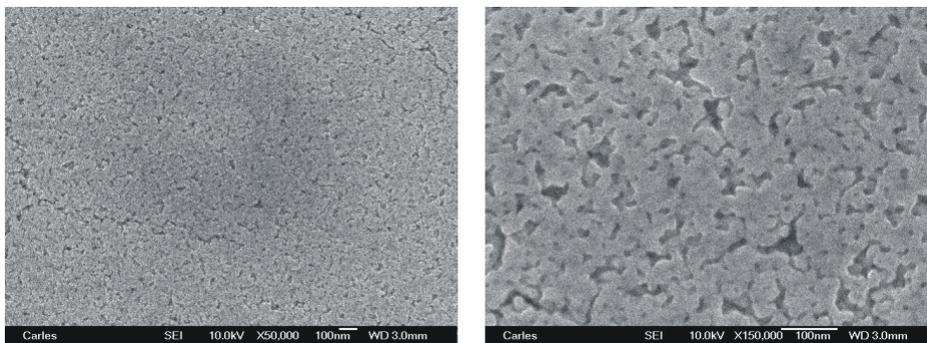


Figure 114 : Micrographies MEB du film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C.

A partir des images *AFM* de la topographie de l'échantillon (*Figure 115*), une valeur moyenne de la taille des grains $\Phi_{moy} = 40 \text{ nm}$ a été obtenue. L'analyse du profil conduit à une rugosité moyenne $Sa = 2,33 \text{ nm}$ et d'une déflexion maximale de mesure $\Delta z = 15,6 \text{ nm}$.

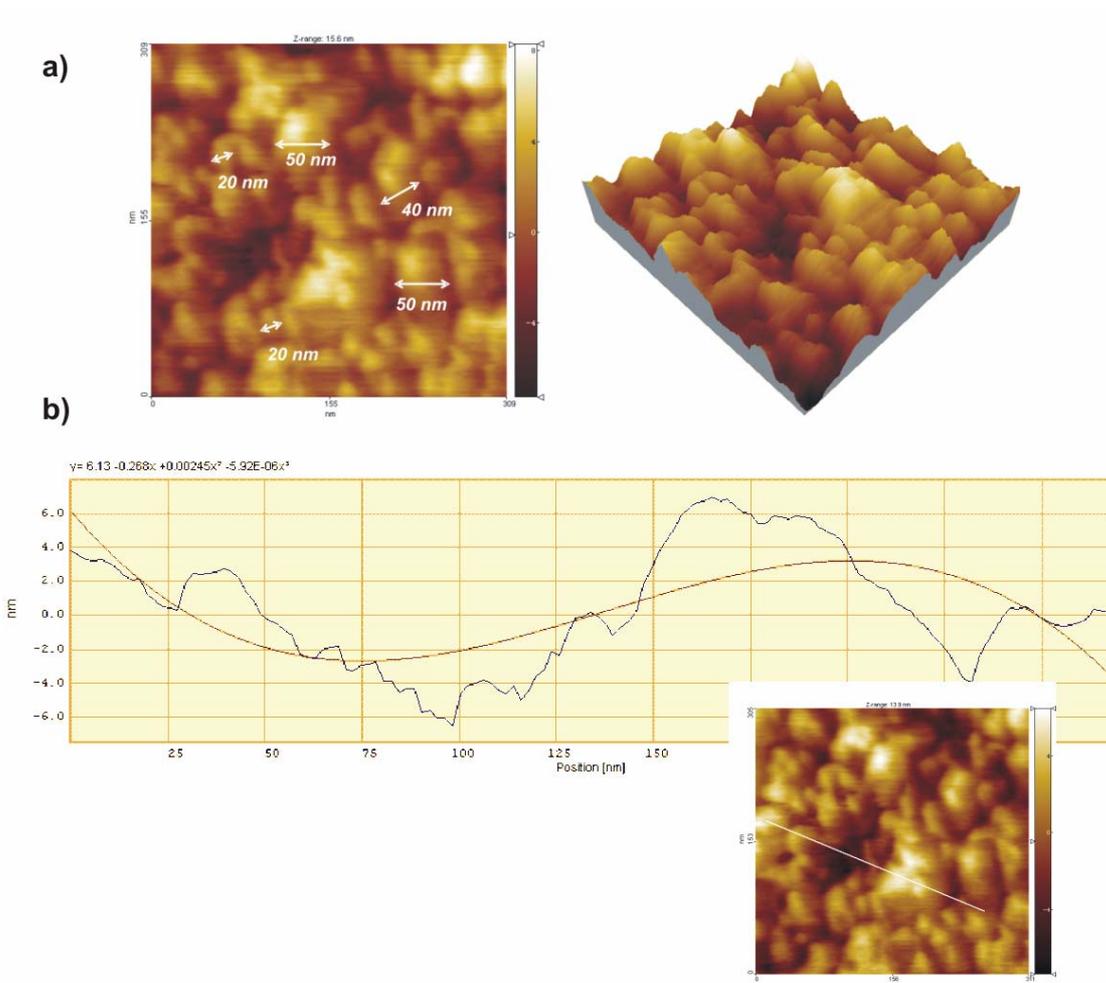


Figure 115 : Etude AFM du film présenté à la Figure 112 : (a) Acquisition (300x300) nm² et vue 3D, (b) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

4.2.5 Effet d'un recuit dans le cas d'une pyrolyse et d'une cristallisation à basse température

Les recuits à une température supérieure à la température de cristallisation affectent énormément la microstructure d'un film mince. Le film candidat au recuit est ici un film préalablement cristallisé au cours de l'étape de pyrolyse de chacune des couches qui compose le dépôt. Les mécanismes de mouvement de la matière à l'œuvre au cours d'un tel recuit sont ceux qui interviennent au cours du frittage d'une céramique.

4.2.5.a Recuit 12h à 500°C d'un film pyrolysé à 460°C

Dans un premier temps le film a été recuit à 500°C pendant 12 heures afin de vérifier que la conversion du film amorphe en film cristallisé était quantitativement achevée (Figure 116). Au cours d'un recuit à si basse température, les mécanismes de diffusion de la matière sont prépondérants sur ceux qui impliquent l'évaporation et la recondensation et/ou une énergie d'activation élevée.

Au cours de ce traitement thermique la taille de grains a sensiblement augmenté. Ce phénomène ne peut certainement pas être dû à un mécanisme de coalescence puisque la température appliquée au film n'a pas excédé 500°C et que la diffusion est particulièrement activée (comme constaté par l'application d'une température supérieure à 700°C). On peut néanmoins supposer qu'il s'agisse là d'un grossissement de grains dû à la consommation de la matrice amorphe par les grains de *NBT*.

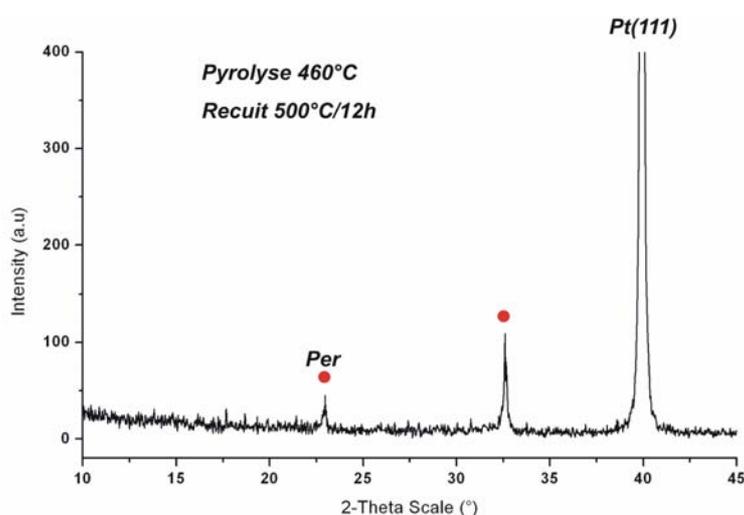


Figure 116 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film préparé avec la solution précurseur n°2, cristallisé couche par couche à 460°C et recuit 12 heures à 500°C.

La rugosité moyenne du dépôt atteint la valeur de 5,93 nm soit plus de deux fois la valeur pour le dépôt avant recuit à 500°C (Figure 117). La taille de grains moyenne mesurée sur l'image *AFM* est de 85 nm.

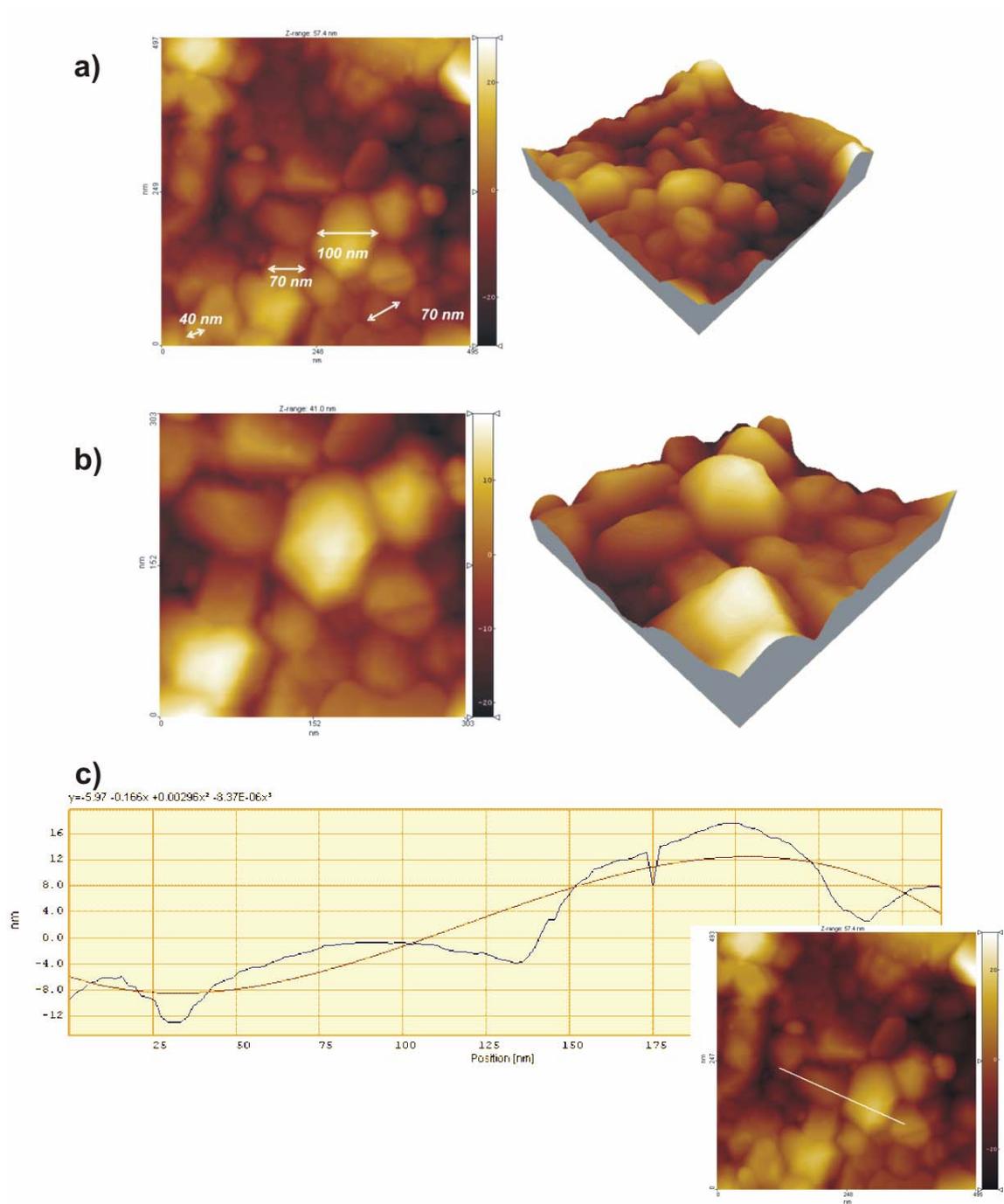


Figure 117 : Etude AFM du film présenté à la Figure 116 : (a) Acquisition (500x500) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (300x300) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

4.2.5.b Recuit 30 minutes à 750°C d'un film pyrolysé à 460°C

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'impact de la température de recuit sur la microstructure, la température du traitement thermique a été fixée à 750°C et sa durée à 30 minutes (Figure 118).

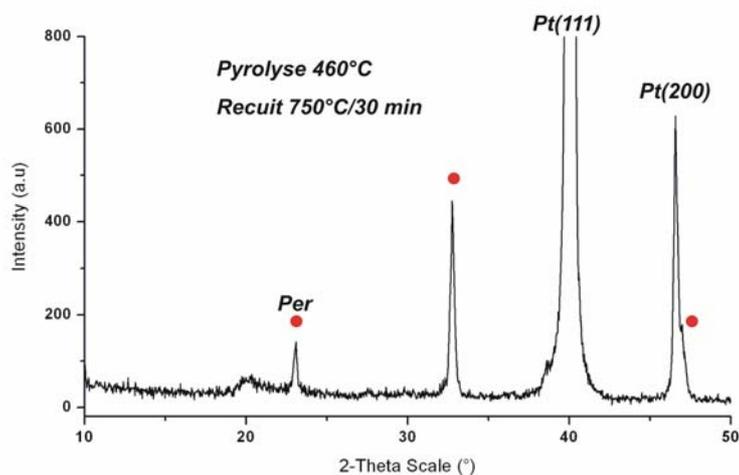


Figure 118 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film préparé avec la solution précurseur n°2, cristallisé couche par couche à 460°C et recuit 30 minutes à 750°C.

Quelques défauts ou pores sont visibles entre les amas de grains (Figure 119). Le film semble dense et la taille de grains est voisine de celle observée pour un film traité longuement à 500°C. Les amas de taille comparable aux grains du film précédent semblent ici composés de grains plus fins. Le traitement thermique à 750°C et la rampe de chauffe TC de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ permettent la nucléation d'autres *nuclei* à partir de la matrice amorphe, ce qui implique que la taille de grains soit plus faible et que les amas soient le fruit de la coalescence de ces grains plus fins. Le traitement des images *AFM* obtenues sur ce film indique que la rugosité est de 3,57 nm.

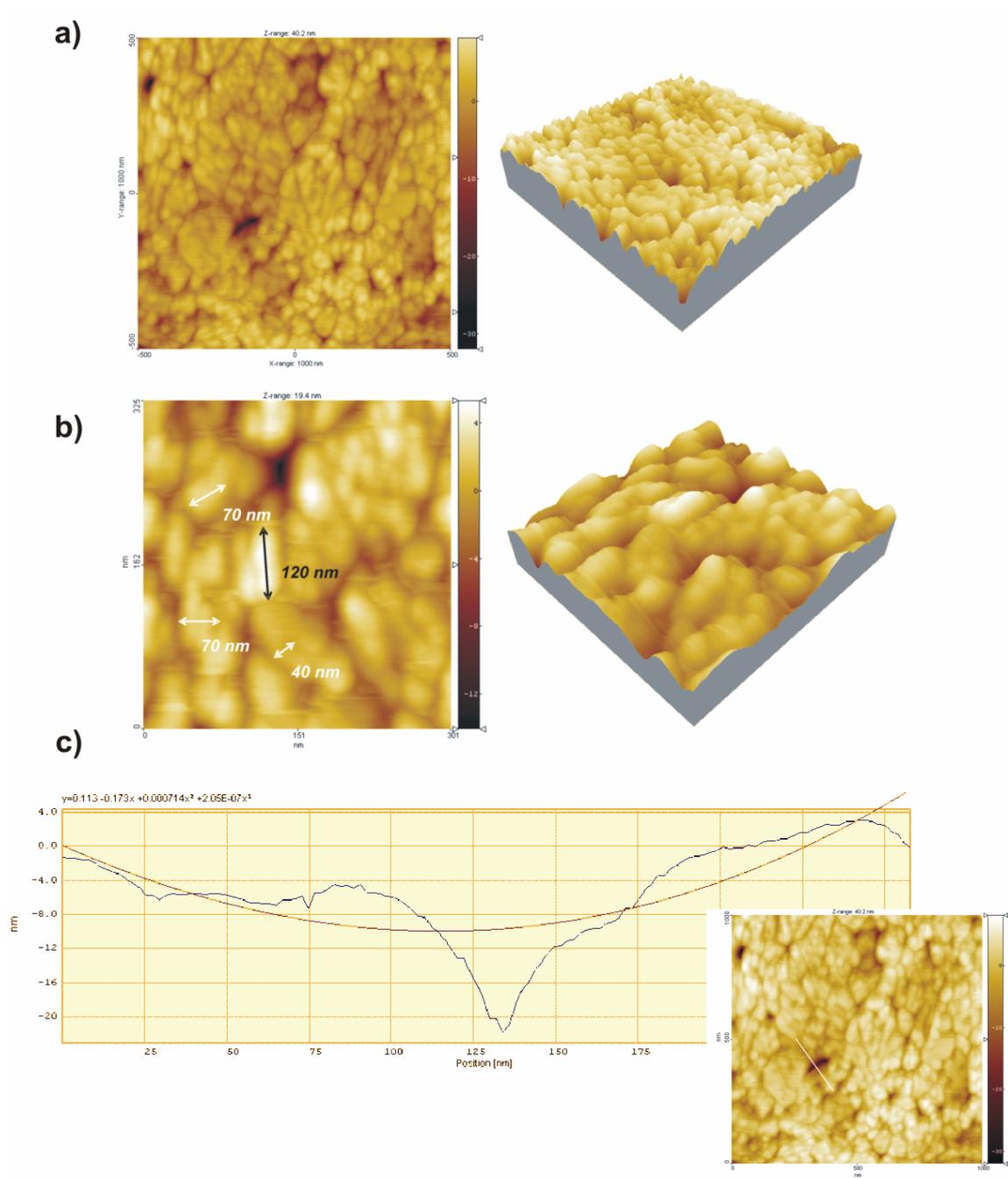


Figure 119 : Etude AFM du film présenté à la Figure 118 : (a) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (300x300) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

Les résultats précédents ont montré qu'il était possible d'obtenir un film de *NBT* majoritairement cristallisé à une température inférieure à 500°C en portant la température de pyrolyse à 460°C. Ce film de faible rugosité est composé de cristallites de taille nanométrique mesurant environ 40 nm.

L'impact d'un recuit à 500°C ou 750°C se solde par un accroissement de la taille de grains ce qui permet de dire soit que le taux de conversion ($NBT_{am} \rightarrow NBT_{per}$) n'est pas optimum lorsque les couches du film sont pyrolysées durant 5 minutes à 460°C soit que le faible rayon de courbure des grains nanométriques couplé à une énergie interfaciale importante favorise des remaniements microstructuraux. Au terme du recuit, la rugosité du film s'accroît ce qui traduit un phénomène de coalescence (émergence de grains par rapport à la ligne de base moyenne délimités par les joints de grains). La porosité est relativement réduite en comparaison avec les films pyrolysés à 380°C.

4.2.6 *Caractérisation électrique macroscopique (P-E) et locale (PFM)*

4.2.6.a Condensateur Pt/NBT/Au et mesure (P-E)

La méthode standard permettant de mesurer un cycle d'hystérésis sur des matériaux ferroélectriques déposés en film mince consiste à utiliser un dispositif Sawyer-Tower au sein duquel le condensateur est remplacé par un montage intégrateur. Les mesures sont réalisées à une fréquence de 1000 Hz et une valeur maximum de tension de 20 V est appliquée sur les bornes de l'échantillon.

Nous proposons de comparer les résultats obtenus sur un film de *NBT* cristallisé à basse température ($T < 500^\circ\text{C}$) avec ceux d'un film ultérieurement recuit à 700°C sur lesquels ont été déposées des électrodes en or (*Figure 120*). La différence de matériau entre l'électrode interne (*Pt*) et l'électrode externe (*Au*) entraîne classiquement un décalage latérale des cycles d'hystérésis.

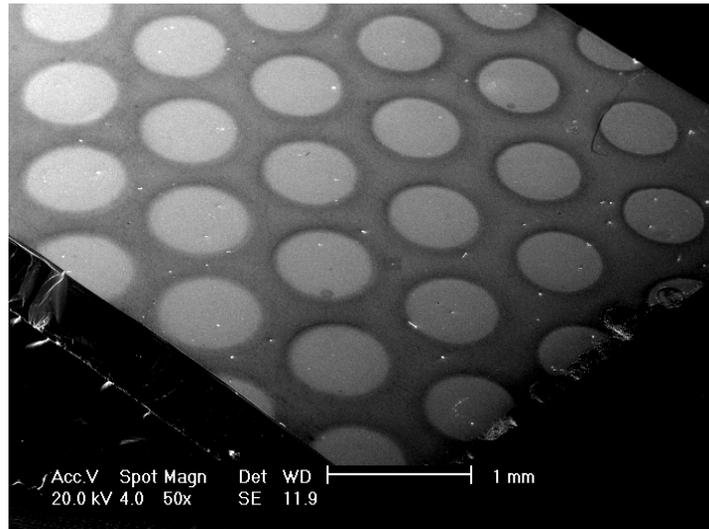


Figure 120 : Micrographie MEB d'un film mince de NBT sur lequel ont été déposées des électrodes d'or (diamètre = 600 μm) en vue de former un condensateur Pt/NBT/Au.

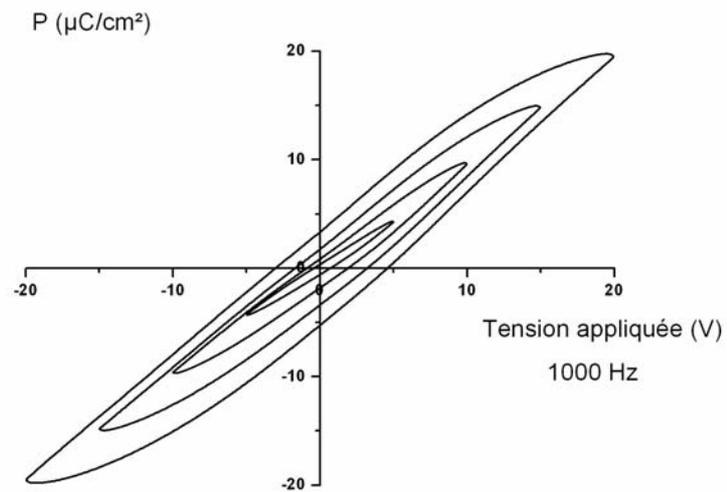


Figure 121 : Courbes de la polarisation en fonction de la tension appliquée aux bornes du condensateur (fréquence 1000Hz) formé à partir d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C ($V_{\text{max}}=20\text{V}$).

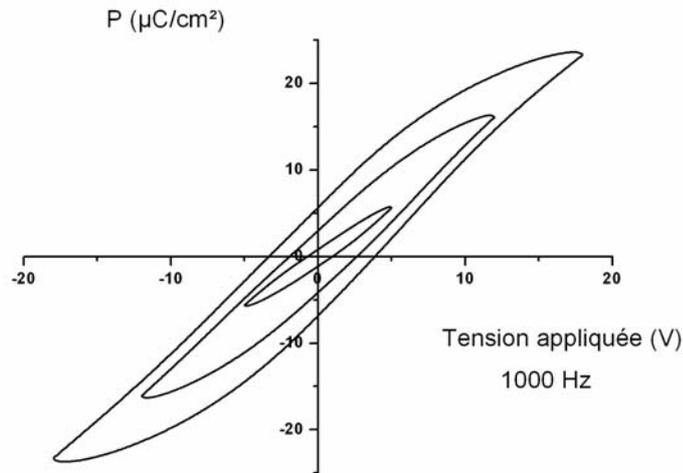


Figure 122 : Courbes de la polarisation en fonction de la tension appliquée aux bornes du condensateur (fréquence 1000Hz) formé à partir d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé à 750°C ($V_{max}=18V$).

Les cycles d'hystérésis du film cristallisé à basse température, établis à 1kHz sous une tension maximale de 20 V, sont rassemblés dans la *Figure 121*. Les valeurs extraites (sans tenir compte de l'histoire électrique du matériaux ou des problèmes de pertes diélectriques) indiquent une valeur de polarisation rémanente moyenne de $4,2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une valeur de champ coercitif relativement élevé de $125 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dans le cas d'un recuit à 700°C sur un film cristallisé de façon similaire (*Figure 122*), la valeur de la polarisation relevée pour une tension maximale de 18V vaut $6,3 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et la valeur du champ coercitif vaut $110 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le cycle, quant à lui, est mieux défini et tend à atteindre la saturation.

Deux explications complémentaires peuvent être à l'origine de l'amélioration des caractéristiques électriques. D'une part, l'effet sensible du recuit qui permet d'obtenir une meilleure cristallisation du film et d'autre part, la réoxydation potentielle du film mince c'est-à-dire la compensation des lacunes d'oxygène dans le film (lacunes jouant un rôle particulièrement important dans les caractéristiques des parois de domaines et de leur migration sous l'effet d'un champ électrique). La forte valeur du champ coercitif déterminé est en partie imputable, d'une part à la forte valeur intrinsèque du matériau ($E_c = 73 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ mesuré sur un massif), et d'autres part à la forte densité de joints de grains qui existe dans le film cristallisé à basse

température et composé de grains dont la taille moyenne est d'environ 40 nm (épaisseur moyenne 300 nm). La densité de joints de grains diminue au terme d'un recuit à 700°C entraînant une plus faible valeur de champ coercitif tandis que la meilleure cristallinité induit une plus forte valeur de la polarisation rémanente pour une tension maximale appliquée plus faible ($V_{max}=18$ V).

Les valeurs du film recuit à 700°C sont comparables à celles trouvées dans la littérature. En effet, les films produits par pulvérisation possèdent à température ambiante des valeurs de polarisation rémanente élevée de $11,9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [71] tandis que les films produits par la voie chimique utilisant les acétates, l'acide acétique et l'acétylacétone (le méthanol ou le 2-méthoxyéthanol) obtiennent des valeurs variables allant de $20,9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $112 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ d'après Tang *et al.* [202] à $0,45 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $15 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour Yang *et al.* [203].

Les propriétés mises en évidence pour le film recuit à 700°C sont donc dans la moyenne de celles obtenues dans d'autres groupes. Cependant, celles du film cristallisé à basse température se révèlent particulièrement intéressantes malgré de moins bonnes performances car les paramètres expérimentaux utilisés sont parfaitement compatibles avec les contraintes technologiques inhérentes à l'utilisation de circuit intégré en silicium et d'hétérostructures complexes thermiquement sensibles.

Ayant montré l'activité ferroélectrique de ces films, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés électriques à une échelle locale adapté à la microstructure nanométrique des films cristallisés à basse température.

4.2.6.b Microscopie à force atomique en mode piézo-réponse

Les progrès possibles en matière d'intégration de films ferroélectriques au sein d'hétérostructures impliquent d'améliorer la compréhension des mécanismes et l'expertise des propriétés locales à l'échelle nanométrique de ces matériaux.

La microscopie à force atomique permet depuis une dizaine d'années de lever certaines interrogations sur l'architecture nanométrique des matériaux et plus récemment sur les mécanismes de dégradation des propriétés ferroélectriques (fatigue), de nucléation et croissance des domaines ferroélastiques ainsi que l'étude

des champs dépolarisants apparaissant dans les édifices polycristallins. Alors que les techniques dites classiques fournissent des résultats et des nuances globales impliquant toute la surface au moyen d'électrodes dont le diamètre est proche du millimètre, il paraît indispensable de sonder les propriétés locales des couches actives ferroélectriques et d'étudier les zones qui cessent de répondre favorablement à l'inversion de la polarisation à partir d'un certain nombre de cycles. C'est dans ce but que nous avons fait appel à la microscopie à force atomique en mode piézo-réponse (*annexe 4 (Figure 156)*).

Les cycles d'hystérésis (d_{33})_{eff} en fonction de la tension ont été réalisés en appliquant des impulsions de tension séparées par des laps de temps où la tension est relâchée. C'est donc la réponse piézoélectrique résiduelle qui est mesurée à la fin de la période sans tension : ces cycles sont communément appelés cycles rémanents.

Confirmant les propriétés ferroélectriques locales de la surface de nos échantillons, des cycles d'hystérésis piézoélectriques ont été enregistrés sur un film pyrolysé à 460°C, sur un film pyrolysé à 460°C puis recuit 12 heures à 500°C et enfin sur un film pyrolysé à 380°C puis cristallisé à 750°C.

- *Film pyrolysé à 460°C*

Les suivis de mesures du coefficient piézoélectrique d_{33} (*Figure 123(a)*) montrent des cycles d'hystérésis piézoélectriques classiques. On note néanmoins que le second cycle à droite, mesuré quelques secondes après la fin d'acquisition du premier à gauche, est clairement décalé vers le bas. Ce genre de phénomène apparaît quand les domaines ferroélectriques sont en partie « bloqués » dans un sens et ce malgré l'application d'un champ coercitif inverse. La durée de relaxation permettant l'inversion de la polarisation est dans le cas présent supérieure à 2 seconde, durée qui sépare deux acquisitions successives.

Les figures (*Figure 123*) et (*Figure 124*) permettent d'apprécier les vues topographiques et *PFM* du film cristallisé couche par couche à 460°C. Il convient de les comparer avec précision afin que le contraste de piézo-réponse soit uniquement le résultat de la déformation du matériau sous une stimulation électrique et non un effet résiduel de la topographie de l'échantillon selon la direction z. La taille moyenne

des grains d'une part et celle des domaines ferroélectriques d'autre part sont voisines de 40 nm. Ainsi, la plupart des domaines ont une taille très légèrement supérieure à celle des grains ce qui indique que les cristallites adjacentes ont une polarisation orientée dans le même sens.

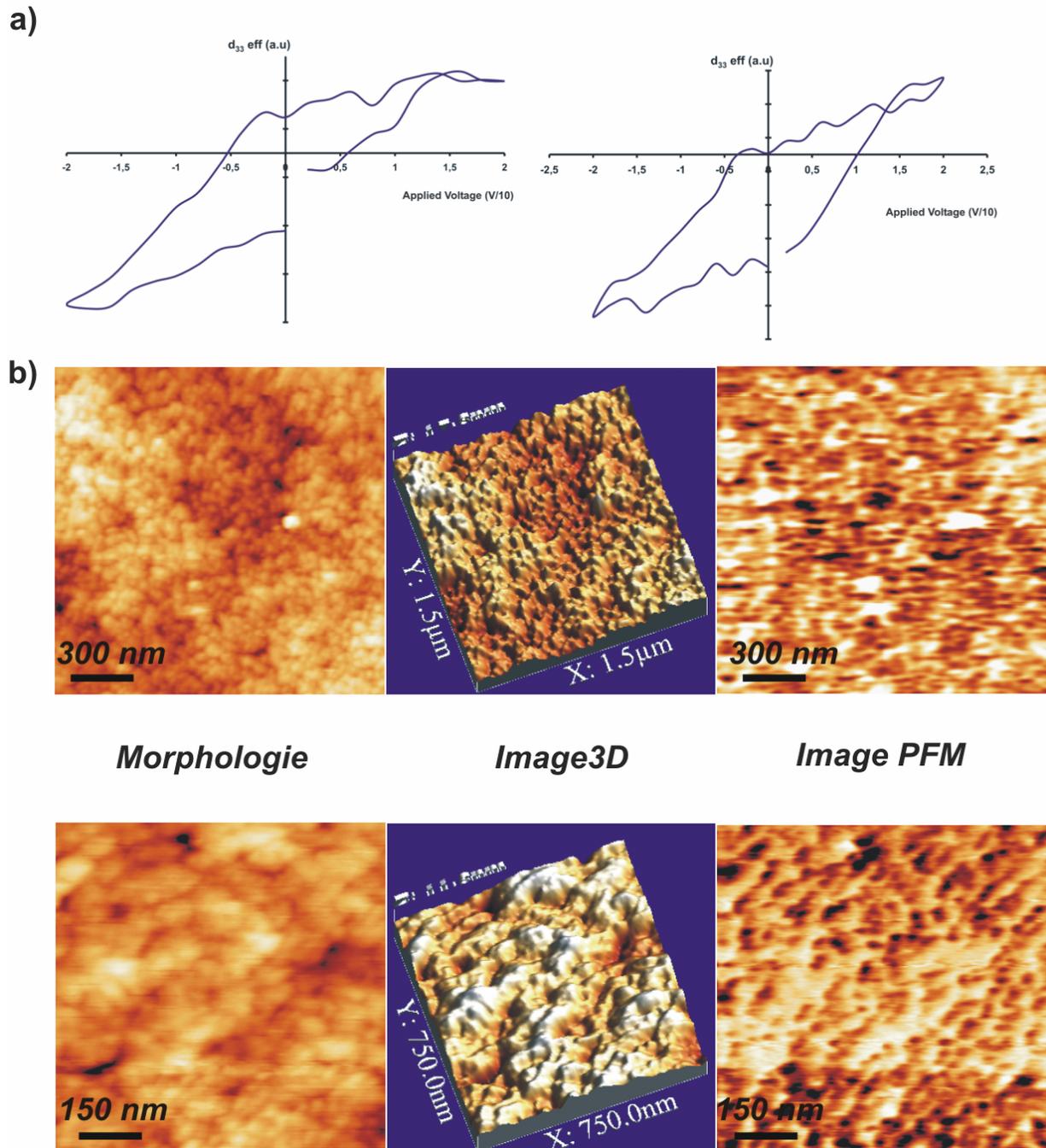


Figure 123 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C. (a) Hystérésis piézoélectrique $d_{33\text{eff}}=f(V)$, (b) Images topographiques, tridimensionnelles puis en contraste piézo-réponse de la surface du film.

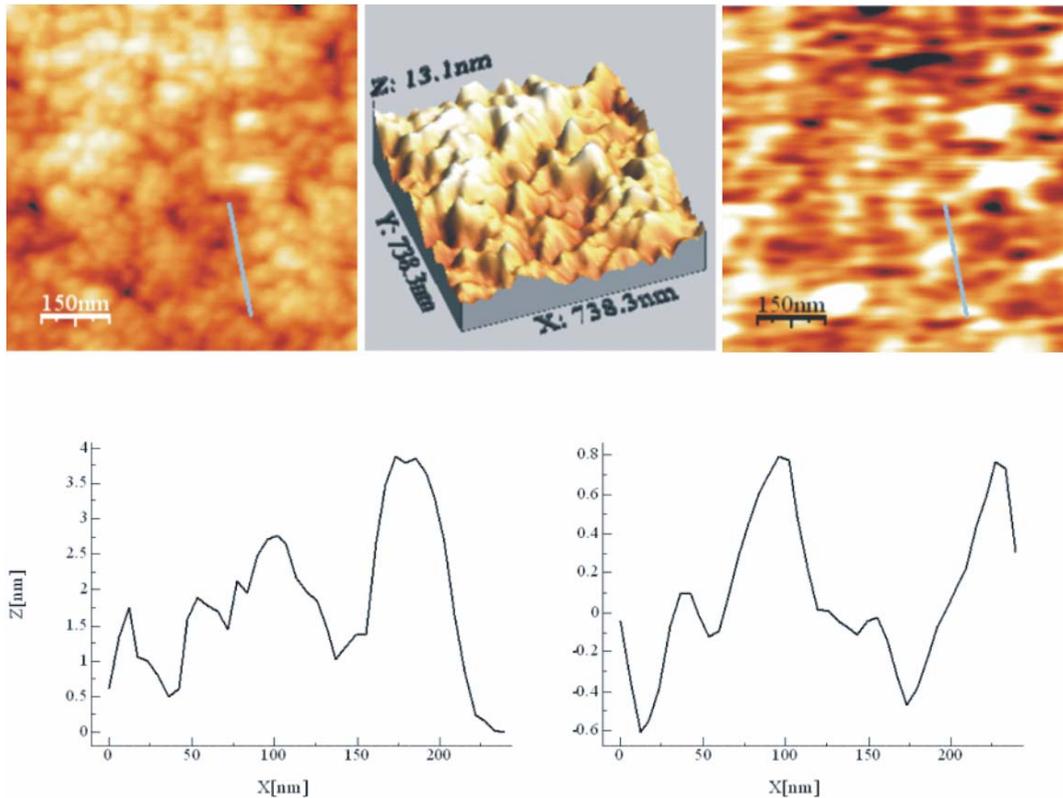


Figure 124 : Comparaison des images topographique et piézo-réponse afin d'obtenir une information sur les domaines ferroélectriques du film de la figure précédente.

- Film pyrolysé à 460°C et recuit 12 heures à 500°C

Le film précédent a été recuit à 500°C pendant 12 heures afin que la cristallisation soit achevée et que la cristallinité tout autant que la densification soit optimale. La taille moyenne de grains a sensiblement augmenté et l'homogénéité est maintenue au terme du traitement thermique. De même, les images PFM (Figure 125) traduisent une augmentation de la taille de domaine. Les études de profil des images topographiques et en contraste piézo-réponse (Figure 126) révèlent une majorité de structures monodomaines mesurant environ 50 nm et de rares cas de structurations multidomaines.

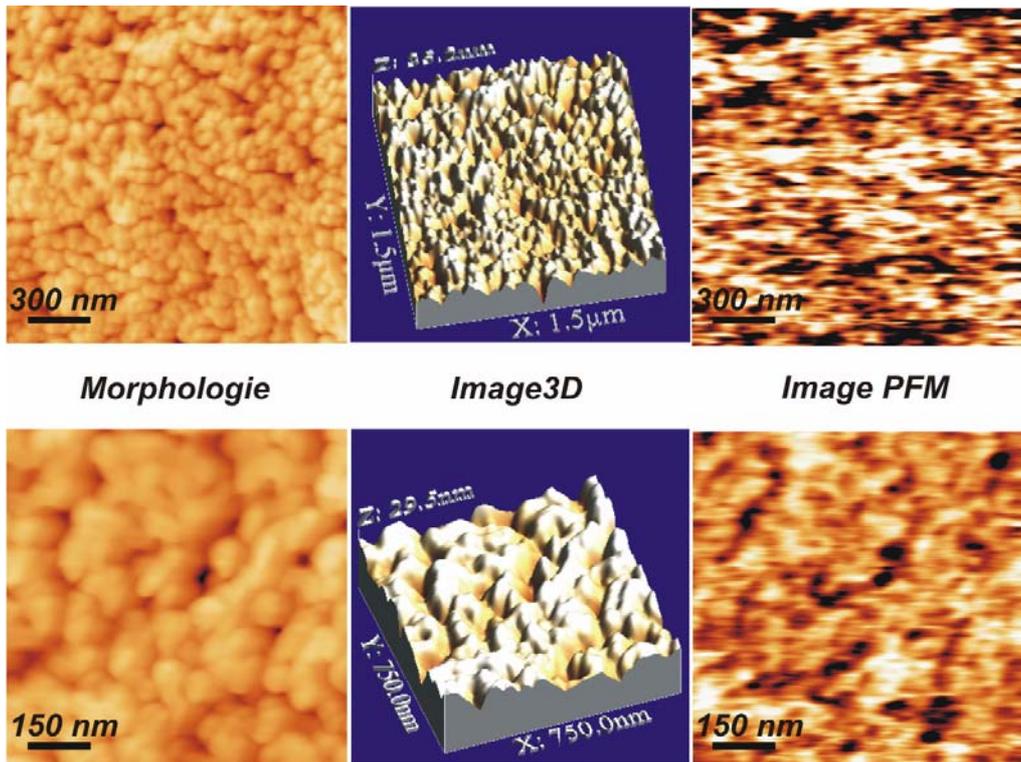


Figure 125 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2, cristallisé couche par couche à 460°C puis recuit 12 heures à 500°C. Images topographiques, tridimensionnelles puis en contraste piézo-réponse de la surface du film.

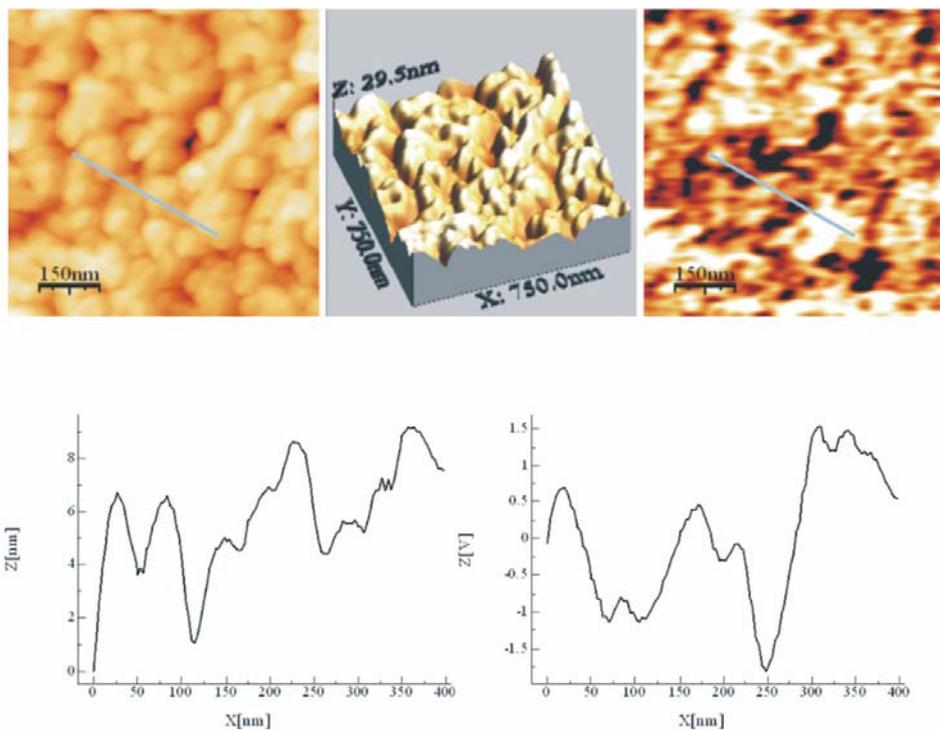


Figure 126 : Comparaison des images topographique et piézo-réponse afin d'obtenir une information sur les domaines ferroélectriques du film de la figure précédente.

- *Film pyrolysé à 380°C et cristallisé à 750°C*

La pyrolyse à 380°C et la cristallisation lors d'un unique traitement thermique à 750°C pendant 30 minutes, rompt l'homogénéité microstructurale qui caractérisait les deux échantillons précédents au profit d'une distribution de taille de grains bimodale : d'une part des grains relativement fins de quelques centaines de nanomètres et d'autre part de larges clusters issus de la coalescence de grains. Par ailleurs, on peut détecter des pores entre les clusters et les autres grains dans certains joints de grains. La présence de cette porosité (*Figure 104, Figure 105 et Figure 106*) n'est pas favorable à l'obtention d'un bon contraste de *PFM* car le champ électrique appliqué par l'intermédiaire de la pointe *AFM* s'étend sur un certain volume et l'absence de matière dans ces pores peut être à l'origine de perturbations volumiques du champ électrique et donc stimuler le matériau de façon inattendue (comme par exemple dans une direction autre que la normale que l'expérience se propose d'analyser).

On observe néanmoins un contraste de domaines (*Figure 127(b)*) au sein des clusters et des grains plus fins et isolés. La présence de plusieurs domaines au sein des clusters confirme la genèse des gros clusters comme un produit de coalescence de grains plus fins.

Les cycles d'hystérésis d_{33} (*Figure 127(a)*) sont mieux définis et plus ouverts que dans le cas de l'échantillon traité à 460°C en relation avec à la diminution importante de la densité en joints de grains.

Quelques soient le traitement thermique ou le degré d'achèvement de la densification, nous avons mis en évidence une activité piézoélectrique liée à la présence de domaines ferroélectriques dont la taille et la structure varient en fonction de la durée et de la température du recuit de cristallisation.

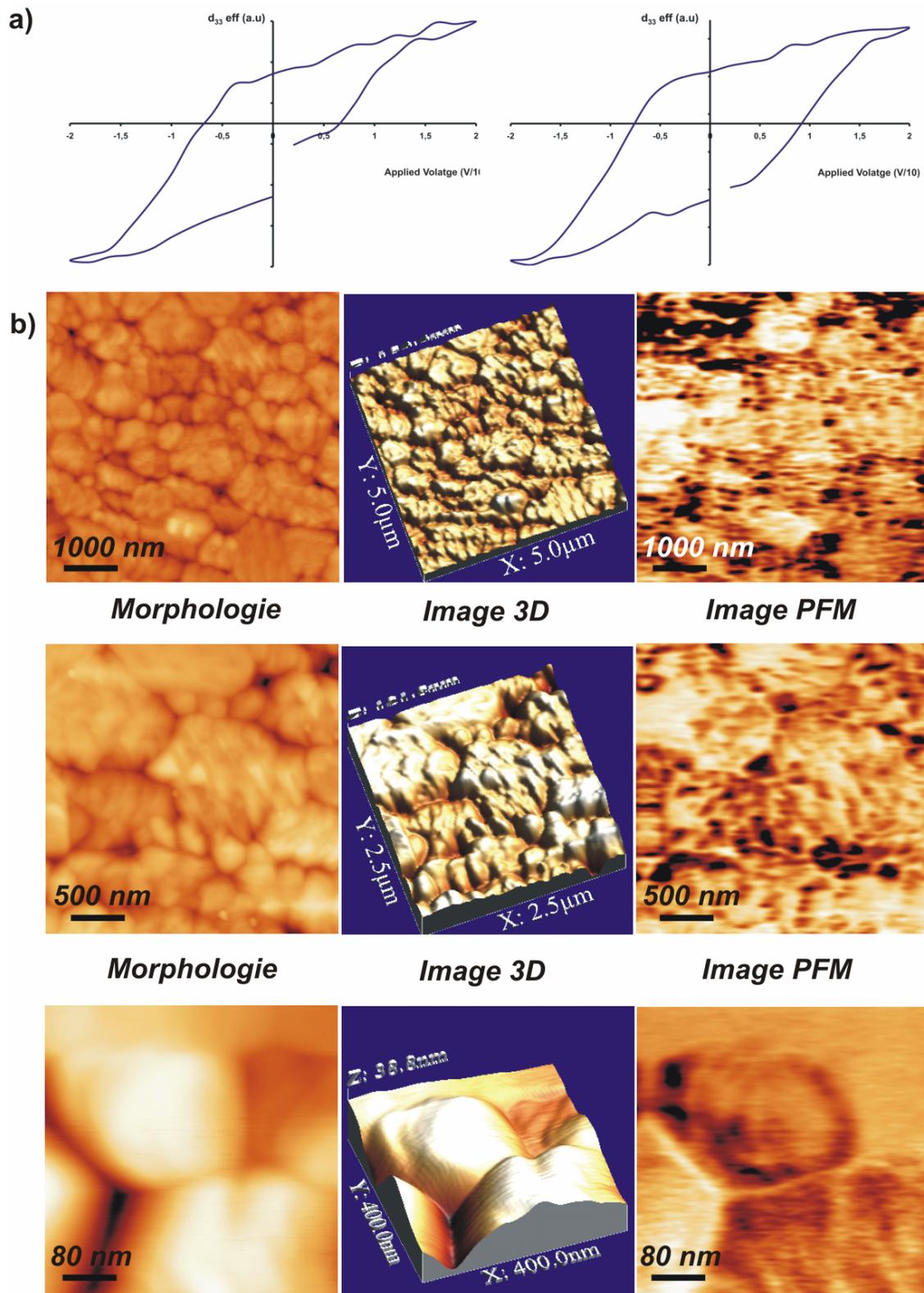


Figure 127 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé à 750°C. (a) Hystérésis piézoélectrique $d_{33\text{eff}}=f(V)$, (b) Images topographiques, tridimensionnelles puis en contraste piézo-réponse de la surface du film.

4.3 Conclusion

Des films minces de structure perovskite à base de titanate de bismuth et de sodium ont été obtenus par voie chimique. Une synthèse originale faisant appel à la dissolution réactive des acétates de bismuth en présence de l'alcoxyde de titane (réaction d'ester-élimination) est à l'origine d'une solution non hydrolysée contenant des espèces polymérisées qui autorisent la cristallisation de la phase *NBT* à relativement basse température.

Du point de vue de la caractérisation électrique, nous avons relevé la présence de cycle d'hystérésis ferroélectriques et piézoélectriques dans des films de *NBT* cristallisés à 700°C ou à une température inférieure à 500°C. La nature des domaines polarisés observés par microscopie à force atomique en mode piézo-réponse reste à déterminer.

En tant que matériau ferroélectrique non classique, *i.e.* relaxeur (anomalie diélectrique diffuse pour $T \sim 230^\circ\text{C}$ sujette à la relaxation en fréquence), certains chercheurs ont cherché à mettre en évidence la présence d'hétérogénéités de composition chimique. Des études de spectroscopie *Raman* mettent, en effet, l'accent sur l'existence de clusters du type Na^+TiO_3 ne mesurant que quelques mailles élémentaires de large [204]. Par analogie avec les travaux réalisés sur le système *PMN-PT*, l'étude de la solution solide *NBT-PT* a conduit à montrer par *Raman* et *PFM*, l'existence de domaines polaires dont la taille varie de façon croissante avec le taux de substitution en plomb noté x . L'explication structurale de ce phénomène publiée en 2006 [205], trouverait son origine dans une distorsion du site octaédrique et une accentuation du caractère décentré du cation Ti^{4+} d'autant plus importantes que le plomb Pb^{2+} se substitue au couple $(\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+})$. Wang *et al.* [205] soutiennent alors que l'absence de contraste dans les films possédant un taux de plomb insuffisant ($x < 0,16$) est due à une taille de domaines polaires inférieurs à la limite de résolution expérimentale.

Dans nos films purs de *NBT*, nous observons tout de même une activité piézoélectrique dont on ne peut affirmer avec précision si elle résulte de domaines ferroélectriques ou de domaines polaires dus à une fluctuation locale de composition chimique. Une série d'expériences couplant les méthodes *Raman* et imagerie

électronique en haute résolution (*voire EXAFS*) devrait permettre d'apporter un certain nombre d'idées et de réponses.

5 Anticipations et prospections

Les caractéristiques microstructurales des films minces ont une influence majeure sur les diverses propriétés des dépôts obtenus. Dans le cas du dépôt à partir de sols, on peut raisonnablement penser que des facteurs tels que la nature des précurseurs métalliques ou des solvants puisse jouer un rôle important.

Dans ce but, diverses modifications ont été entreprises tout en suivant l'organigramme de synthèse de la voie n°2 : (i) utilisation de différents précurseurs métalliques, (ii) modification de solvants.

5.1 Modification du type de précurseurs métalliques dédiés au site A

Les précurseurs métalliques candidats à la substitution du cation dédié au site A doivent satisfaire un certain nombre de critères. Ils doivent être solubles dans le système solvant/alcoxyde par dissociation, par solvataion ou encore en formant des complexes solubles. Ils doivent bien sûr conduire à l'oxyde souhaité par décomposition thermique ou oxydation.

Bien que l'hydroxyde et les sels de sodium soient fortement hygroscopiques et donc délicats à manipuler sans précaution, nous avons sélectionné deux candidats : la soude $NaOH$ et le nitrate de sodium $NaNO_3$. Ces composés sont solubles dans le mélange réactionnel à température ambiante mais requièrent d'être séchés dans une étuve fonctionnant sous vide (afin d'éliminer l'eau absorbée) avant introduction dans la flasque pour que les réactions d'hydrolyse et de polycondensation du butoxyde de titane ne puissent commencer.

Comme nous l'avons déjà constaté plus haut, la dissolution des précurseurs de bismuth est un problème majeur. Sachant que le triacétate de bismuth et les sels

de formule générale $Bi(Ligand)_3$ sont d'autant plus difficiles à dissoudre que les ligands sont de petite taille (acétates, formates, nitrates, etc....) et que le bismuth (+III) possède trois ligands, nous avons sélectionné les composés suivants, dont la dissolution totale a été possible et reliée à la présence d'un seul ligand : l'oxynitrate de bismuth $BiO(NO_3)$ et l'oxyacétate de bismuth $BiO(OOCCH_3)$

L'oxynitrate de bismuth est soluble dans le mélange alcoxyde/2-méthoxyéthanol au terme de quatre heures de chauffage à la température de reflux du solvant. Certains auteurs [206] ont démontré la propriété de l'ion nitrate à agir comme groupement pontant entre deux cations. Cette propriété pourrait permettre l'obtention d'espèces polymérisées et son élimination sous l'effet de la température favoriser la pyrolyse grâce à ses propriétés oxydo-réductrices.

L'oxyacétate de bismuth quant à lui n'est pas disponible commercialement. De plus, il n'a pas été possible de l'obtenir pur par décomposition thermique du triacétate de bismuth à 270°C : celle-ci conduit en effet à une poudre noire, mélange d'oxyacétate, de triacétate et d'oxyde de bismuth.

Parmi les diverses possibilités indiquées au tableau ci-dessous, seules les systèmes *a*, *b* et *c* conduisent à des solutions transparentes et stables dans le mélange alcoxyde/2-méthoxyéthanol qui demeure le solvant de prédilection de cette première étude de modification :

Systèmes	Sodium	Bismuth	Stabilité
a	<i>NaOH</i>	<i>Bi(Ac)₃</i>	<i>oui</i>
b	<i>NaNO₃</i>	<i>BiO(NO₃)</i>	<i>oui</i>
c	<i>NaAc</i>	<i>BiO(NO₃)</i>	<i>oui</i>
d	<i>Tartrate de sodium*</i>	<i>Bi(Ac)₃</i>	<u><i>non</i></u>
e	<i>NaAc</i>	<i>BiO(Ac)</i>	<u><i>non</i></u>
f	<i>NaAc</i>	<i>Bi₂O₃</i>	<u><i>non</i></u>

* formule chimique déshydratée $Na_2C_2H_2(OH)_2(COO)_2$

5.1.1 Système (a) $\{Na(OH) + Bi(Ac)_3 + Ti(O-n-Bu)_4 + 2MOE\}$

L'hydroxyde de sodium est déshydraté par étuvage sous vide. La solution obtenue au terme de l'étape de reflux et distillation est transparente. Les résultats de l'étude du xérogel par analyses thermiques sont rassemblés dans la figure suivante (Figure 128).

Le thermogramme fait apparaître les pics exothermiques habituels, un premier très intense vers 320°C et celui correspondant à la cristallisation vers 520°C au moment du dernier départ de CO₂. Un certain nombre de pics exothermiques de faible intensité viennent néanmoins s'ajouter aux pics précédemment identifiés sans qu'il soit possible de les associer à des phénomènes précis. Les températures de séchage et de pyrolyse semblent être compatibles avec d'une part le départ en deux temps de 95% des ligands organiques et d'autres part l'obtention d'un film amorphe qu'il conviendra de cristalliser au moyen d'un recuit à plus haute température.

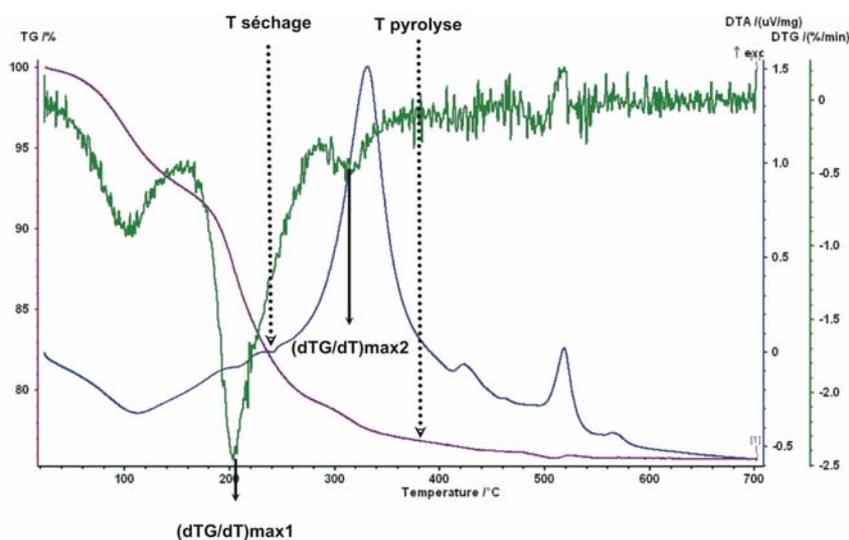


Figure 128 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel préparé avec la solution précurseur du système (a) et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.

5.1.2 Système (b) $\{Na(NO_3) + BiO(NO_3) + Ti(O-n-Bu)_4 + 2MOE\}$

Les nitrates sont généralement plus difficilement solubles dans les solvants organiques que les carboxylates ou les alcoxydes métalliques. Le nitrate de sodium anhydre $NaNO_3$ tend à recristalliser lors de l'évaporation du solvant et de plus, donne du nitrite de sodium $NaNO_2$ par décomposition explosive à $538^\circ C$ [169].

Connaissant le pouvoir explosif et oxydant du groupement nitrate, le xérogel séché a été mélangé avec une poudre d'alumine dans un rapport 1/10. L'élimination des ligands organiques à $180^\circ C$ est fortement exothermique et abrupte alors que la perte de masse ne s'achève que vers $640^\circ C$ avec une perte de masse totale $\Delta m_{tot} = 33,80\%$ (Figure 129). Néanmoins, aucun phénomène exothermique que l'on pourrait associer à la formation de nitrite à $538^\circ C$ n'apparaît.

Le caractère abrupt de la perte de masse à $180^\circ C$ ne semble pas compatible avec la technologie des films minces fabriqués par centrifugation car il convient de sécher et de pyrolyser le dépôt sans que le retrait du film n'entraîne l'apparition de fissures ou de défauts macroscopiques. Dans le cas présent, les films minces possèdent des cratères submillimétriques et des réseaux de fractures qui interdisent inéluctablement l'utilisation de ce genre de solutions précurseurs pour la centrifugation.

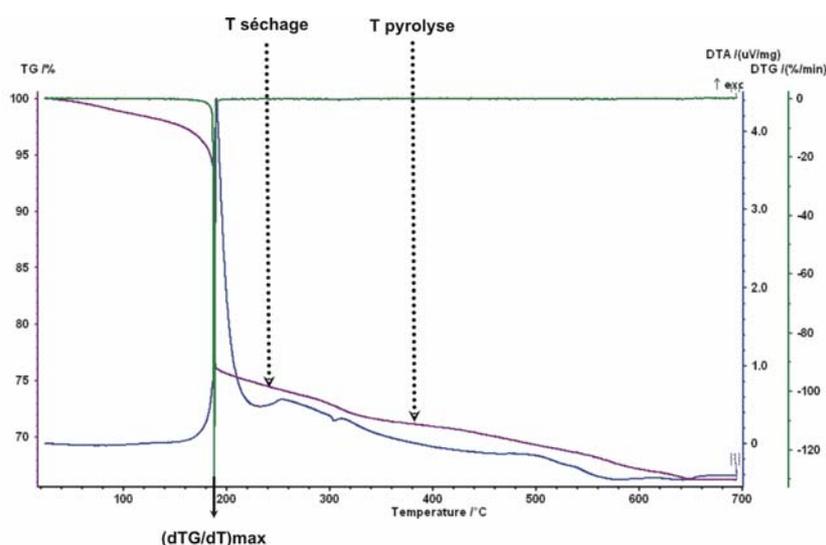


Figure 129 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel préparé avec la solution précurseur du système (b) et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (DTG en vert)

permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.

5.1.3 Système (c) $\{Na(Ac) + BiO(NO_3) + Ti(O-n-Bu)_4 + 2MOE\}$

Par rapport au système utilisé dans la synthèse n°2, la modification porte sur le précurseur de bismuth.

La perte de masse totale est inférieure à 30% (Figure 130). Comme tous les xérogels étudiés ont été obtenus simultanément par séchage à 50°C dans une étuve sous vide, cette légère diminution de perte de masse doit être liée à l'effet oxydant des groupements nitrates de $BiO(NO_3)$. Le xérogel est totalement décomposé à 540°C et la poudre obtenue est purement constituée de grains de *NBT*. (La température de séchage (240°C) qui est une constante du procédé de fabrication de films minces est très proche de l'évènement exothermique le plus intense du processus de décomposition thermique du xérogel).

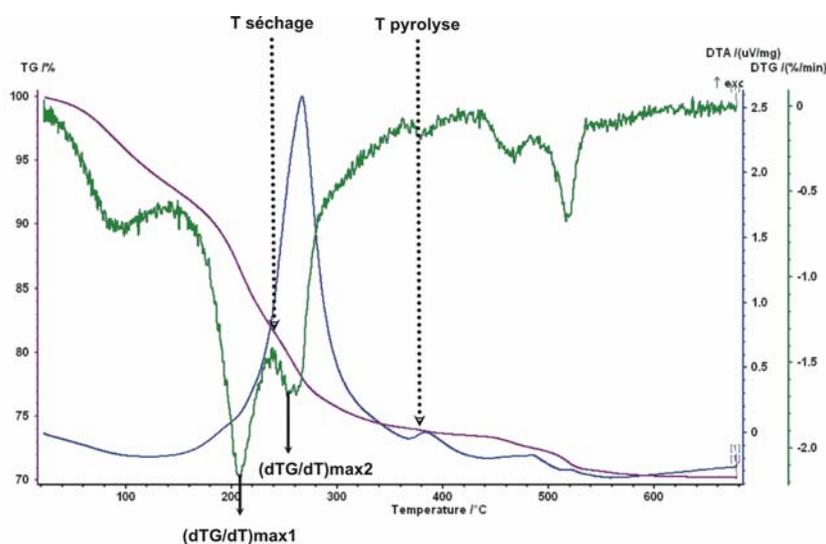


Figure 130 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel préparé avec la solution précurseur du système (c) et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.

5.1.4 Films minces obtenus à partir de la solution du système (a)

5.1.4.a Traitement thermique 700°C/RTA

Les films fabriqués à partir de la solution contenant de l'hydroxyde de sodium en guise de source de sodium sont de bonne qualité et ne semblent pas comporter de défauts macroscopiques en surface. Un recuit *RTA* à 700°C conduit à un film cristallisé de *NBT* sans texture ni orientation particulière (Figure 131).

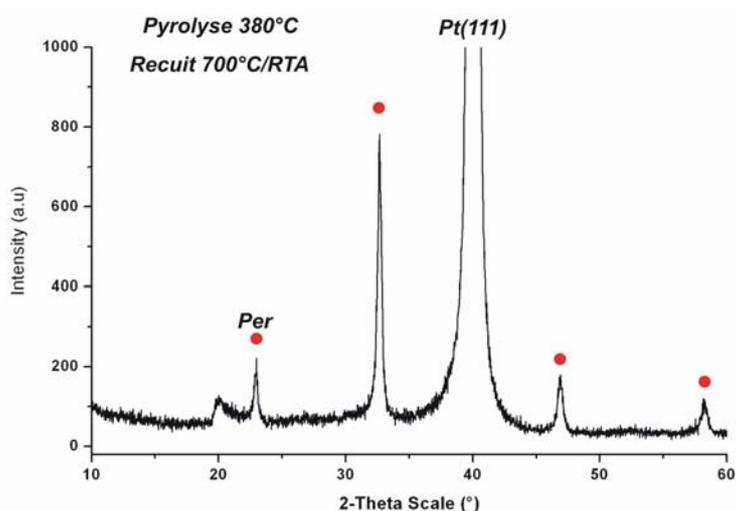


Figure 131 : Diagramme de diffraction d'un film de *NBT* préparé la solution du système (a) et cristallisé à 700°C/RTA.

Au plan microstructural, le film est composé de « grappes » de grains de *NBT* d'environ 250 nm (Figure 132). Au sein de ces grappes, les cristallites de *NBT* mesurent entre 40 et 50 nm. La déflexion mesurée s'élève à 85,2 nm et la rugosité moyenne est de 7,52 nm.

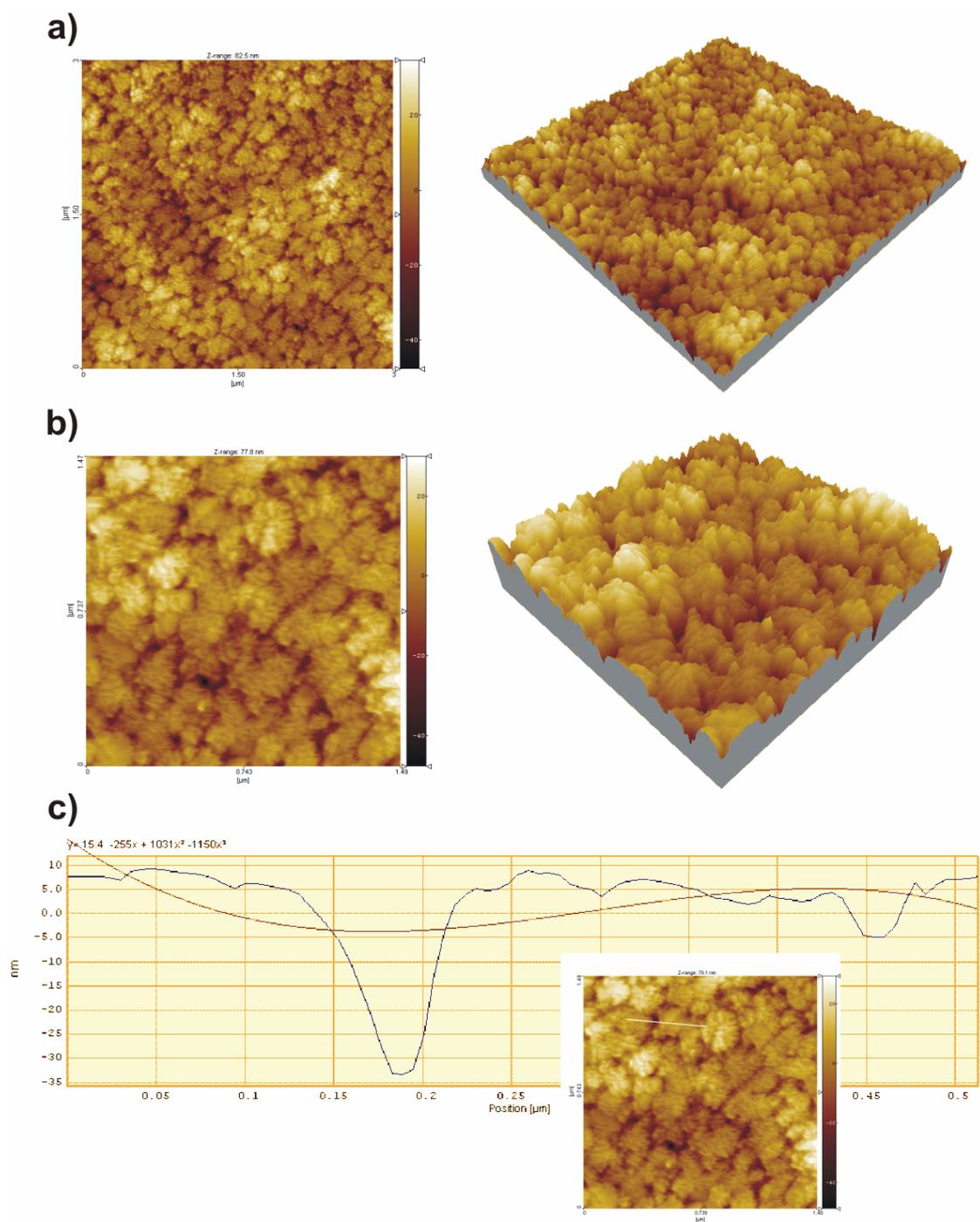


Figure 132 : Etude AFM du film présenté à la Figure 131 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (1500x1500) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

5.1.4.b Traitement thermique à 700°C (TC)

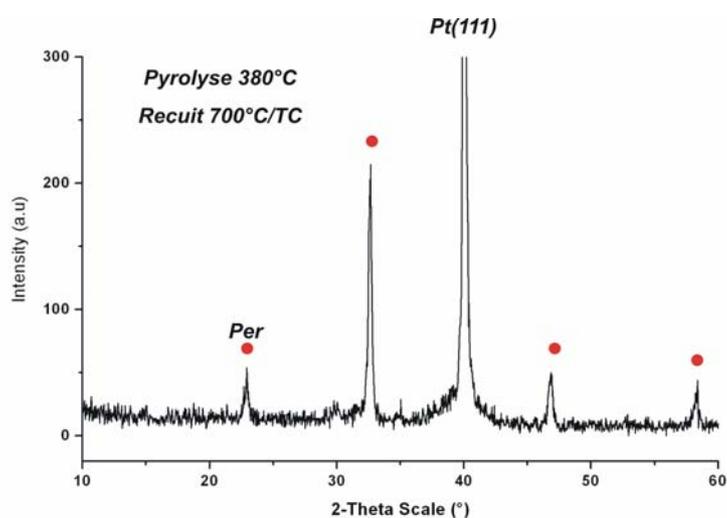


Figure 133 : Diagramme de diffraction d'un film de NBT préparé la solution du système (a) et cristallisé à 700°C/TC.

Le film est majoritairement cristallisé dans la structure de type perovskite (Figure 133). Seuls de faibles pics vers 14,5°, 30° et 35° indiquent la présence en faible proportion de grains de phase pyrochlore. Les images AFM (Figure 134) sont comparables à celles obtenues sur le film précédent. Les grappes de grains de NBT (300 nm) sont manifestement plus denses. Au sein de ces grappes, les cristallites de NBT sont sensiblement plus volumineux (80 nm). L'deflection mesurée s'élève à 94,8 nm et la rugosité moyenne est de 9,7 nm.

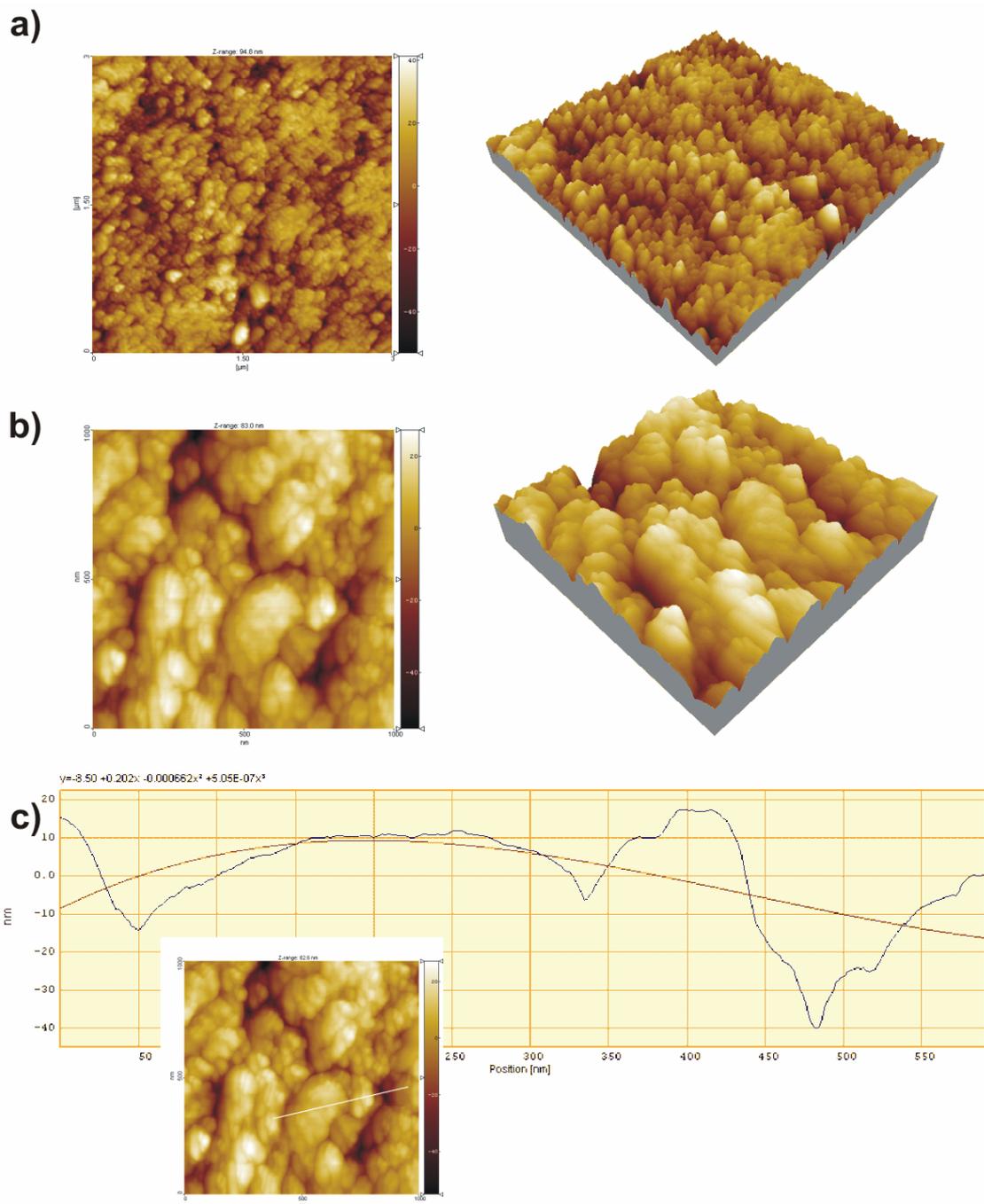


Figure 134 : Etude AFM du film présenté à la Figure 133 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

Comme la nature du traitement thermique (*RTA* ou *TC*) ne semble pas modifier sensiblement le type de microstructure obtenue (grappes de cristallites), il est permis d'imaginer que celle-ci soit issue de la polymérisation des précurseurs

métalliques modifiés par la présence en infime proportion d'eau absorbée et/ou adsorbée sur l'hydroxyde de sodium.

L'hydroxyde de sodium demeure un précurseur de sodium original. Il serait néanmoins intéressant d'analyser son comportement dans notre milieu expérimental, à savoir, solvation pour former un complexe et/ou dissociation en formant du 2-méthoxyéthoxyde de sodium.

5.1.5 Films minces obtenus à partir de la solution du système (c)

5.1.5.a Pyrolyse à 460°C et traitement thermique à 700°C/TC

Au terme de l'étape de séchage et de pyrolyse des 6 couches qui composent le film global, une nuance colorée apparaît assez rapidement (environ quelques minutes) dans le film comme s'il se délaminait de la surface du substrat. Comme l'observation en microscopie optique n'a pas permis de mettre en évidence de réseau de fractures sur l'échantillon, cette nuance colorée pourrait être le fruit de la propagation de défauts microstructuraux à l'intérieur du film amorphe intervenant peu après son retrait et l'élimination de tous les groupements et solvants organiques.

Une température de pyrolyse de 380°C conduit à l'obtention de films biphasés contenant à la fois des grains de structure pyrochlore et de structure perovskite. Lorsque la température de pyrolyse s'élève à 460°C, la cristallisation couche par couche au moment de l'étape de pyrolyse suivie d'un recuit final à 700°C conduit à un film composé de grains de *NBT* de structure perovskite (*Figure 135*).

La microstructure (*Figure 136*) est plus dense qu'avec le triacétate de bismuth, la taille moyenne de grains est de 80 nm, la déflexion 39 nm et la rugosité moyenne 5,39 nm.

Il semble donc qu'en ajustant les paramètres de séchage, pyrolyse et cristallisation, il serait possible d'obtenir un film à la microstructure adéquate en vue de mesurer un signal électrique.

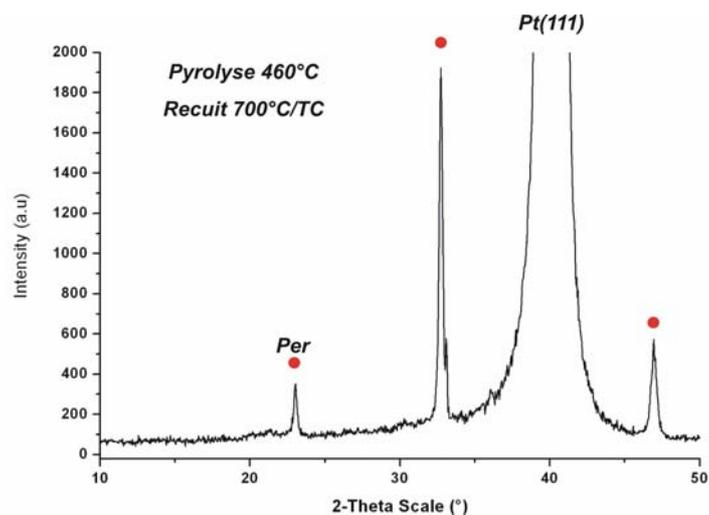


Figure 135 : Diagramme de diffraction d'un film de NBT préparé la solution du système (c) et cristallisé à 700°C/TC.

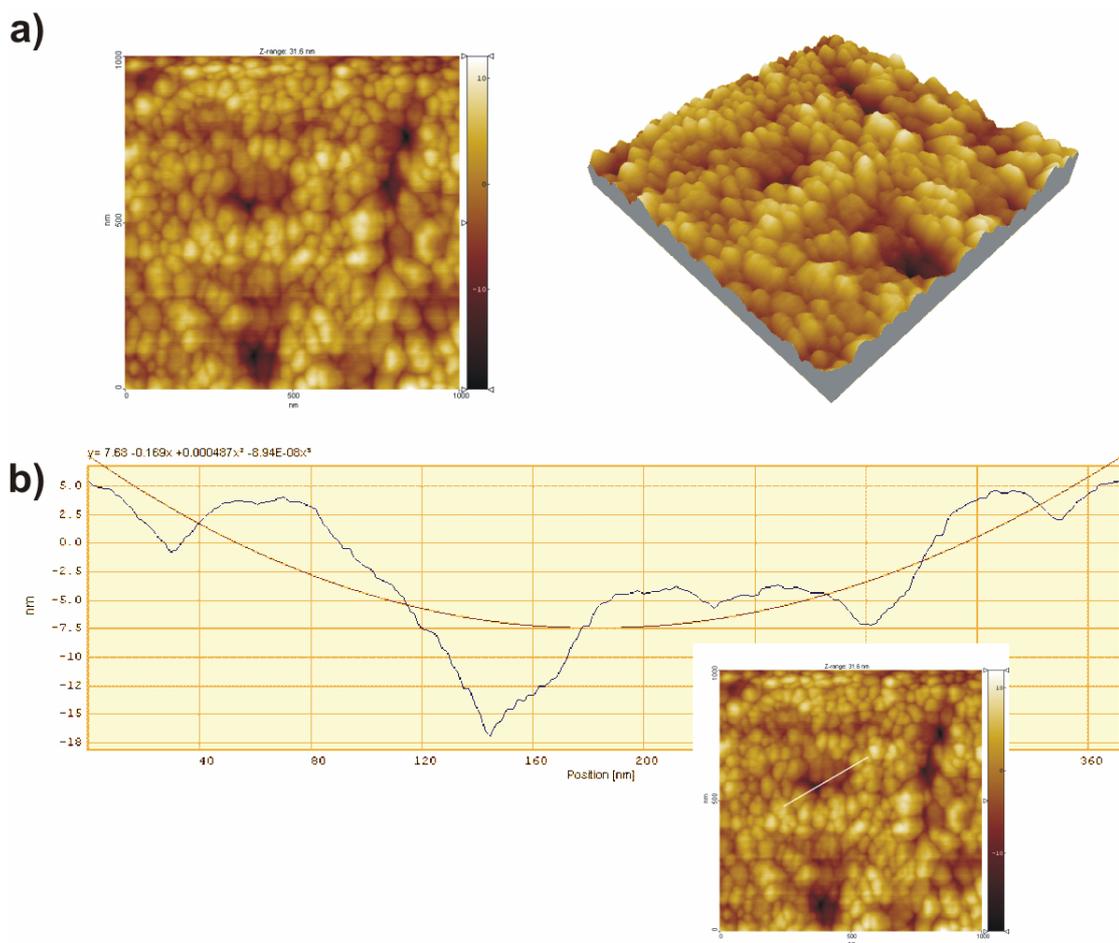


Figure 136 : Étude AFM du film présenté à la Figure 135 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

5.2 Modification du solvant

En raison de sa grande réactivité (faible encombrement stérique et pouvoir inductif du groupement méthyle) et de sa capacité à agir en tant que donneur ou accepteur de protons, le 2-méthoxyéthanol est extrêmement nocif et tératogène pour les êtres vivants. Ce solvant particulièrement bien absorbé par voie cutanée peut altérer les fonctions vitales liées à la reproduction et au développement cellulaire dans le cas d'une exposition répétée. Il convient donc de réduire son utilisation en lui trouvant un substitut.

La chimie du sol-gel appliquée à la technologie des films minces électriquement actifs compte un grand nombre de solvants ou mélange de solvants dont la plupart appartiennent à la liste des substances toxiques à utilisation contrôlée (*toxic substance for controlled activity - TSCA*) mais dont l'utilisation réglementée est néanmoins possible en industrie. Ces solvants qui sont des cétones, des aldéhydes, des amines ou des diols possèdent des températures d'évaporation parfois incompatibles avec les protocoles expérimentaux développés dans les laboratoires de recherche. Les caractéristiques physico-chimiques de quelques solvants qui n'ont malheureusement pas le pouvoir dissolvant du 2-méthoxyéthanol sont données ci-dessous :

Solvant	Formule chimique	Masse molaire	T_{eb} (CNTP)	Toxicité
2,4-pentanedione (acac)	$CH_3COCH_2COCH_3$	100,12 g.mol ⁻¹	140°C	faible
éthanolamine	$NH_2C_2H_5OH$	62,08 g.mol ⁻¹	170°C	grande
1,3-propanediol	HOC_3H_6OH	76,10 g.mol ⁻¹	214°C	grande

Ces solvants utilisés dans le cadre d'un protocole hybride de celui de la voie n°2 ne conduisent pas à des solutions stables ou transparentes. La dissolution est malaisée et laisse suggérer la nécessité d'utiliser l'action complémentaire d'acides ou le développement de protocoles expérimentaux différents.

L'acétylacétone ou 2,4-pentanedione a été utilisée en étape préliminaire dans la synthèse des solutions de la voie n°1 mais nous avons dans ce chapitre testé son effet modificateur : une certaine quantité d'acétylacétone et d'eau est ajoutée deux jours avant la réalisation de films minces par centrifugation (Payne *et al.*, 1985 [96]).

La modification de la température de pyrolyse étant une des clés du mécanisme de densification et de cristallisation, nous avons envisagé d'induire une augmentation « paradoxale » de la température de cristallisation afin de permettre des remaniements de microstructure plus importants sur une gamme de températures plus élevées sans que la cristallisation ne vienne les compromettre. L'acétylacétone a été ajoutée sans eau afin d'empêcher l'hydrolyse et/ou la condensation. La solution obtenue, quoique stable, ne possède plus ses qualités rhéologiques initiales et entraîne l'apparition de fissures macroscopiques au cours de l'étape de centrifugation.

Parmi les éther-alcools, notamment ceux de la famille des éther-éthanol ($C_nH_{2n+1}OC_2H_5OH$) souvent très toxiques, certains d'entre eux présentent une toxicité réduite (Tableau ci-dessous). Ils possèdent tous la faculté de créer une liaison chimique par chélation avec un alcoxyde de titane. Sachant que la température d'ébullition du solvant augmente, que l'effet inductif et que la réactivité diminuent avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle C_nH_{2n+1} reliée à l'oxygène de la fonction éther, le choix ne peut porter que sur les premiers termes $n = 2, 3, 4$.

Nom du solvant	Formule chimique	Masse molaire	T_{eb} (CNTP)	Toxicité	Abrév.
2-méthoxyéthanol	$CH_3OC_2H_5OH$	76,11 g.mol ⁻¹	124°C	grande	2MOE
2-éthoxyéthanol	$C_2H_5OC_2H_5OH$	90,12 g.mol ⁻¹	135°C	grande	2EOE
2-propoxyéthanol	$C_3H_7OC_2H_5OH$	104,15 g.mol ⁻¹	153°C	grande	2POE
2-butoxyéthanol	$C_4H_9OC_2H_5OH$	118,18 g.mol ⁻¹	174°C	faible	2BOE
1-méthoxy-2-propanol	$CH_3OC_3H_6OH$	90,12 g.mol ⁻¹	119°C	moyenne	-

Compte tenu de sa température d'ébullition faible (119°C) et de sa toxicité réduite, le 1-méthoxy-2-propanol aurait pu être un solvant de choix. Cependant, il a du être écarté car il ne permet pas une dissolution totale des acétates métalliques.

Les autres composés indiqués présentent des températures d'ébullition élevées qui impliquent de modifier le protocole expérimental. En effet, le maintien d'un reflux d'une heure à une température supérieure à 140°C entraîne la pyrolyse partielle des précurseurs métalliques. Le protocole a été ainsi divisé en deux étapes : dissolution puis distillation sous vide.

La dissolution complète des sels est obtenue par chauffage lent et maintien du mélange réactionnel à 125°C pendant une heure suivie d'un refroidissement à la température ambiante avant distillation.

Sous la basse pression d'une trompe à eau, un solvant possédant une température d'ébullition de 174°C peut être distillé à environ 60°C, ce qui limite les risques de pyrolyse.

Rem. cette distillation se déroulant à une température inférieure à celle du reflux ne permet pas de déplacer l'équilibre de réaction d'ester-élimination (*réaction (3) dans la partie III.2.4*) dans le sens de l'élimination des groupements acétates et les interactions moléculaires entre les différents précurseurs sont moins favorisées que dans le cas de la synthèse de la voie n°2. Il est dès lors envisageable d'effectuer par la suite plusieurs cycles de chauffage et de distillation sous vide avec introduction d'un volume de solvant équivalent au volume distillé afin d'augmenter le degré de polymérisation des espèces polymères produites au cours de la synthèse.

Les solutions obtenues pour le 2-éthoxyéthanol (*2EOE*), le 2-propoxyéthanol (*2POE*) et le 2-butoxyéthanol (*2BOE*) sont transparentes. Une solution témoin de 2-méthoxyéthanol (*2MOE*) a également été préparée avec ce nouveau protocole.

Nous avons effectué, selon le protocole expérimental présenté en [annexe 2](#), le dosage des esters de certains distillats. Nous rappelons qu'en moyenne **1/3** des groupements acétates sont éliminés au cours de la synthèse de la voie^o2 tandis que par la voie hybride dérivant de la synthèse n°2, nous obtenons dans le cas du *2MOE* un taux d'élimination des acétates de **22,8%** (largement inférieur à celui obtenu par la voie n°2) et dans le cas du *2BOE* un rapport de **17,4%** qu'il est possible d'augmenter à **50,2%** si le reflux est maintenu 1 heure à 174°C selon l'organigramme

de la synthèse n°2 (problème de pyrolyse partielle de la solution). Nous n'avons pas eu l'occasion d'essayer d'effectuer plusieurs reflux et distillations sous pression réduite afin d'améliorer le taux d'élimination dans le cadre de la synthèse hybride.

5.2.1 Xérogels à base de 2BOE et 2MOE issus de la synthèse en deux étapes

Nous ne présentons que les résultats des xérogels issus de la synthèse à base de 2-butoxyéthanol et 2-méthoxyéthanol dans le cas d'une distillation sous vide.

Les xérogels ont été séchés à 50°C dans une étuve fonctionnant à pression réduite afin de faciliter l'évaporation des solvants et de pouvoir comparer leurs effets sur les précurseurs. La perte de masse totale augmente naturellement lorsque le groupement éther du solvant voit son nombre de carbones augmenter ($\Delta m_{\text{tot}}(2MOE) = 31,15\%$, $\Delta m_{\text{tot}}(2BOE) = 33,62\%$) (Figure 137).

Aucun événement thermique ni perte de masse n'intervient dans les poudres pour des températures supérieures à 550°C. L'analyse de gaz quant à elle fournit la séquence habituelle de départ de gaz dans les mêmes gammes de températures que pour les sols issus de la synthèse n°2. Les xérogels demeurent amorphes jusqu'au terme de l'étape de séchage et des phases parasites et intermédiaires apparaissent entre 100°C et 400°C (Figure 138).

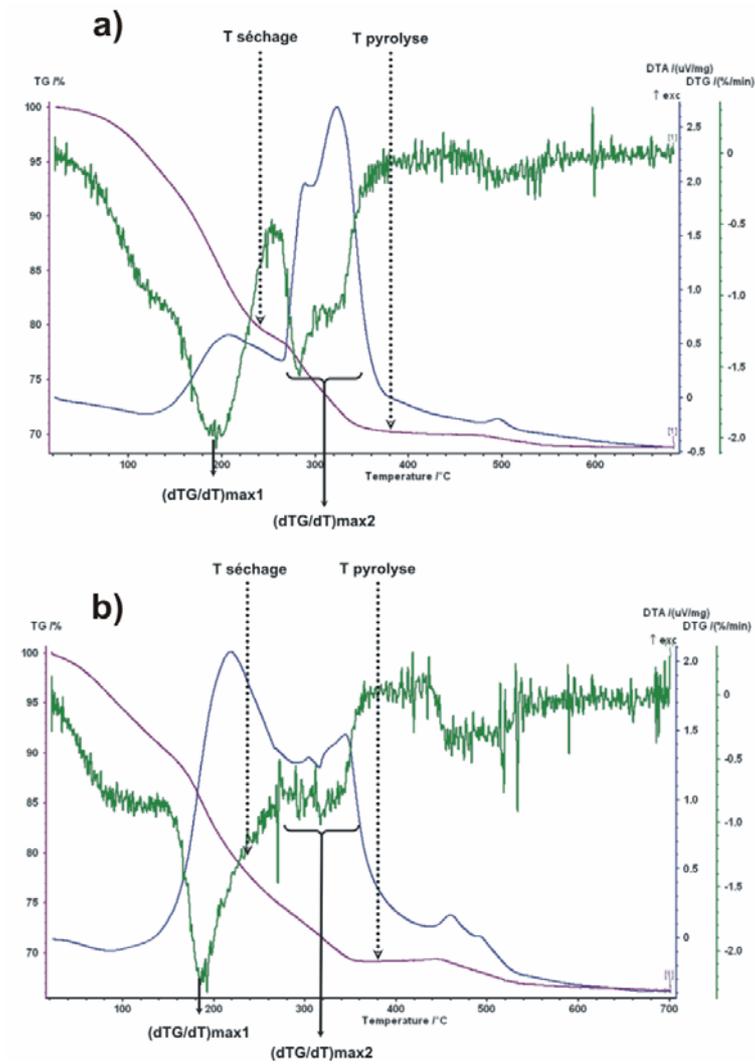


Figure 137 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) : (a) Xérogel issu de la solution à base de 2MOE, (b) Xérogel issu de la solution à base de 2BOE.

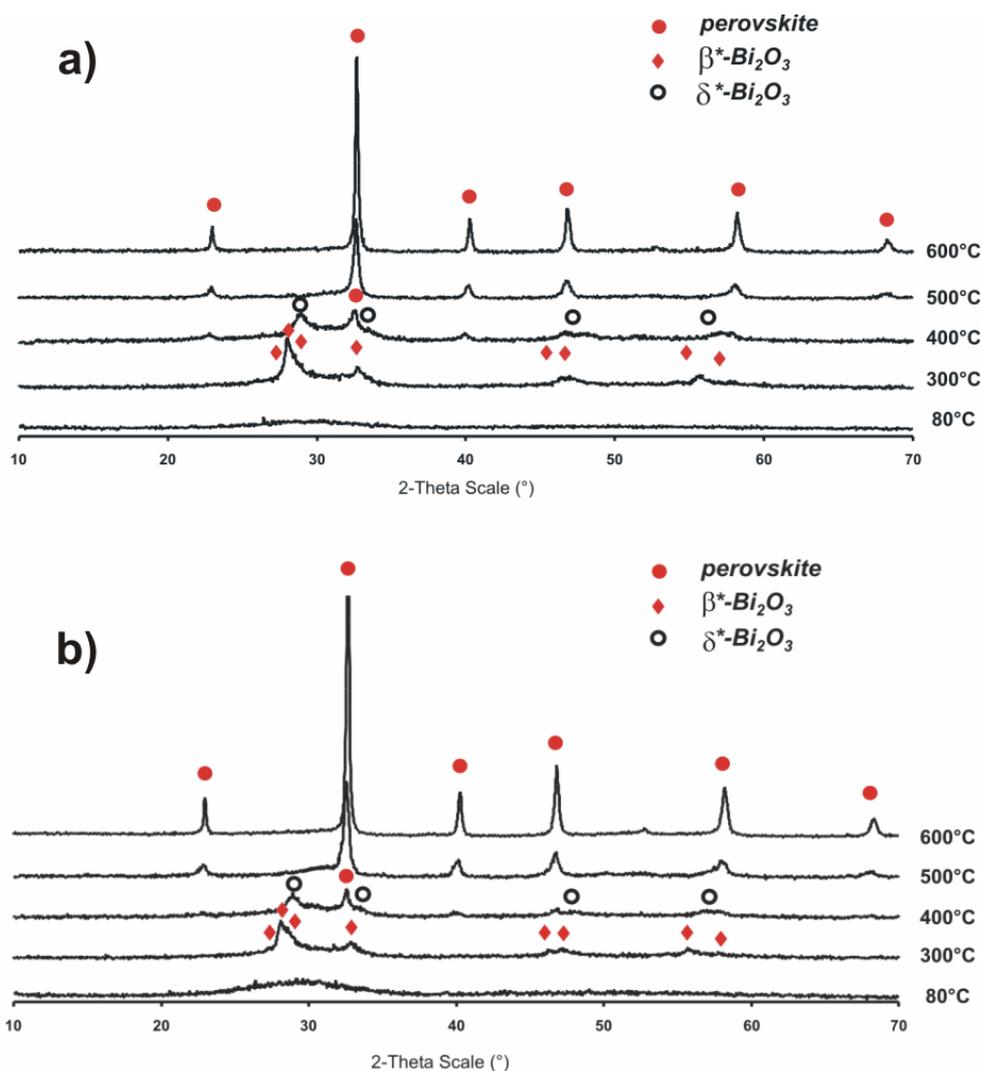


Figure 138 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit : (a) Xérogel issu de la solution à base de 2MOE, (b) Xérogel issu de la solution à base de 2BOE.

Le diagramme de diffraction X réalisé sur la poudre traitée à 300°C révèle effectivement la cristallisation d'un oxyde de bismuth β ou β^* qui semble se redissoudre par réaction à l'état solide dès 400°C ou qui subit une transformation allotropique ($\beta \rightleftharpoons \delta$). A 400°C, la poudre est un mélange de *NBT* et de cristallites de structure fluorine (Figure 139). A plus haute température, la phase de structure perovskite est stabilisée au détriment de la phase fluorine et la poudre est purement composée de cristallites de *NBT* dès 500°C.

L'étude de la cristallisation de la phase $SrBi_2Nb_2O_9$ obtenu par *MOD* [4] a permis de mettre en évidence l'apparition d'une phase de structure fluorine. Sa composition chimique est néanmoins difficile à évaluer à cause de l'impossibilité

d'isoler un cristallite si fin (< 6 nm) en comparaison avec la taille de sonde permettant une analyse chimique pertinente. L'oxyde de bismuth cristallise dans plusieurs variétés allotropiques notées α , β , γ , δ ... et la variété notée δ possède une structure de type fluorine. Par ailleurs, diverses substitutions notamment avec le sodium et le titane conduisent à des oxydes de bismuth notés α^* , β^* , γ^* , et δ^* pour l'oxyde de structure fluorine (références *JCPDS*). Dans le souci de pouvoir nommer avec le moins de restriction possible la phase nanocristallisée qui apparaît dans nos échantillons, nous avons pris la liberté de l'appeler δ^* - Bi_2O_3 bien que l'état cristallin et les analyses effectuées ne puissent nous permettre de l'affirmer formellement.

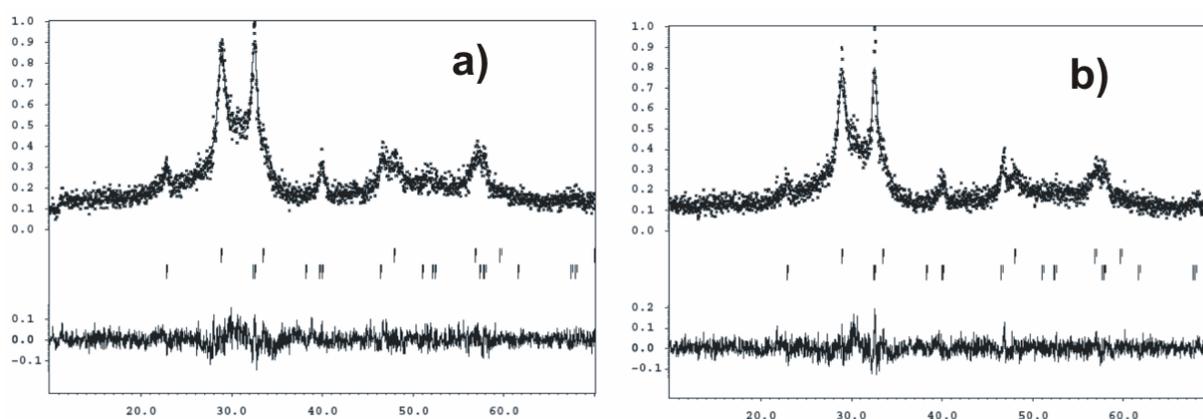


Figure 139 : Diagrammes de diffraction des rayons X de deux poudres traitées à 400°C : (a) Xérogel issu de la solution à base de 2MOE, (b) Xérogel issu de la solution à base de 2BOE. Les positions des réflexions des phases NBT et fluorine sont présentes.

Le solvant n'influe que très peu sur la température de cristallisation de la phase de structure perovskite. La température de fin de pyrolyse et finalement le dernier départ de CO_2 vers 500°C est tout à fait comparable qu'il s'agisse de 2-butoxyéthanol ou de 2-méthoxyéthanol (protocole de la voie n°2 ou protocole hybride avec distillation sous vide). La seule nuance importante concerne le caractère particulièrement exothermique de la première perte de masse entre 200°C et 300°C dans le cas du 2-butoxyéthanol (Figure 137(b)).

Il est difficile de statuer sur le caractère parasite ou intermédiaire « transitoire » de la phase de structure fluorine observée vers 400°C. Les films minces d'oxydes ferroélectriques montrent souvent la cristallisation de phases intermédiaires

de structure pyrochlore ou fluorine sans que leur rôle ne soit clairement explicité. Dans notre cas, nous pouvons émettre deux hypothèses ; la première suppose une transformation allotropique de l'oxyde de bismuth β^* qui apparaît vers 300°C, la seconde se base sur la cristallisation d'une phase de structure fluorine issue de la réaction de l'oxyde de bismuth β et de la matrice environnante. Ces phases cristallines sont néanmoins caractérisées par un état nanocristallisé et l'intensité diffractée laisse penser que l'échantillon est composé d'un grand nombre de ces cristallites nanométriques contrairement à l'oxyde de bismuth observé dans le cas des xérogels des synthèses n°1 et n°2 qui est issu d'un certain degré d'hétérogénéités induit au moment du séchage.

Ces phases que nous appelons intermédiaires, car elles apparaissent à température intermédiaire, coexistent avec *NBT* à 400°C puis disparaissent par réaction à l'état solide ou sont déstabilisées et converties en *NBT* quand la température augmente.

5.2.2 Films minces produits avec une solution à base de 2BOE

Le dépôt par centrifugation de plusieurs films minces a été réalisé dans les conditions de recuits identiques à celles utilisées précédemment.

5.2.2.a Traitement thermique 700°C/TC

Un film mince constitué de 6 couches séchées et pyrolysées respectivement 2 minutes à 240°C puis 5 minutes à 380°C est finalement recuit à 700°C pendant 30 minutes avec une rampe de chauffage de 10°C.min⁻¹. Le diagramme de diffraction correspond à celui de la phase *NBT* (Figure 140). Les micrographies *MEB* montrent une microstructure poreuse composée de grains mesurant environ 100 nm et des pores de taille inférieure à 80 nm.

La déflexion *AFM* (Figure 141) est d'environ 80 nm sur l'axe z. La porosité se répartit de façon régulière à la surface du film. La rugosité moyenne s'élève à 9,07 nm pour des grains de 100 nm environ.

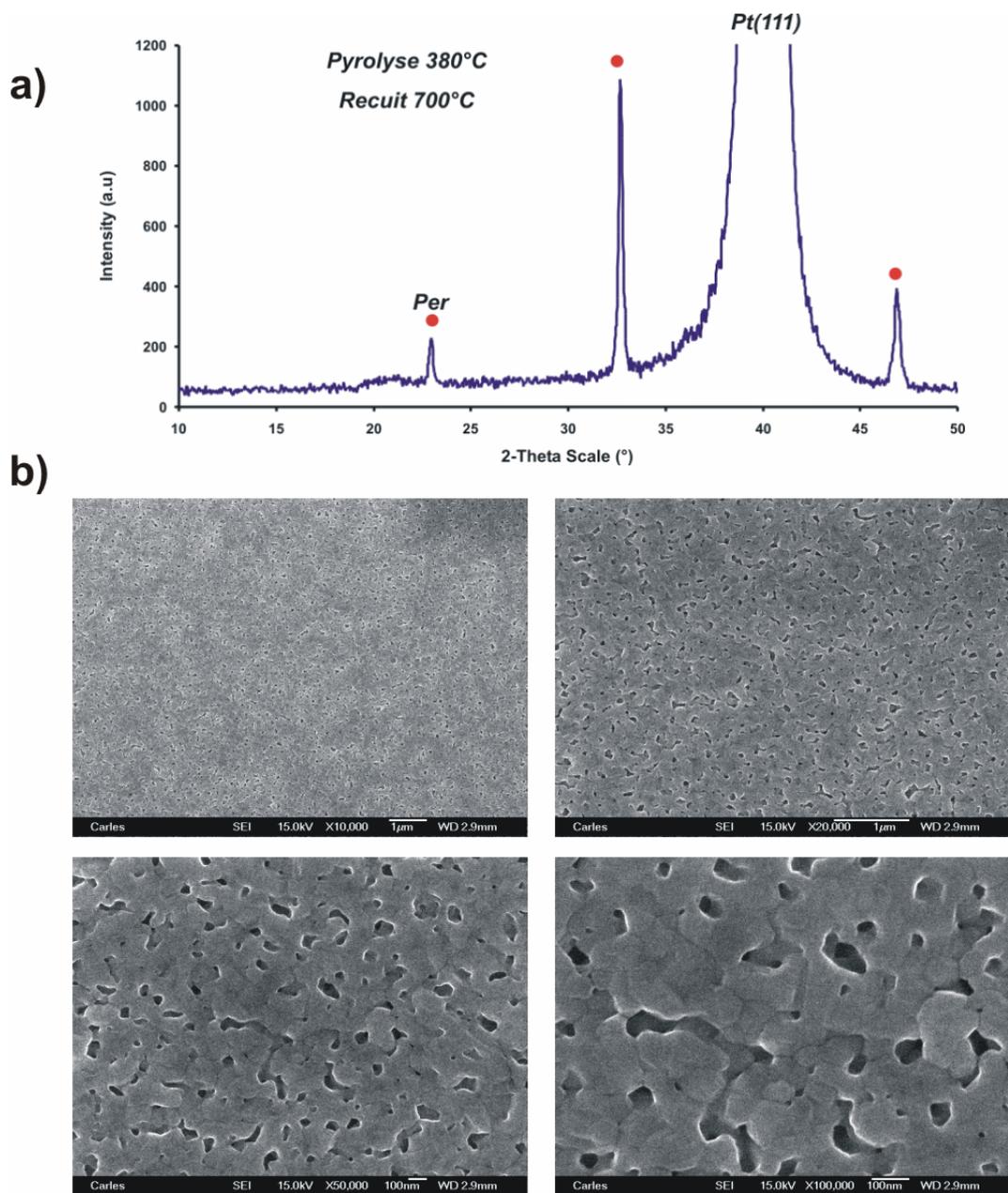


Figure 140 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité 700°C/TC : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.

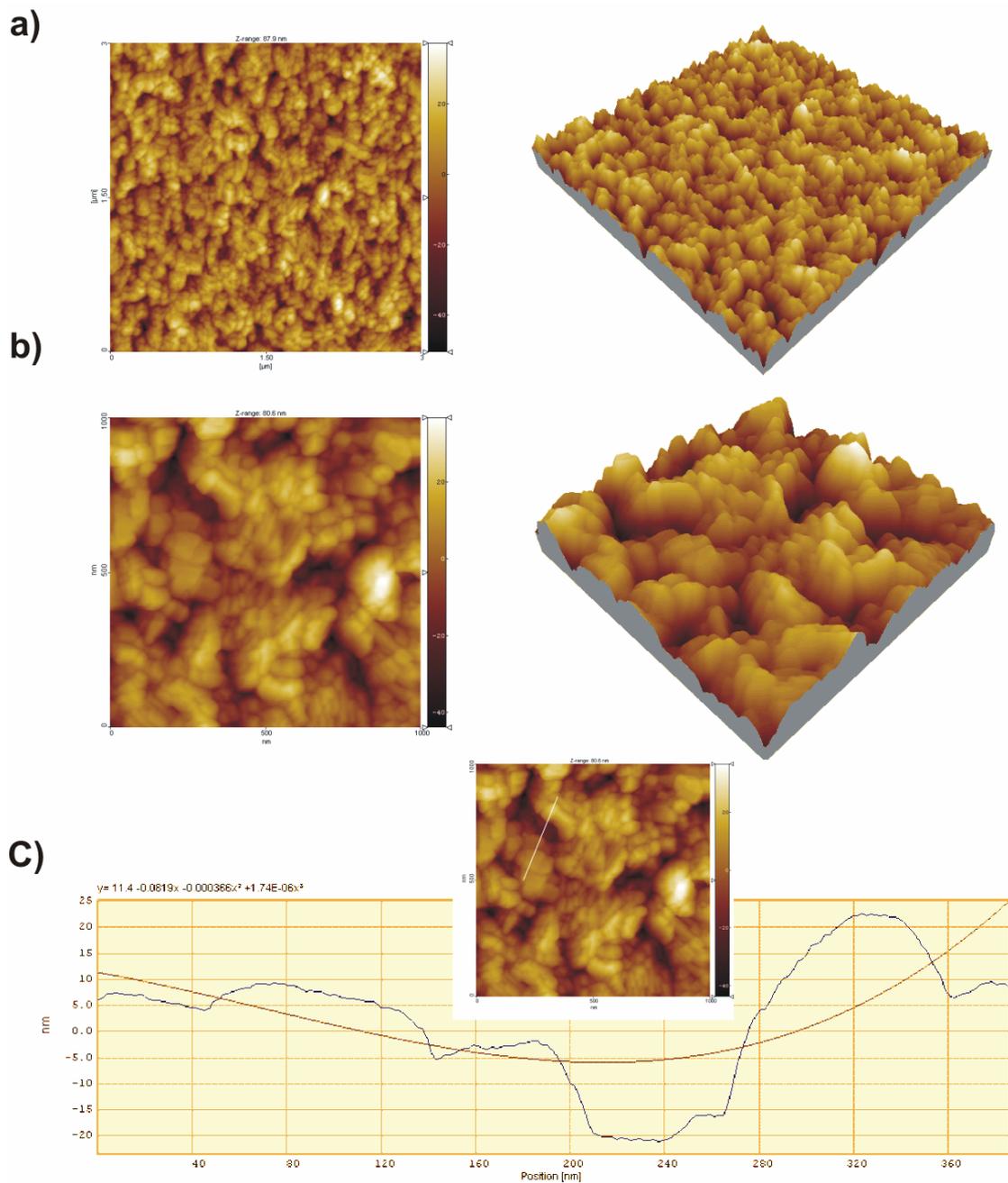


Figure 141 : Etude AFM du film présenté à la Figure 140 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

Supposant que cette microstructure garde dans son architecture une réminiscence des étapes de séchage et de pyrolyse, nous avons expertisé la surface d'un film amorphe composé de 6 couches séchées et pyrolysées dans les mêmes conditions que précédemment.

Les micrographies (Figure 142) montrent la présence de cratères circulaires mesurant entre 80 nm et 350 nm. Ils semblent appartenir à chaque couche (séchée et pyrolysée sur les précédentes) si bien que, de couche en couche, certains des cratères des couches inférieures sont en partie comblés.

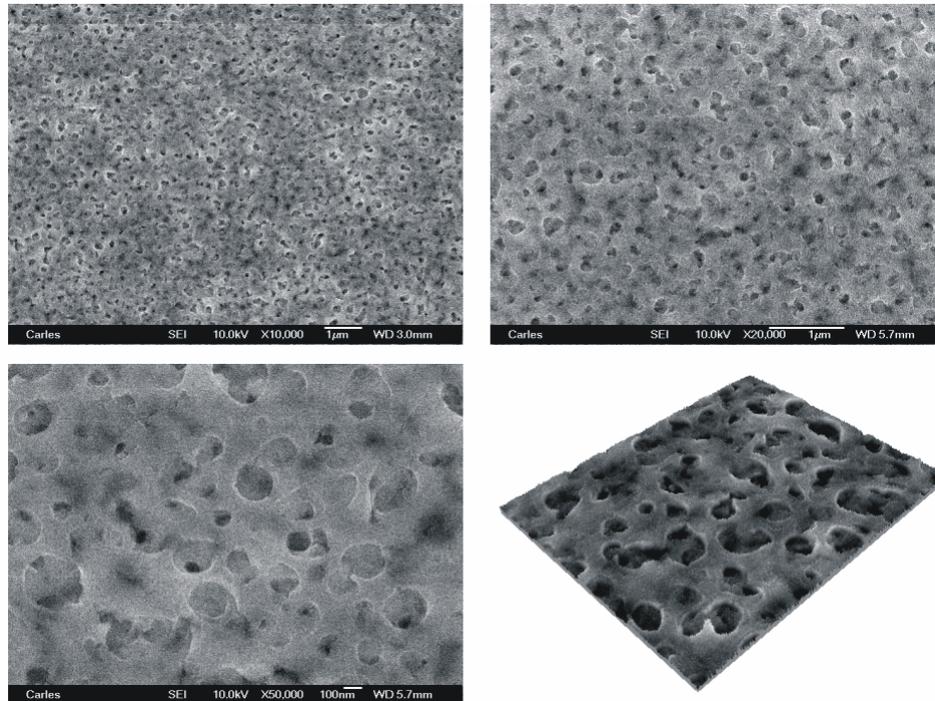


Figure 142 : Micrographies MEB d'un film amorphe de NBT préparé avec une solution à base de 2BOE et pyrolysé à 380°C.

Le film suivant (Figure 143) est composé d'une unique couche séchée et pyrolysée. Peu de matière est déposée et le substrat est partiellement découvert. Deux hypothèses principales pourraient justifier ce genre de microstructure :

- soit les propriétés rhéologiques de la solution à base de 2BOE sont inadéquates à la centrifugation (tension superficielle de la solution impliquant un mauvais mouillage du substrat et une élimination massive de la solution au cours de la centrifugation),
- soit une évaporation du solvant au cours du séchage qui conduit à des explosions.

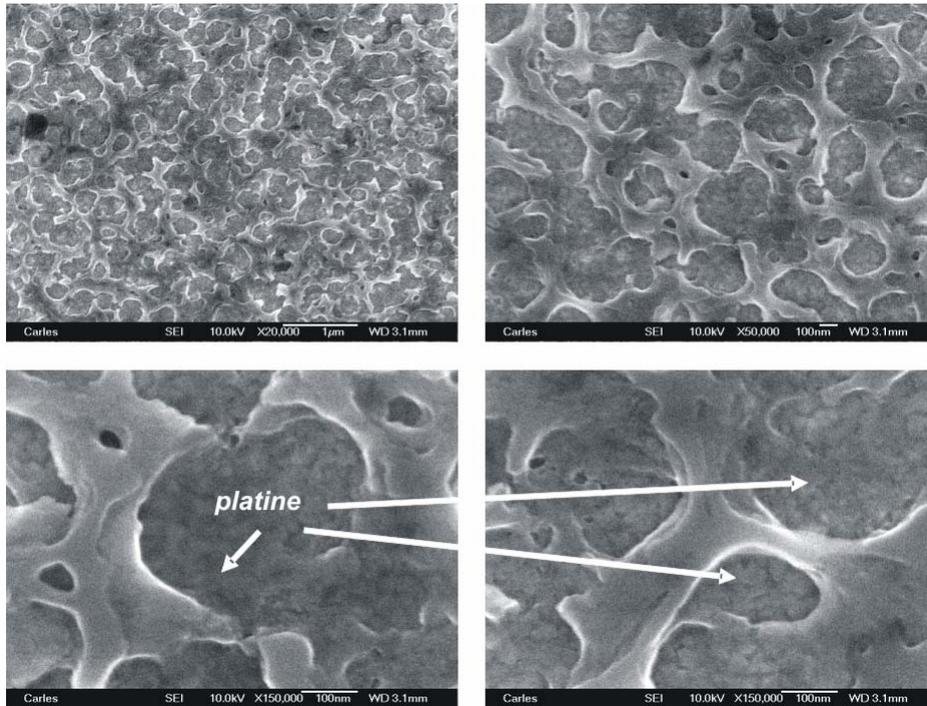


Figure 143 : Micrographies MEB d'un film amorphe de NBT (préparé avec une solution à base de 2BOE) composé d'une unique couche et pyrolysé à 380°C.

Les solutions de PZT à base de 2-butoxyéthanol préparées par certains auteurs conduisent à des dépôts de bonne qualité [157]. Dans notre cas, l'application d'une température de séchage de 240°C entraîne une évaporation « explosive » du solvant : la courbe d'analyse thermique différentielle du xérogel issu du séchage de la solution à base de 2-butoxyéthanol indique un phénomène très exothermique entre 180°C et 260°C parallèlement au départ de solvant et de groupements organiques (Figure 137(b)).

L'élaboration d'un film amorphe s'effectue donc par la superposition de ces couches poreuses conduisant à un édifice tridimensionnel encore amorphe que les traitements thermiques ne permettent plus de densifier. Les deux analyses qui suivent sont celles de deux films traités thermiquement à 800°C par traitement RTA pour le premier (Figure 144) et TC à 10°C.min⁻¹ pour le second (Figure 146). Malgré une température de recuit importante, la microstructure découle principalement de celle du film amorphe.

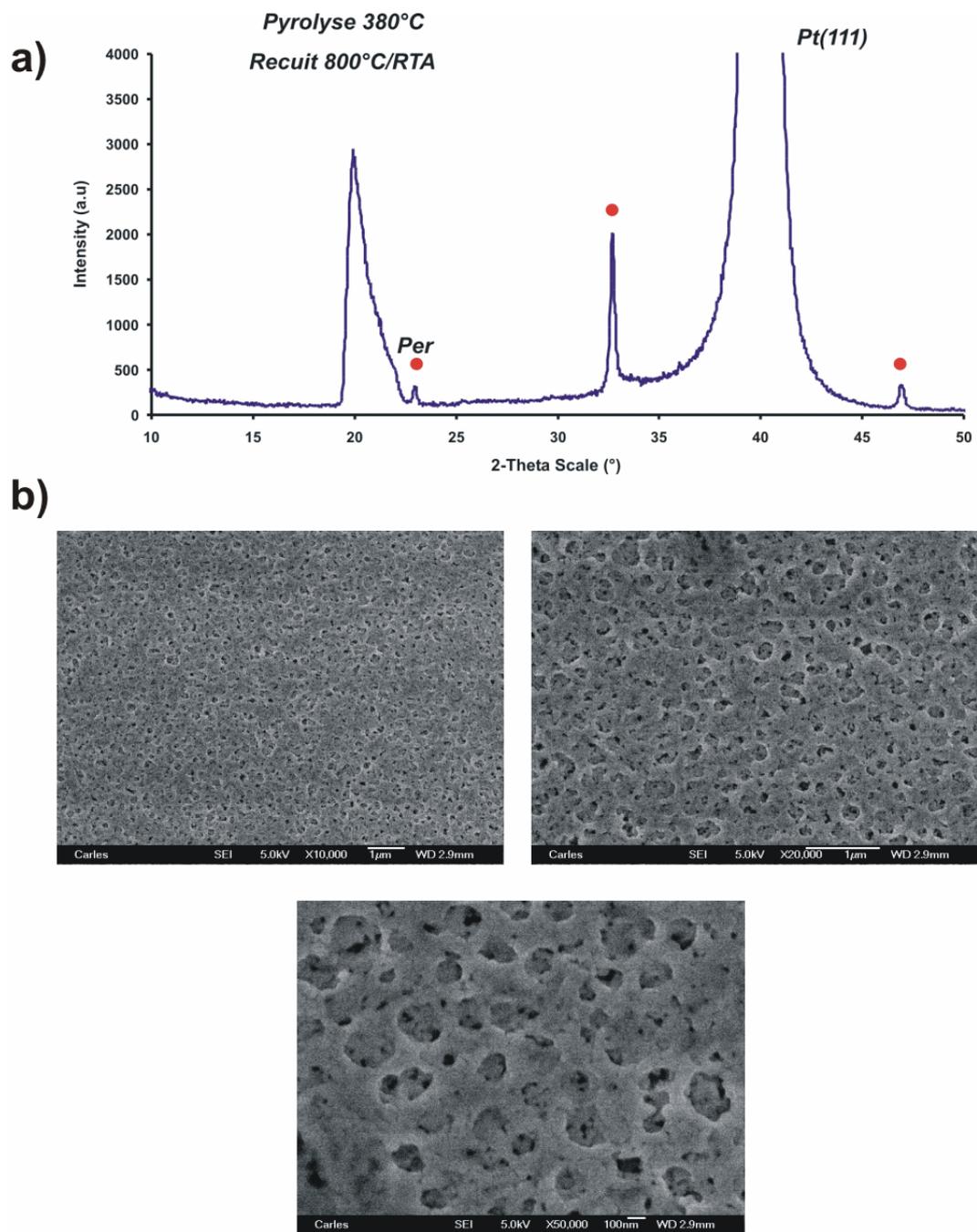


Figure 144 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité à 800°C/RTA : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.

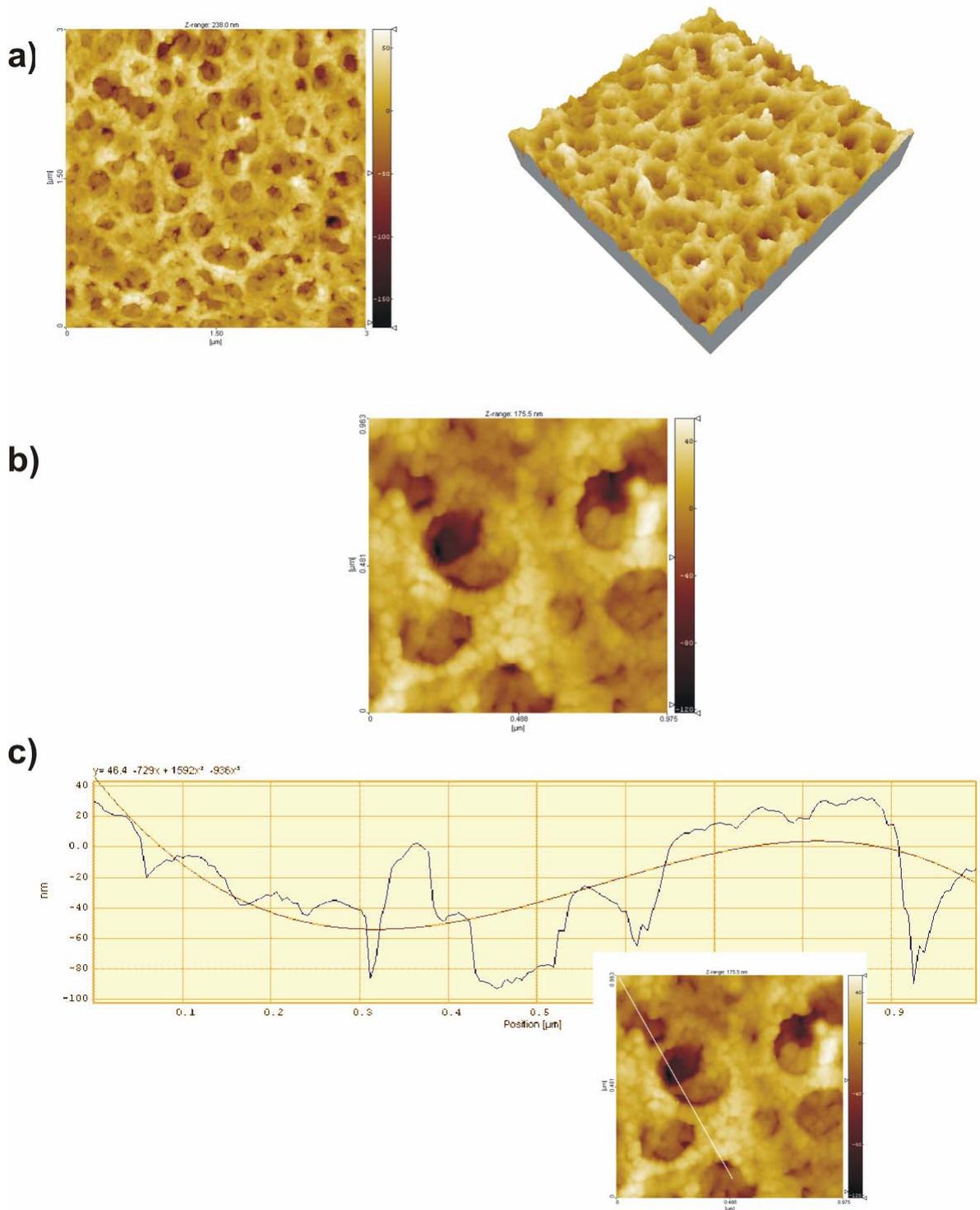


Figure 145 : Etude AFM du film présenté à la Figure 144 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

L'utilisation d'un traitement rapide *RTA* conserve la présence de cratères (Figure 145). On perçoit distinctement sur les micrographies la forme des cristallites

ayant utilisé la matrice amorphe pour cristalliser. Toutefois le traitement thermique n'a manifestement pas permis une quelconque densification. Suivant les cratères considérés et la probabilité que ces derniers ne se prolongent pas jusqu'à l'électrode, la déflexion mesurée sur les images *AFM* atteint 238 nm soit environ l'épaisseur totale d'un tel film et une rugosité moyenne record de 18,7 nm. Sur certains cratères de surface, il est possible de percevoir la couche sous-jacente et donc la porosité se referme progressivement. Il n'en demeure pas moins que ce genre de films minces ne possède pas la microstructure requise pour afin de réaliser des électrodes supérieures sans établir de court-circuit avec l'électrode de platine qui constitue la partie supérieure du substrat.

Nous avons vu que l'application d'un traitement avec une rampe de chauffage conventionnel était plus efficace du point de vue de la densification. Après pyrolyse (380°C) et recuit (800°C/TC), le film est cristallisé (*Figure 146*) et présente une microstructure caractérisée par un réseau de grains dont la forme géométrique indique la mise en œuvre de mécanismes de coalescence visant à réduire l'énergie interfaciale de l'interface film/atmosphère.

La déflexion mesurée sur les photos *AFM* (*Figure 147*) montre que certaines cavités sont extrêmement profondes (280-320 nm) et atteignent la limite de l'électrode inférieure. La rugosité moyenne (32,6 nm) et la taille de grain moyenne (environ 150-200nm) est plus importante que celle développée par traitement *RTA*. Il est évident que des mécanismes de migrations de la matière se sont produits et ont visé à changer la microstructure en vue de diminuer l'énergie interfaciale de l'édifice. Ces résultats viennent confirmer que l'utilisation de cette solution et surtout d'une séquence de séchage et de pyrolyse à 240°C et 380°C n'est pas judicieuse en vue d'obtenir un film dense, monophasé et de faible rugosité. Faute de temps, il n'a pas été possible d'optimiser les paramètres expérimentaux.

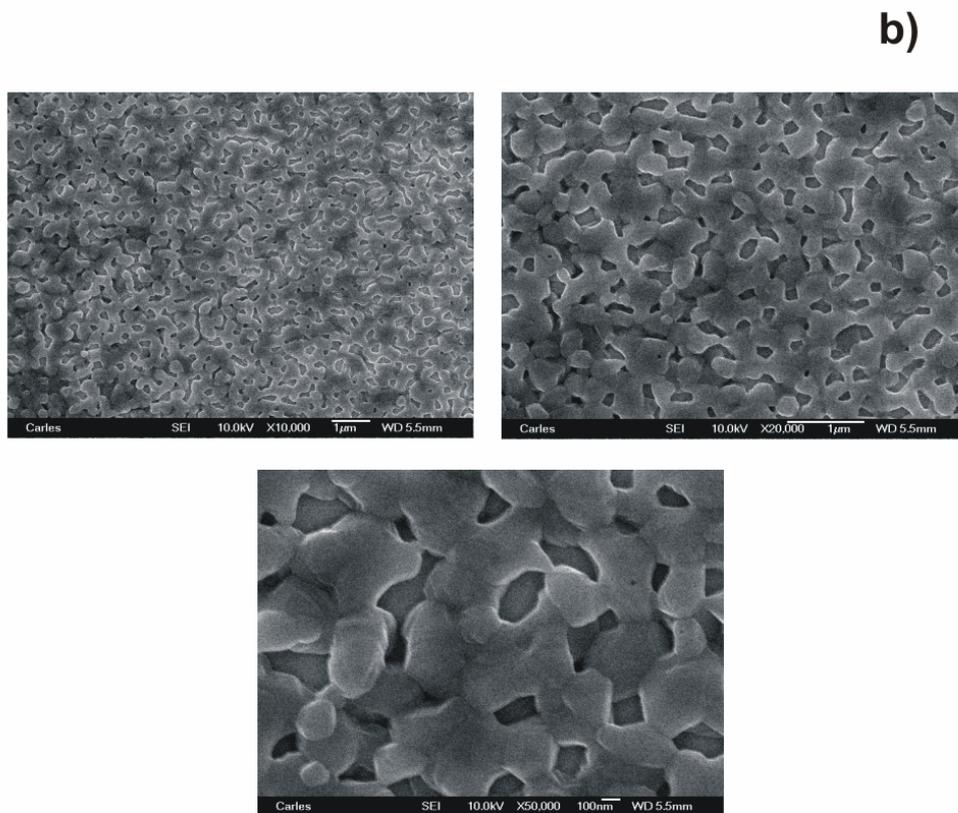
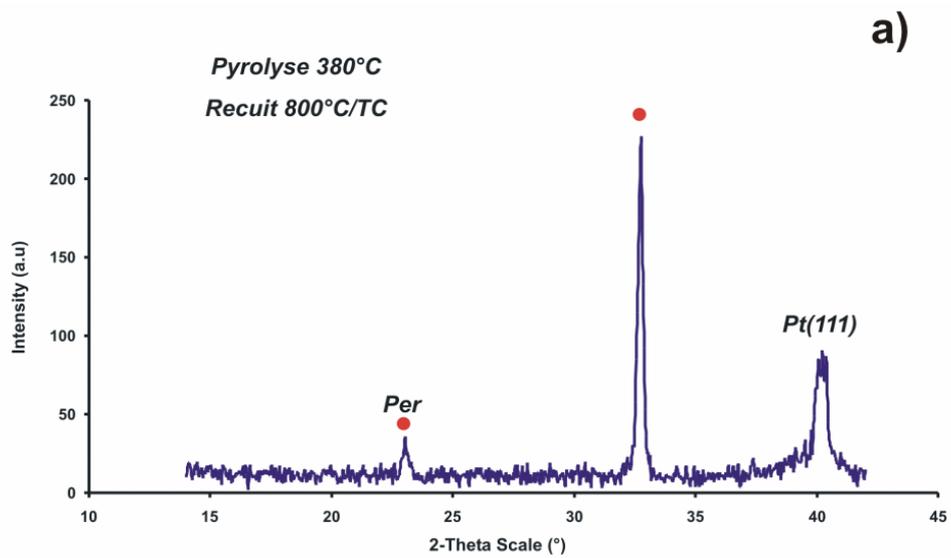


Figure 146 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité à 800°C/TC : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.

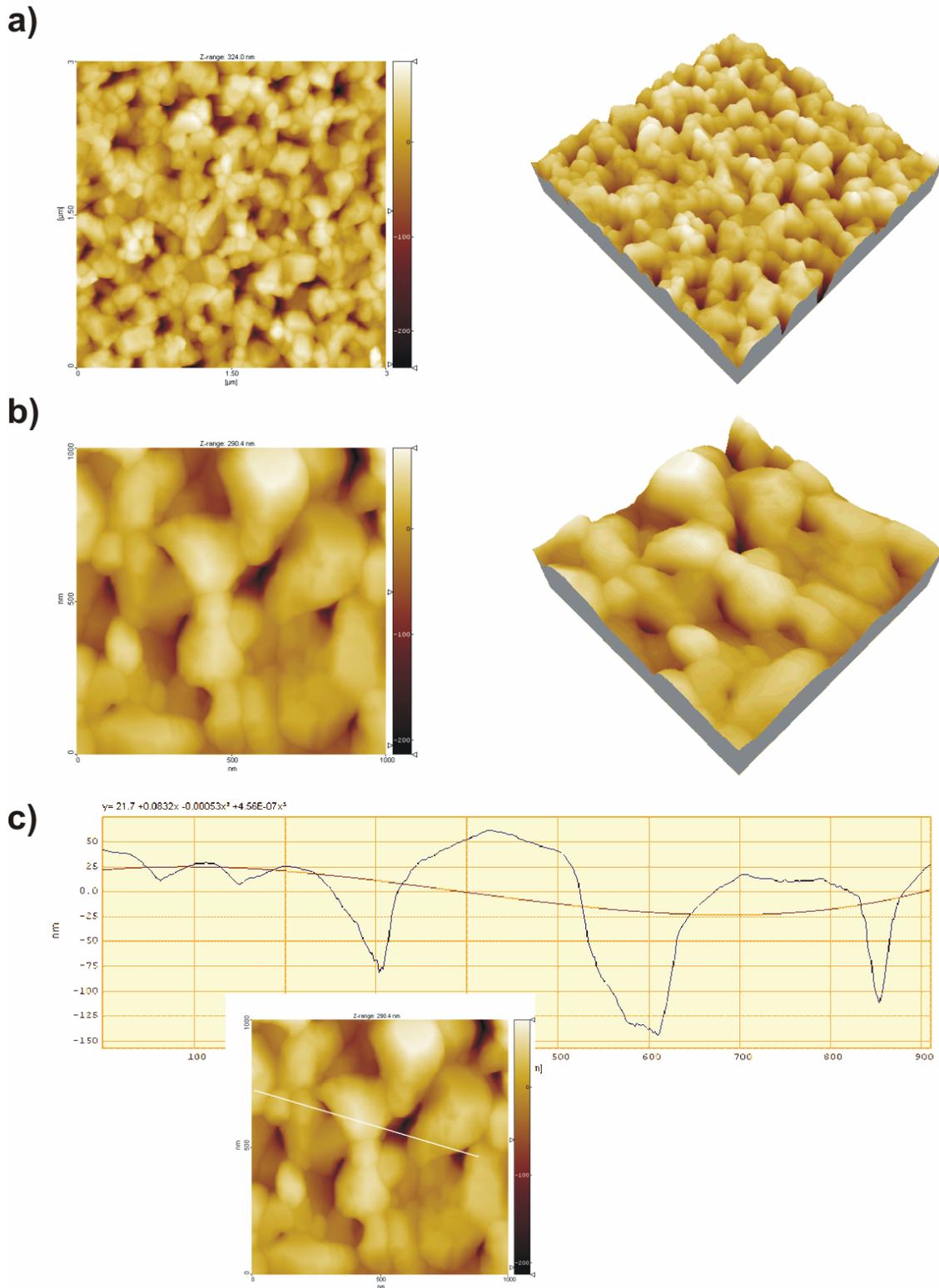
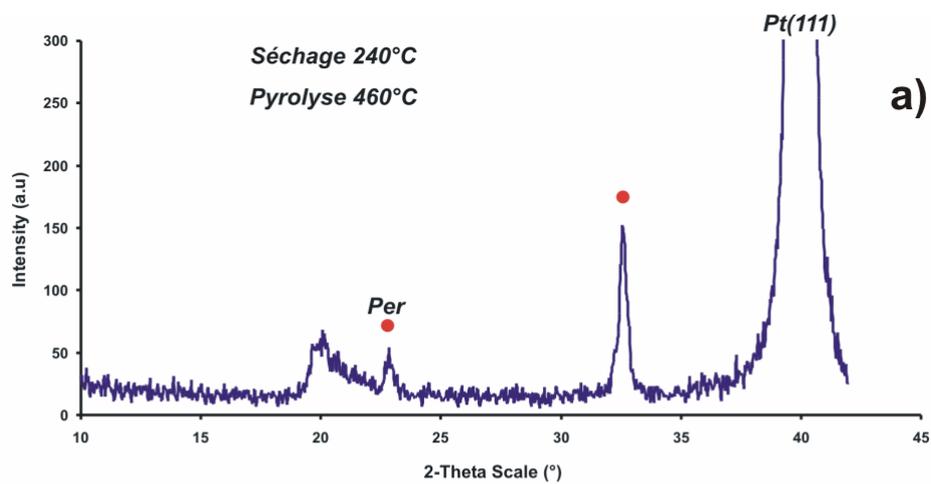


Figure 147 : Etude AFM du film présenté à la Figure 146 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.



b)

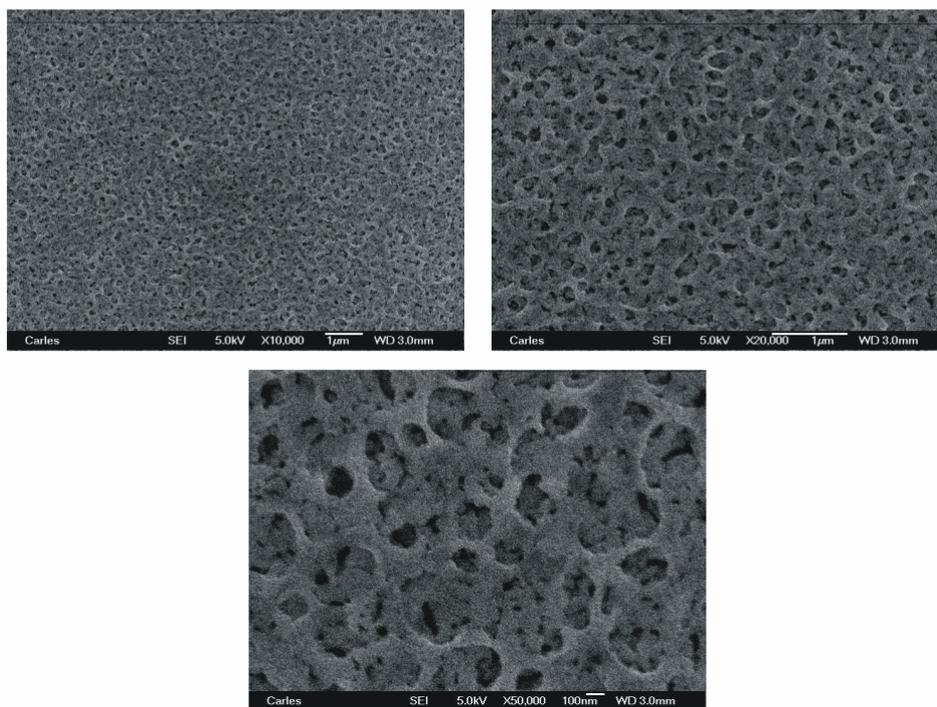


Figure 148 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité couche par couche à 460°C : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.

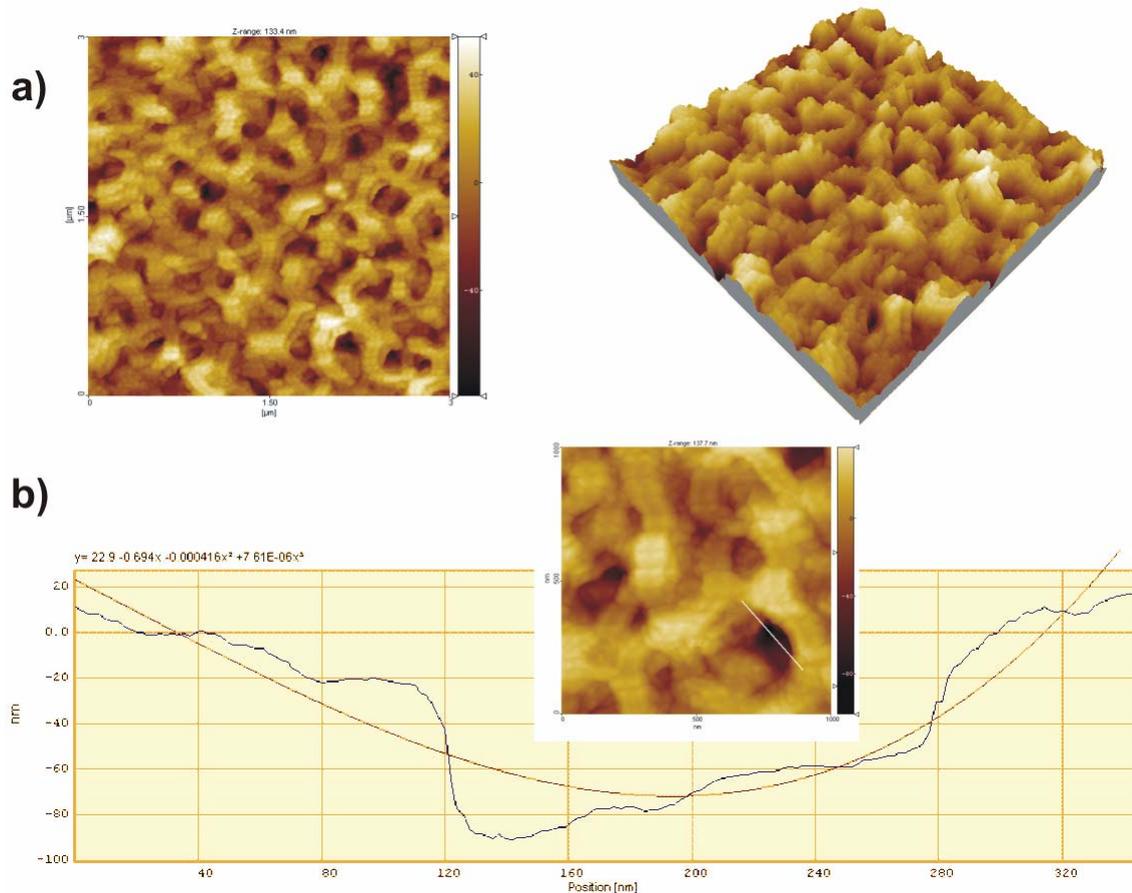


Figure 149 : Etude AFM du film présenté à la Figure 148 : (a) Acquisition (3000x3000) nm² et vue 3D, (b) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.

Un dernier point concerne l'obtention de films cristallisés à basse température. Comme dans le cas des synthèses évoquées plus haut une température de pyrolyse de 460°C permet d'obtenir un film de *NBT* bien cristallisé sans traitement thermique ultérieur (Figure 148). La microstructure est typiquement la même que celle développée dans le film traité à 800°C par traitement rapide *RTA*. La présence de cratères et de grains relativement fins mesurant entre 40 nm et 80 nm entraîne une rugosité moyenne importante de l'ordre de 15,7 nm (Figure 149).

Il ressort de cette étude sur la modification des solvants que chaque procédé possède des étapes clés qui ne sont pas nécessairement les mêmes. L'utilisation du 2-butoxyéthanol n'est pas impossible mais nécessite d'adapter l'étape de séchage afin que d'obtenir une microstructure adéquate.

5.3 Conclusion

Les microstructures présentées dans cette dernière section permettent de confirmer qu'une modification du procédé de synthèse n°2 (qu'il s'agisse du choix du précurseur, du solvant, des étapes de synthèse de solution, ...) entraîne des bouleversements importants sur les différentes étapes qui président à la fabrication d'un film mince par voie chimique. De nombreux précurseurs métalliques peuvent être utilisés mais nous n'avons mené les investigations que pour un nombre réduit seulement. Il conviendrait de réunir des résultats de *RMN* du proton, *RMN* du carbone, de *FTIR* et d'*EXAFS* afin de repérer les modifications structurales des espèces polymérisées qui gouvernent ou pas à la formation de carbonates de sodium, la présence de porosité, d'une certaine homogénéité.... La modification du solvant utilisé permet d'illustrer le rôle important de l'étape de séchage comme précédemment le rôle de la température de pyrolyse s'était montré prépondérant pour la cristallisation des films de *NBT*.

6 Conclusion de la partie III

Le préambule de cette partie dédiée aux xérogels et aux films de *NBT* se proposait de montrer le caractère non trivial des procédés chimiques de dépôt de certains systèmes oxydes. Déjà, dans les pages du préambule deux problèmes majeurs ont été distingués ; d'une part, un problème de pureté des films et d'autre part, une microstructure incompatible (nanoporosité).

La chimie du procédé sol-gel basée sur la polymérisation inorganique nous a permis d'apporter une solution au premier point et de relier les séquences de cristallisation des xérogels aux propriétés de molécules chimiquement actives (acétylacétone, acide acétique, ...) ainsi qu'à la nature fortement réfractaire de Na_2CO_3 . Les solutions basées sur la réaction d'ester-élimination dans le 2-méthoxyéthanol et un degré de polymérisation supérieur ont permis d'obtenir des films cristallisés pour peu que le substrat ait été convenablement choisi en terme de rugosité, orientation et coefficient de dilatation thermique.

La caractéristique la plus importante du procédé sol-gel exposé dans ces pages est une température de cristallisation relativement basse ($T < 500^{\circ}\text{C}$) qui permet d'obtenir des films de *NBT* suffisamment cristallisés pour exhiber une activité ferroélectrique et piézoélectrique décelée par microscopie à force atomique en mode piézo-réponse.

Une dernière section ayant pour objet de prolonger l'étude des films minces de *NBT* nous a permis d'effectuer un nombre non exhaustif d'expériences visant à provoquer des remaniements de microstructure, de texture ou tout simplement à diminuer la toxicité du procédé et des solvants qu'il est requis d'utiliser. Ces ouvertures scientifiques, parfois encourageantes, viennent montrer la complexité des mécanismes à l'œuvre dans la technologie *CSD* et poser des interrogations nouvelles. Il en découle une nécessité de poursuivre plus en avant les investigations en vue de mieux caractériser et de corrélérer les différentes étapes et les résultats entre eux.

Conclusion

Ce travail a été réalisé dans le cadre général de la poursuite des recherches menées au *SPCTS* sur les matériaux ferroélectriques exempts de plomb. Les composés étudiés ont été choisis en raison des acquis du laboratoire aussi bien sur les phases d'Aurivillius (céramiques, monocristaux, couches minces) que sur *NBT* et ses dérivés (céramiques). Dans les deux cas, les difficultés liées à l'utilisation de la voie chimique en phase liquide ont pu être levées rendant ainsi possible la fabrication des couches minces.

Les phases d'Aurivillius ont été déposées à partir de solutions stables d'isopropoxyde de titane et de 2-éthylhexanoates métalliques dans un mélange d'isopropanol et d'acide 2-éthylhexanoïque. Leur séquence de cristallisation propre impliquent l'application de températures de recuit élevées (~800°C) où les divers mécanismes, essentiellement de diffusion, sont particulièrement actifs.

Compte tenu de l'anisotropie de la maille cristalline, l'utilisation d'un excès de *Bi* conduit à isoler trois types de microstructures selon la rampe de chauffe et/ou l'utilisation d'une couche de nucléation. Un modèle se propose de justifier ces tendances microstructurales en termes de nucléation spécifique, de teneur en bismuth ou de séquence de cristallisation. Toutefois, ce modèle n'intègre pas la présence de défauts microstructuraux mis en évidence par microscopie électronique en transmission.

Dans le cas de *NBT*, les solutions « précurseur » ont été obtenues par dissolution réactive d'acétates métalliques dans un mélange de butoxyde de titane et de 2-méthoxyéthanol.

Le résultat le plus remarquable est l'obtention de couches minces cristallisées de structure pérovskite à une température inférieure à 500°C. Cette possibilité résulte non seulement de l'efficacité du procédé sol-gel basé sur la polymérisation inorganique mais aussi de la singulière réactivité du 2-méthoxyéthanol. Malgré cette

basse température de traitement, les couches présentent un état de cristallisation suffisant pour exhiber une activité ferroélectrique et piézoélectrique.

Pour envisager une extension naturelle de ce travail sur *NBT*, des modifications concernant à la fois les précurseurs métalliques et les solvants ont été abordées mais n'ont pu être totalement exploitées. Les premiers résultats montrent que de nouvelles voies pourraient être envisagées dans le futur concernant la préparation de poudres nanométriques et de couches minces à morphologie contrôlée.

Annexe 1 : Distillation et azéotrope

Un agitateur magnétique chauffant permet de chauffer le ballon réactionnel et de maintenir une agitation au sein de la solution préservant ainsi l'homogénéité de température et de composition et évitant la pyrolyse des espèces sur le bord du ballon en contact avec les éléments chauffants du chauffe-ballon (*Figure 150*).



Figure 150 : Photographie de l'appareillage ayant servi à la préparation des solutions par chauffage, reflux et distillation.

La température de la solution est régulée à l'aide d'un thermocouple introduit dans le milieu réactionnel au moyen d'un tube de verre enfoncé dans l'un des cols du ballon. Un second col équipé d'un robinet étanche permet d'évacuer l'air contenu dans le ballon en y appliquant une entrée d'azote sec. Un bras coudé en verre introduit dans le col le plus large permet d'entretenir un reflux court d'au moins deux heures et un réfrigérant incliné à circulation d'eau permet de condenser les vapeurs de solvants et de produits de réaction que l'on récupère dans une fiole en fin de montage. Ce distillat peut être analysé chimiquement afin de connaître les différents produits qui le composent. Le montage est protégé de l'atmosphère extérieure au moyen de flacons laveurs en série.

La distillation se décompose en plusieurs étapes comprenant premièrement l'évaporation partielle d'un liquide, le transport et la condensation de ces vapeurs. La distillation est très souvent utilisée pour séparer ou purifier des mélanges de liquides. L'efficacité d'une distillation dépend

essentiellement du volume du montage de distillation, du volume de l'échantillon et des propriétés physiques des liquides. Dans notre cas, le système (eau, acide acétique et/ou 2-méthoxyéthanol) est susceptible de produire des mélanges azéotropes qui modifient drastiquement le diagramme de phase classique du mélange de deux liquides (*Figure 151*).

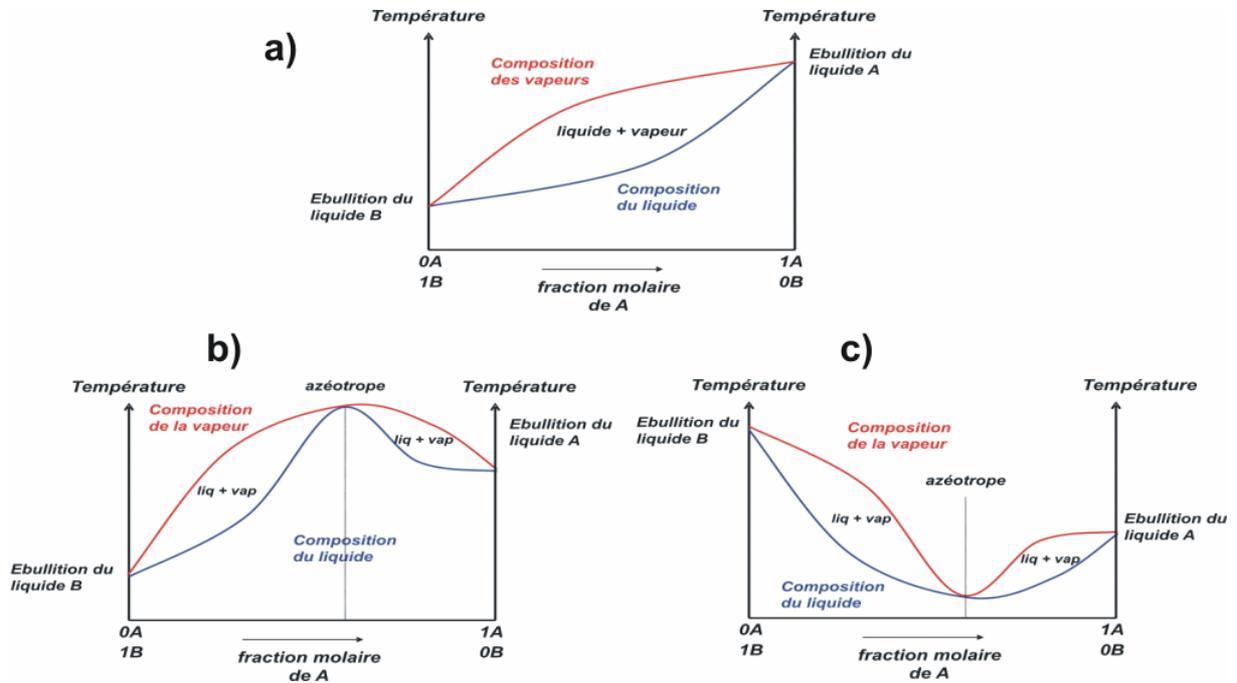
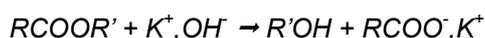


Figure 151 : Allures théoriques (a) diagramme de phase idéal d'un mélange liquide idéal (loi de Raoult), (b) diagramme de phase idéal d'un mélange azéotrope positif, (c) diagramme de phase idéal d'un mélange azéotrope négatif.

Annexe 2 : Dosage des esters et saponification

Si on chauffe un ester en présence d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, il se produit une réaction totale appelée saponification dont l'équation-bilan s'écrit :



Mécanisme réactionnel :

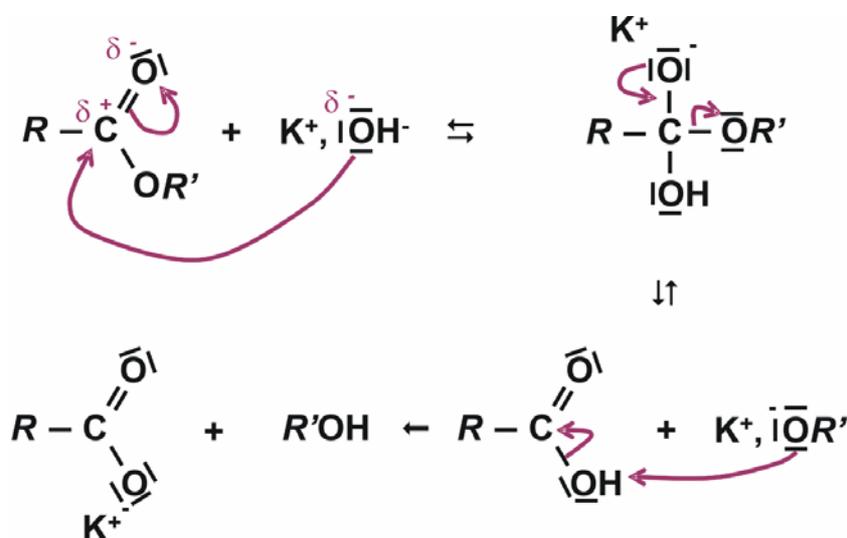


Figure 152 : Mécanisme de saponification d'un ester par une base forte.

Protocole :

Dans une flasque contenant le distillat ($V = 60$ mL), est ajouté un excès de base forte soit 80 mL d'hydroxyde de potassium molaire ($\Delta[OH^-] = 0,0002 \text{ mol.L}^{-1}$). Le mélange est chauffé à reflux pendant 1h30 puis parallèlement dosé au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique molaire ($\Delta[H^+] = 0,0002 \text{ mol.L}^{-1}$) par colorimétrie (*indicateur coloré : phénolphaléine*) et pHmétrie ($pH=f(V_{\text{versé}})$). Le dosage d'une base forte par un acide fort permet d'atteindre une précision sur le volume équivalent de 0,15 mL.

Une expérience témoin est réalisée en saponifiant 1 mL de benzoate de méthyle de pureté 99% en présence d'un excès d'hydroxyde de potassium molaire et de 60 mL de 2-méthoxyéthanol afin de vérifier qu'il n'y ait pas de réactions parasites entre le solvant, l'ester et la base forte.

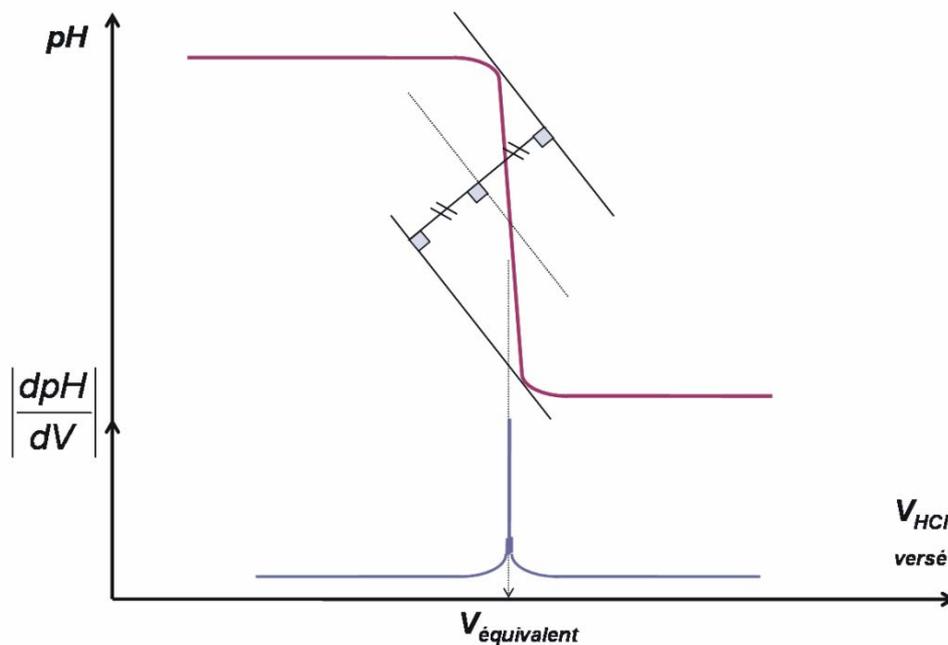
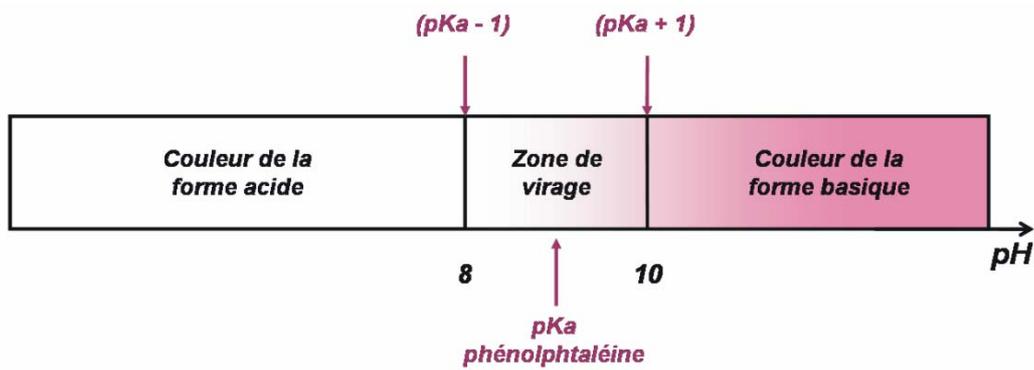


Figure 153 : Zone de virage de l'indicateur colorée et technique de dosage par pH-métrie.

Résultats :

Le protocole, présenté ici, permet de réaliser la saponification de tous type d'ester ayant pu se former dans la solution au cours de sa synthèse.

Dans l'hypothèse que l'alcoxyde de titane modifié par le 2-méthoxyéthanol, par substitution nucléophile, se comporte au cours de la polymérisation inorganique comme l'alcoxyde initial non modifié, quatre ligands butoxydes peuvent réagir par ester-élimination avec 2 groupements acétates et donné au maximum deux molécules d'ester soit dans le cas présent $79,5 \cdot 10^{-3}$ moles d'ester.

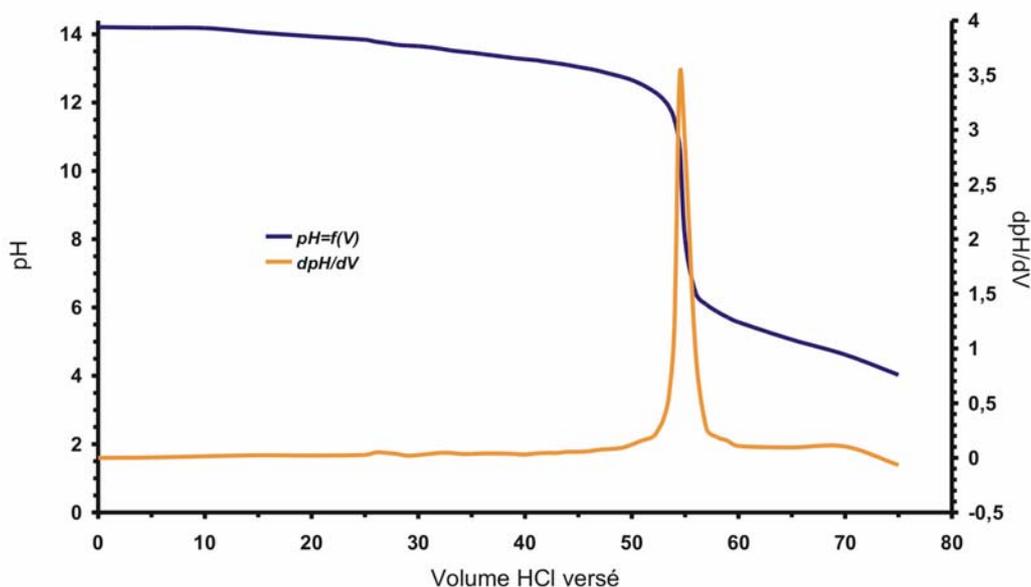


Figure 154 : Exemple de courbes de dosage du distillat d'une synthèse à base de 2-méthoxyéthanol correspondant au protocole de la voie de synthèse n°2.

Type de synthèse	solvant	Quantité d'ester saponifié	Fraction d'acétates éliminés
Témoin (benzoate de méthyle)	2-méthoxyéthanol	$7,8 \cdot 10^{-3}$ moles	7,80/7,89=98,8%
Voie n°2 (124°C)	2-méthoxyéthanol	$27,1 \cdot 10^{-3}$ moles	0,0271/0,0828=32,7%
Voie n°2 (124°C)	2-méthoxyéthanol	$27,8 \cdot 10^{-3}$ moles	0,0278/0,0828=33,6%
Voie n°2 (173°C)	2-butoxyéthanol	$41,5 \cdot 10^{-3}$ moles	0,0415/0,0828=50,2%
Voie n°2 hybride (124°C)	2-méthoxyéthanol	$18,9 \cdot 10^{-3}$ moles	0,0189/0,0828=22,8%
Voie n°2 hybride (124°C)	2-butoxyéthanol	$14,4 \cdot 10^{-3}$ moles	0,0119/0,0828=17,4%

Calcul d'erreur sur le dosage en retour :

Au cours de la saponification, l'ester réagit mole à mole avec l'hydroxyde de potassium on a donc :

$$n_{\text{ester}} = n_{\text{OH ayant réagit}} \text{ et } \Delta n_{\text{ester}} = \Delta n_{\text{OH ayant réagit}}$$

Par ailleurs, Nous dosons en retour la quantité d'ions OH⁻ en excès dans la solution saponifiée soit :

$$n_{OH \text{ réagit}} = n_{OH \text{ total}} - n_{OH \text{ excès}} \text{ et } \Delta n_{OH \text{ ayant réagit}} = \Delta n_{OH \text{ total}} + \Delta n_{OH \text{ excès}}$$

Pour un volume équivalent $V_{eq} = 27,10 \pm 0,15$ mL, nous avons $n_{OH \text{ excès}} = n_{H^+ \text{ équivalent}}$ et donc une erreur de la forme $\Delta n_{OH \text{ excès}} = \Delta n_{H^+ \text{ équivalent}} = n_{HCl \text{ équivalent}} \cdot (\Delta[H^+]/[H^+] + \Delta V_{eq}/V_{eq}) = 1,55 \cdot 10^{-4}$ moles soit $\Delta n_{OH \text{ excès}} = 2,00 \cdot 10^{-4}$ moles.

Nous avons ensuite $\Delta n_{OH \text{ total}} = 0,96 \cdot 10^{-4}$ moles soit $\Delta n_{OH \text{ total}} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ moles et enfin $\Delta n_{OH \text{ ayant réagit}} = \Delta n_{OH \text{ total}} + \Delta n_{OH \text{ excès}} = 1,00 \cdot 10^{-4} + 2,00 \cdot 10^{-4}$ soit $\Delta n_{OH \text{ ayant réagit}} = 3,00 \cdot 10^{-4}$ moles.

La détermination de la quantité d'ester saponifié est donc dans le cas présent $n_{ester} = 33,15 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$ moles avec une erreur relative de 0,90% (~1%).

L'interprétation de ces résultats permet de dire que sous les conditions expérimentales de la synthèse classique (voie n°2 à base de 2-méthoxyéthanol), près d'un tiers des groupements acétates ont été éliminés. Une analyse des fragments moléculaires s'impose afin d'avoir une idée plus complète du degré de polymérisation des précurseurs de NBT en solution mais faute de temps, ces analyses n'ont pas pu être mises en œuvre.

Dans le cas de la synthèse à base de 2-butoxyéthanol et d'une température de reflux ($T \sim 173^\circ\text{C}$) supérieure à celle utilisée pour les solutions à base de 2-méthoxyéthanol, nous obtenons un meilleur rendement qui traduit l'élimination d'un peu plus de la moitié des groupements acétates initialement présents. Nous constatons ici la dépendance en température de la polymérisation inorganique et, parallèlement, l'effet de la diminution du pouvoir chélatant du solvant qui permettrait à l'alcoxyde de titane de réagir plus efficacement avec les acétates métalliques. En effet, les liaisons chélatantes formées par le 2-butoxyéthanol sur l'alcoxyde de titane sont plus faibles que celles du 2-méthoxyéthanol du fait des effets inductifs le long de la chaîne alkyle $-C_4H_9$. Cet effet est néanmoins en partie nuancé par l'encombrement stérique plus important du 2-butoxyéthanol.

La synthèse dite de la voie n°2 « hybride » où la dissolution est réalisée à 124°C et la distillation sous vide à moins de 70°C ne permet d'obtenir qu'un faible rendement d'élimination de groupements acétates de 17,5% dans le cas du 2-butoxyéthanol et de 24,4% dans le cas du 2-méthoxyéthanol.

Annexe 3 : Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a été développée par Binnig *et al.* en 1986. Son principe (Figure 155) repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de très faible rayon de courbure (5 à 20 nm) et les atomes de la surface d'un substrat (forces d'origine quantique, de capillarité, de déformation élastique, d'adhésion, de Van der Waals, d'origine électromagnétique, ...) [207].

La partie la plus importante d'un microscope à force atomique réside dans la sonde en forme de pointe acérée montée sur un bras levier (cantilever). Les forces d'interaction agissant sur la pointe lorsque cette dernière approche de la surface de l'échantillon causent une déflexion de la pointe. La déformation est mesurée optiquement (interféromètre laser équipé d'un détecteur de position du type photodiode « quatre cadrans ») et la position verticale de la pointe est régulée électriquement.

En gardant la déflexion constante tandis que la pointe parcourt la surface de l'échantillon, il est possible d'obtenir une image topographique en 3D. Le balayage de l'échantillon est réalisé à l'aide de transducteurs piézoélectriques offrant une précision à l'échelle atomique.

Le mode contact est basé sur un contact mécanique (friction) et des interactions interatomiques répulsives à courte distance. La résolution atteinte est de l'ordre de l'angström mais une pression excessive au cours de l'acquisition peut sévèrement endommager la surface de l'échantillon.

Dans le mode « non-contact », la pointe est typiquement située entre 10 et 100 nm de la surface de l'échantillon. Cette dernière est donc particulièrement sensible aux forces d'attraction à longue distance (forces Van Der Waals, forces électrostatiques et magnétiques, ...).

Un mode hybride appelé « contact intermittent » permet l'obtention d'images topographiques. Ce mode est basé sur la mise en oscillations du cantilever à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (quelques centaines de kHz) à l'aide d'un bimorphe piézoélectrique. L'amplitude des oscillations est maintenue constante et lorsqu'une interaction due à la surface de l'échantillon agit sur la pointe, on observe une modification de la fréquence et de l'amplitude d'oscillation du levier. Afin de rétablir la consigne sur l'amplitude des oscillations, il convient d'éloigner ou d'approcher la pointe, ce qui permet donc d'obtenir un suivi électrique de la topographie du film. La pointe n'est que périodiquement au contact de la surface de l'échantillon ce qui réduit grandement la friction source de vieillissement de la pointe. On dit généralement que ce mode opère en détection d'amplitude. La résolution de ce mode dépend essentiellement de la distance entre la pointe et l'échantillon, de la géométrie de la pointe et du type d'interactions analysées.

Les images topographiques de la surface de certains films minces ont été obtenues en mode « contact intermittent », puis deux zones de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ et $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ont été choisies pour le balayage. Ces images viennent compléter les observations au *MEB* déjà réalisées et donner des informations topographiques plus nuancées.

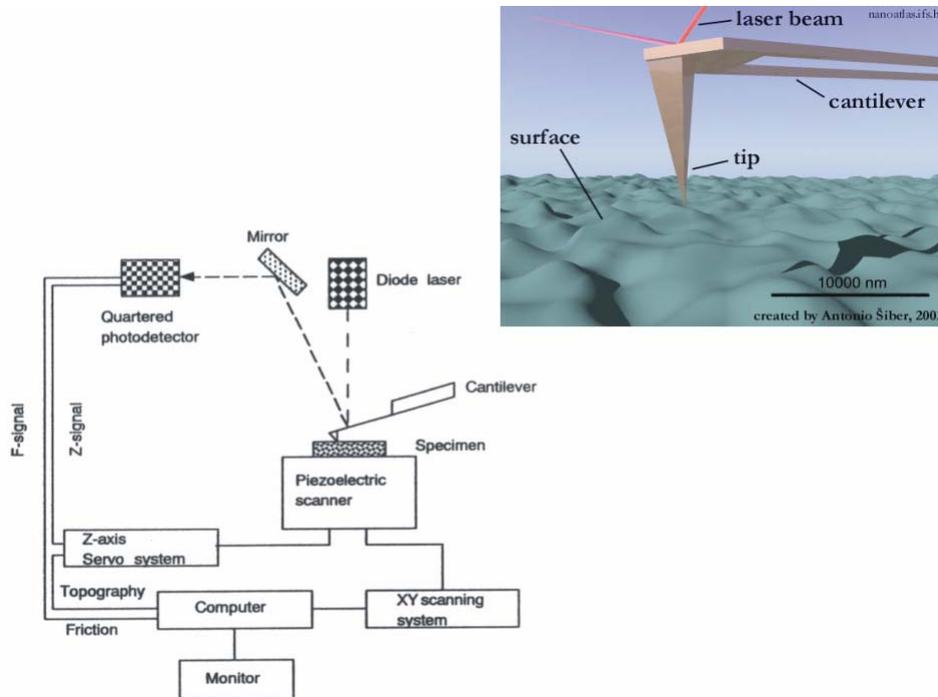


Figure 155 : Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM et dessin représentant la sonde du microscope sur la surface (d'après Antonio Šiber, 2003).

Annexe 4 : AFM en mode piézo-réponse

Outre l'obtention en mode contact ou non-contact d'une information topographique de nos échantillons, la possibilité d'appliquer un champ électrique entre la pointe du microscope et l'électrode conductrice sur laquelle est déposée le film est une remarquable opportunité dans l'expertise de la polarisation des matériaux ferroélectriques. Cette méthode d'imagerie (*piezoresponse force microscope - PFM*) exploite le comportement piézoélectrique des matériaux ferroélectriques ainsi que la présence de charges de surface qui apparaissent systématiquement lorsqu'un matériau se polarise.

La première utilisation du mode *PFM* pour imager les domaines ferroélectriques est due à Franke *et al.* [208] mais l'auteur le plus novateur et le plus prolifique dans le domaine de la détection et du contrôle des domaines ferroélectriques sur différents matériaux (*PZT, SBT...*) sera par la suite Gruverman [209].

La détection de la composante verticale de la polarisation en mode *PFM* est basée sur l'effet piézoélectrique inverse (*Figure 157(a)*), c'est-à-dire sur le couplage entre les propriétés électriques et mécaniques du matériaux qui permet à ce dernier de voir ses dimensions se modifier (contraction ou extension) en réponse à une tension appliquée à ses bornes. Le microscope est utilisé en mode contact *AFM* et l'application de la tension alternative va entraîner la vibration du matériau piézoélectrique à la même fréquence. Le signal détecté par la photodiode va contenir une contribution périodique résultant de la vibration piézoélectrique mais de faible amplitude si bien qu'elle ne vient pas perturber le signal topographique. Le signal comportant l'information dit « *piezoresponse* » est donc mesuré en même temps que l'information topographique.

Un montage électrique de détection synchrone « lock in » permet d'accéder à la valeur de l'amplitude efficace de la vibration d'origine piézoélectrique ainsi qu'à la phase de cette vibration par rapport à la référence que constitue le générateur de tension alternative $V(t)$. La détection des domaines ferroélectriques (*Figure 157(b)*) provient du fait que les deux types de domaines vibrent en opposition de phase l'un par rapport à l'autre. La détermination de l'orientation absolue de la polarisation, ou plus exactement de la projection de la polarisation sur un axe perpendiculaire au plan de la surface peut donc être déterminée à partir de la phase du signal. Le coefficient piézoélectrique d_{33} est alors sans ambiguïté caractérisé (sens et amplitude).

Un certain nombre de cas peuvent rendre compte d'un contraste nul ou « gris » dans les images de *PFM* en mode de détection verticale :

- la composante de polarisation du grain sur lequel on applique le champ électrique peut être contenue dans le plan du film et donc n'entraîner aucune vibration piézoélectrique dans la direction perpendiculaire à la surface,

- le grain peut être paraélectrique : c'est notamment le cas de phases de structure pyrochlore comme les titanates de bismuth $Bi_2Ti_2O_7$ ou $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$,
- le film mince peut-être constitué de plusieurs grains empilés les uns sur les autres, et d'orientation différente. La réponse de l'un des grains est ainsi potentiellement compensée par la réponse opposée d'un autre grain. Si le nombre de grains est suffisamment important et leur orientation aléatoire, la réponse résultante est susceptible d'être nulle.

L'expertise de la réponse piézoélectrique perpendiculairement au plan est capable de fournir des informations sur la valeur du coefficient d_{33} . Selon Hanargea, le coefficient d_{33} peut être tiré de la mesure de l'amplitude de vibration si le film mince est parfaitement adhérent à l'électrode interne et que le champ électrique est uniforme dans la région sous la pointe [210].

Il est, par ailleurs, possible d'effectuer une rampe de tension et d'obtenir la réponse piézoélectrique de la surface en fonction de la rampe. On réalise ainsi des cycles d'hystérésis locaux qui permettent de réaliser rapidement un diagnostic sur l'état de la polarisation sous la pointe du microscope.

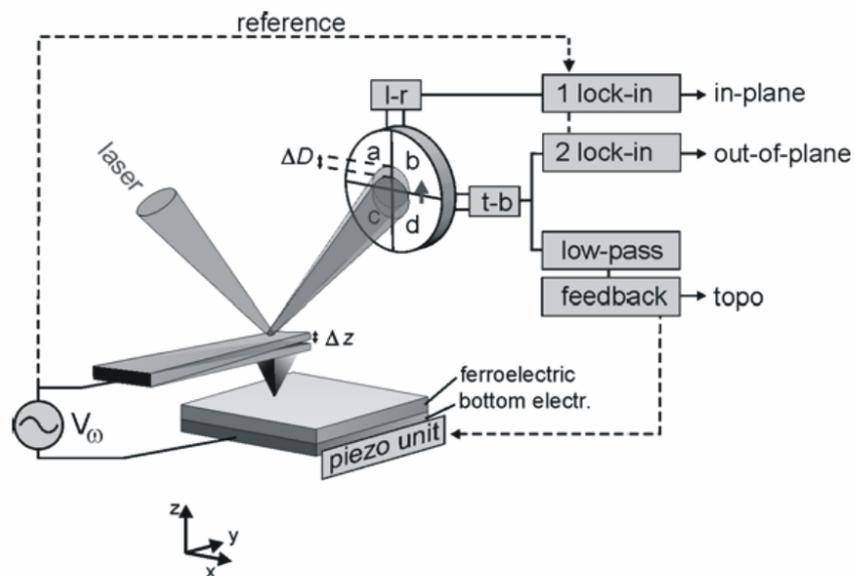


Figure 156 : Schéma de principe du microscope à force atomique dans son mode « piezo-réponse ».

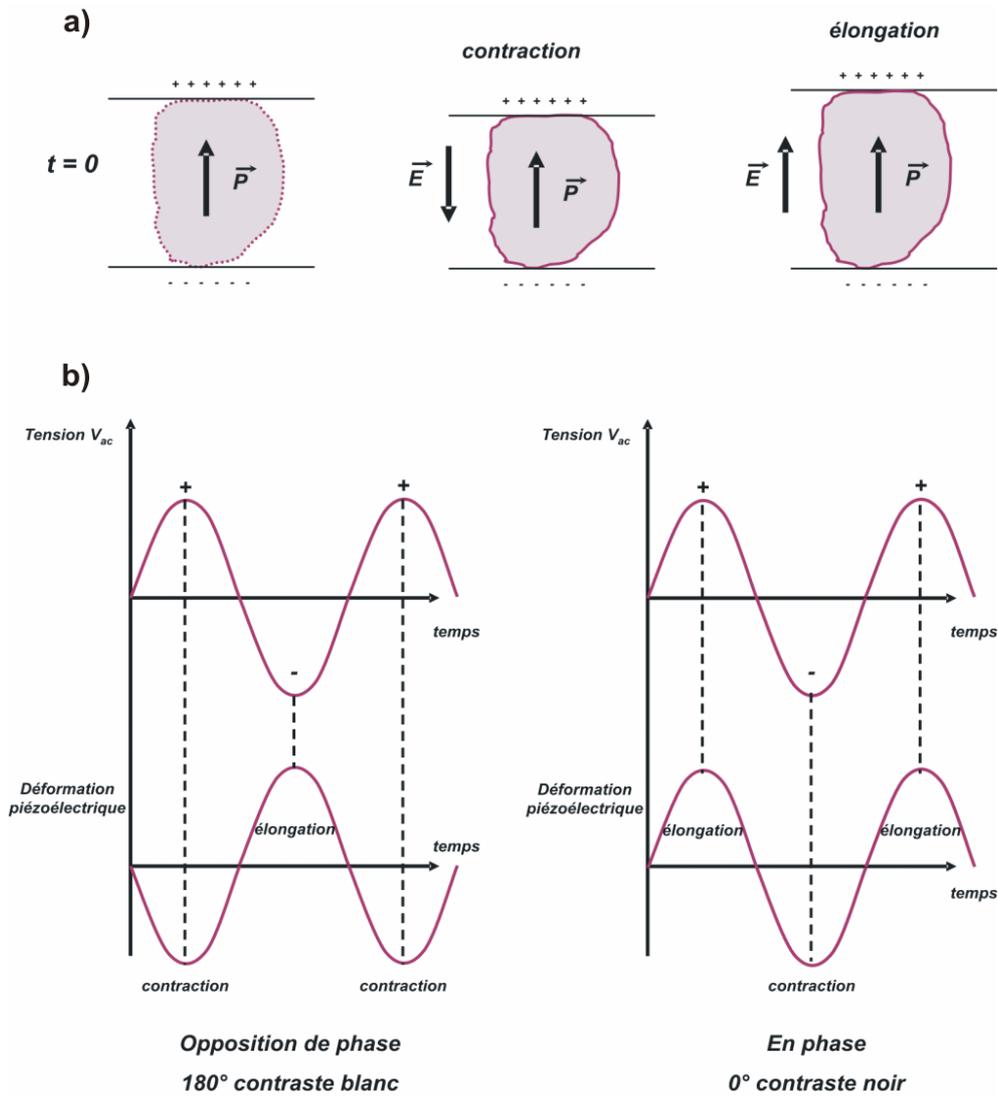


Figure 157 : Principe de détection des domaines anti-parallèles : les domaines de polarisation inversée vibrent en opposition de phase les uns par rapport aux autres. La référence permet de connaître l'orientation de la polarisation (vers l'électrode interne : contraste noir, vers l'électrode supérieure : contraste blanc). (a) Déformation de la matière sous champ électrique, (b) Contraste de phase.

Table des illustrations

Figure 1 : Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques.	20
Figure 2 : Transition ferro-para et $P=f(T)$. (a) 1 ^{er} ordre (ex : BaTiO ₃), (b) 2 nd ordre.	22
Figure 3 : Anomalie diélectrique à la transition ferro-para.	23
Figure 4 : Cycle d'hysteresis théorique d'un matériau ferroélectrique pour une température $T < T_C$	24
Figure 5 : Exemple de film mince de SrTiO ₃ intégré (R. Waser, T. Schneller, S. Hoffmann, P. Ehrhart, Integr. Ferroelectr. 36, 3, (2001)).	29
Figure 6 : Maille élémentaire de la structure perovskite composé d'octaèdres BO ₆ délimitant une cavité cuboctaédrique occupée par le cation A.	30
Figure 7 : Diagramme de phases PbZrO ₃ -PbTiO ₃ en fonction de la teneur en lanthane.	33
Figure 8 : Transitions de phase de NBT en fonction de la température (°C).	36
Figure 9 : Représentations en 3D des structures affiné à température ambiante des phases SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ (SBT), Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (BTO) et respectivement BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ (BBT15).	39
Figure 10 : Dépendance de la permittivité en fonction de l'épaisseur de film déposé d'après C.B. Parker, J-P. Maria et A.I. Kingon, "Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO ₃ thin films", Appl. Phys. Lett. 81 (2), p. 340-342, 2002.	41
Figure 11 : Etapes conventionnelles du procédé de dépôt chimique en phase liquide.	46
Figure 12 : Exemples de structures obtenues par la voie sol-gel couplée avec : (1) EBDW pour produire des cellules de PZT de 100 nm de taille latérale, (2) L'utilisation d'un moule macroporeux en silicium (2b).	49
Figure 13 : Exemple de structure oligomère dans le cas d'un alcoxyde de titane d'après Babonneau et al. [111].	53
Figure 14 : Représentation schématique des deux formes céto-énoliques de l'acétylacétone.	57
Figure 15 : Photographie d'une centrifugeuse communément appelée spincoater équipée d'un substrat sur lequel on déverse la solution à centrifuger.	59
Figure 16 : Etapes du procédé de dépôt par centrifugation selon Bornside et al.	60
Figure 17 : Dépendances des paramètres expérimentaux liés au procédé de centrifugation [3].	61
Figure 18 : Diagramme idéal de l'évolution de l'énergie libre pour un film amorphe et le même film cristallisé.	68
Figure 19 : Représentation d'un nucleus à la surface du substrat et fonction $f(\theta)$ caractérisant le contact entre le film et le substrat.	69
Figure 20 : Organigramme de synthèse des solution de BBT15 et respectivement SBT15.	76
Figure 21 : Schéma d'une cellule de four ATD et récapitulatifs des phénomènes énergétiques analysables.	77
Figure 22 : Analyses thermiques (10°C.min ⁻¹ /air) ATD et TG d'un xérogel de SBT15 séché 12h à 230°C.	79
Figure 23 : Analyses thermiques (10°C.min ⁻¹ /air) ATD et TG d'un xérogel de BBT15 séché 100h à 230°C puis 1h à 400°C.	80
Figure 24 : Thermodiffraction in situ d'un xérogel de SBT15 séché 12 heures à 230°C.	82
Figure 25 : Thermodiffraction in situ d'un xérogel de BBT15 séché 12 heures à 230°C.	83
Figure 26 : Xérogels traités sous air à 800°C pendant 3 heures. (a) sol stoechiométrique de SBT15, (b) sol stoechiométrique de BBT15, (c) sol de BBT15 contenant 15% d'excès de bismuth.	88
Figure 27 : Photographie d'un diffractomètre Bragg-Brentano de géométrie symétrique.	90
Figure 28 : Diagrammes de diffractions de rayons X de référence d'un substrat d'alumine et d'un film mince de SBT15 composé de 10 couches et traité 3h à 800°C.	91

Figure 29 : Evolution du diagramme de diffraction de rayons X et de la largeur à mi-hauteur du pic (119) d'un film de SBT15 traité à 600°C, 700°C et 800°C.	92
Figure 30 : Evolution du diagramme de diffraction d'un film de SBT15 traité à 800°C en fonction de la durée de traitement thermique.	94
Figure 31 : Evolution du diagramme de diffraction d'un film de SBT15 traité à 800°C en fonction de la rampe de chauffe (5°C.min ⁻¹ /10°C.min ⁻¹ /RTA).	95
Figure 32 : Micrographie MEB d'un film de SBT15 sur alumine composé de 10 couches et traité 3h à 800°C (10°C.min ⁻¹) sous air. (a) x1200, (b) x 4800, (c) x25000, (d) x80000.	97
Figure 33 : Etude des substrats de silicium platiné. (a) diffraction des rayons X, (b) et (c) morphologie et topologie de la surface des substrats de type 2.	99
Figure 34 : Diagrammes de diffraction des rayons X de deux films de SBT15 traités 1h ou 3h à 800°C sous air déposés sur silicium platiné.	100
Figure 35 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X de films de SBT15 déposés sur silicium platiné mais traités à différentes températures avec une rampe de chauffe RTA.	101
Figure 36 : Micrographies MEB de la section transverse d'un film de SBT15 (5 couches sur silicium platiné) traité à 800°C. (a) image en « électrons secondaires », (b) image en contraste chimique.	101
Figure 37 : Modèle de cristallisation d'un film déposé à partir d'un sol SBT15 stoechiométrique en bismuth (traitement TC 10°C.min ⁻¹).	104
Figure 38 : Analyses thermiques (10°C.min ⁻¹) DSC et TG d'un xérogel de BBT15 séché 100h à 230°C et une heure à 400°C.	107
Figure 39 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces traités 30 minutes à 800°C avec une rampe de chauffe RTA. (a) SBT15 (15% d'excès de bismuth), (b) BBT15 (15% d'excès de bismuth).	107
Figure 40 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de BBT15 traité 30 minutes par RTA à 800°C.	109
Figure 41 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de BBT15 traité 30 minutes à 800°C (10°C.min ⁻¹).	110
Figure 42 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de BBT15 traité 30 minutes à 800°C (RTA).	111
Figure 43 : Etude en microscopie électronique (MET) de la vue plane d'un film de BBT15 traité 30 minutes à 800°C (RTA) et déposé sur une couche de nucléation.	111
Figure 44 : Diagrammes de diffraction des rayons X et micrographies MEB correspondantes de trois films de BBT15 issus d'un sol surstoechiométrique en bismuth (15%). (a) 30min/800°C/TC 10°C.min ⁻¹ , (b) 30min/800°C/RTA, (c) 30min/800°C/RTA* avec couche de nucléation.	112
Figure 45 : Etapes des phénomènes supposés être à l'œuvre dans le cas d'un sol stoechiométrique et surstoechiométrique en bismuth dans le cas de films déposés sur platine (10°C.min ⁻¹).	114
Figure 46 : Dessin représentant un grain en forme de plaquette en 3D puis en coupe suivant deux directions.	115
Figure 47 : Evolution de la section apparente des grains anisotrope en fonction de l'angle w que fait la normal à ces grains avec la normale au substrat.	118
Figure 48 : Croissance anisotrope de grains de phases d'Aurivillius et limitation par l'épaisseur d'une couche (~60-70 nm).	118
Figure 49 : Mode de croissance des grains de phases d'Aurivillius sur une couche de nucléation dont la surface supérieure présente une majorité de grains anisotrope parallèle au substrat.	119
Figure 50 : Diagrammes de diffraction des rayons X traduisant l'effet de l'orientation des grains de platine sur l'orientation finale du film mince de BBT15 (RTA*). Les flèches mettent en évidence les réflexions autres que (00 l) notamment dans le cas du film mince déposé sur le substrat 1.	120

Figure 51 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de BBT15 déposé sur monocristal de titanate de strontium (repéré par les flèches). On remarquera le profil fortement Lorentzien des réflexions (00 l) qui traduit une forte densité de fautes d'empilement parallèlement à ces plans denses.	122
Figure 52 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de SBT15 déposé sur monocristal de SrTiO ₃	122
Figure 53 : Diagrammes de diffraction des rayons X et micrographies MEB correspondantes de trois films de SBT15 issus d'un sol surstoéchiométrique en bismuth (15%). (a) 30min/800°C/TC 10°C.min ⁻¹ , (b) 30min/800°C/RTA, (c) 30min/800°C/RTA* avec couche de nucléation.	125
Figure 54 : Fautes d'intercroissance (m = 5) dans un échantillon de SBT15 (m = 4).	127
Figure 55 : Fautes de « cisaillements » observées : (a) sur un composé SBT15-RTA* (Sr/Bi/Ti : 0,9/4,6/4), (b) sur un composé BBT15-RTA*, (c) schéma d'un cisaillement (m = 4).	129
Figure 56 : Diagrammes de diffraction des rayons X et micrographies MEB correspondantes de trois films de SBT15 issus d'un sol sous stœchiométrique en strontium et surstoéchiométrique en bismuth (15%). (a) 30min/800°C/TC 10°C.min ⁻¹ , (b) 30min/800°C/RTA, (c) 30min/800°C/RTA*.	131
Figure 57 : Agrandissement (x100000) d'une micrographie MEB du film (a) de la figure 56.	132
Figure 58 : Agrandissement (x100000) d'une micrographie MEB du film (c) de la figure 56.	133
Figure 59 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films de NBT issus de la solution à base de 2-éthylhexanoate métalliques et d'acide 2-éthylhexanoïque composés de 5 couches et traités à 750°C par traitement conventionnel TC 10°C.min ⁻¹ à gauche ou RTA à droite (● NBT, ▲ pyrochlore).	136
Figure 60 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films de NBT issus de la solution à base de 2-éthylhexanoate métalliques et d'acide 2-éthylhexanoïque composés de 5 couches et traités préalablement à 500°C puis à 700°C par traitement conventionnel TC (● NBT, ▲ pyrochlore).	138
Figure 61 : Micrographies MEB à divers grossissements d'une poudre de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide AcOH puis cristallisée à 700°C/RTA.	139
Figure 62 : Diagramme de diffraction d'une poudre de NBT obtenue par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide AcOH et traitée thermiquement à 700°C/RTA (● NBT).	140
Figure 63 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, sont présentes les réflexions théoriques de NBT et la soustraction du profil simulée au profil expérimental.	140
Figure 64 : Poudre amorphe de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH.	142
Figure 65 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X en fonction de la température de recuit des poudres de NBT obtenues par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH (● NBT, ◇ acétate de bismuth, ◆ oxyde de bismuth β -Bi ₂ O ₃).	143
Figure 66 : Poudre de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/TC.	143
Figure 67 : Diagramme de diffraction d'une poudre de NBT obtenue par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/TC (● NBT, * phase indéterminée).	144
Figure 68 : Diagramme de diffraction d'une poudre de NBT obtenue par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/RTA (● NBT, ◆ Bi ₁₂ TiO ₂₀).	145
Figure 69 : Poudre amorphe de NBT obtenue par séchage d'un sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH et cristallisée à 700°C/RTA.	146
Figure 70 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films de NBT recuits à différentes températures (sol préparé par MOD à partir d'acétates métalliques et d'acide A2EH) mais ayant subi une séquence de séchage et de pyrolyse particulière (● NBT).	146
Figure 71 : Film de NBT préparé à partir d'acétates métalliques dissous dans l'acide A2EH, pyrolysé à différentes températures et recuit à 700°C/TC.	147

Figure 72 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) de l'acétate de sodium gardé dans un flacon.....	150
Figure 73 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du triacétate de bismuth.....	152
Figure 74 : Photographie d'une boîte à gant avec circulation d'azote sec.....	153
Figure 75 : Schéma représentant le chélate formé par réaction entre le précurseur de titane et deux molécules d'acétylacétone.....	155
Figure 76 : Organigramme de la méthode de synthèse n°1 d'une solution de NBT.....	156
Figure 77 : Organigramme de la méthode de synthèse n°2 d'une solution de NBT.....	159
Figure 78 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°1.....	161
Figure 79 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°1 et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.....	161
Figure 80 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit des poudres de NBT obtenues par la méthode de synthèse n°1 (● NBT, ◆ β -Bi ₂ O ₃ , les bandes roses correspondent à la cristallisation d'une phase de structure pyrochlore).....	162
Figure 81 : Diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre de NBT issue de la méthode de synthèse n°1 et traitée à 400°C. Les réflexions apparentes traduisent la présence de cristallites de symétrie cubique et de structure pyrochlore possédant une taille de grain très faible (<10 nm).....	163
Figure 82 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre, sont présentes les réflexions théoriques d'une phase pyrochlore répondant à la formulation suivante Bi _{1,74} Ti ₂ O _{6,624} et la soustraction du profil simulée au profil expérimental.....	163
Figure 83 : Evolution des spectres IR en fonction de la température de recuit du xérogel de NBT issu de la méthode de synthèse n°1 (* représente la contribution du bromure de potassium KBr d'après un spectre témoin).....	165
Figure 84 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°2.....	166
Figure 85 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel issu du séchage à 80°C/1h de la solution précurseur de NBT n°2 et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.....	167
Figure 86 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit des poudres de NBT obtenues par la méthode de synthèse n°1 (● NBT, ◆ β -Bi ₂ O ₃).....	168
Figure 87 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit pour un traitement de 15 minutes des films minces de NBT obtenus à partir de la solution précurseur n°1.....	170
Figure 88 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X en fonction de la température de recuit pour un traitement d'une heure des films minces de NBT obtenus à partir de la solution précurseur n°1.....	171
Figure 89 : Comparaison de deux films de NBT préparés avec la solution n°1 visant à mettre en évidence un effet d'épaisseur dans la cristallisation des films dans la variété perovskite.....	172
Figure 90 : Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de deux films préparés à partir de la solution précurseur n°1 et cristallisés 5 minutes couche par couche à 550°C ou 650°C.....	173
Figure 91 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons de trois films préparés avec la solution précurseur n°1 et traités suivant trois méthodologies différentes à 650°C.....	174
Figure 92 : Micrographies MEB d'un film de NBT où on constate un problème d'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du film lors d'une acquisition prolongée.....	175

Figure 93 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux films préparés avec la solution précurseur n°1 et traité au final 15 minutes à 650°C en fonction de la température de pyrolyse (380°C ou 460°C).....	177
Figure 94 : Micrographies MEB de la surface d'un film mince de NBT préparé avec la solution précurseur n°1 et traité thermiquement 5 minutes à 460°C couche par couche.....	177
Figure 95 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du film dont la microstructure est présentée à la figure 96, sont présentes les réflexions théoriques d'une phase pyrochlore répondant à la formulation suivante $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$ et celles de la phase NBT de structure perovskite ainsi que la soustraction du profil simulée au profil expérimental.	179
Figure 96 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film déposé sur un substrat de silicium platiné n°1 (Radiant) et cristallisé couche par couche à 460°C.	181
Figure 97 : Etude AFM du film présenté à la Figure 96 : (a) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (500x500) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.	182
Figure 98 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film déposé sur un substrat de silicium platiné n°1 (Radiant) et cristallisé couche par couche à 460°C puis recuit 30 minutes à 750°C.....	183
Figure 99 : Etude AFM du film présenté à la Figure 98 : (a) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (500x500) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.	184
Figure 100 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des films minces de NBT obtenus à partir de la solution précurseur n°2 en fonction de la température de recuit pour un traitement de 15 minutes.	186
Figure 101 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux films de NBT préparés avec la solution n°2 et recuit 15 minutes à 650°C en fonction de la rampe de chauffe RTA ou TC à 10°C.min ⁻¹	187
Figure 102 : Micrographies MEB du film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 650°C avec une rampe de chauffe de 10°C.min ⁻¹	188
Figure 103 : Micrographies MEB du film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 650°C avec une rampe de chauffe RTA.	188
Figure 104 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 750°C avec une rampe de chauffe TC (10°C.min ⁻¹). (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB à différents grossissements.....	189
Figure 105 : Etude AFM du film présenté à la Figure 104 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.	190
Figure 106 : Analyse du profil mettant en évidence la topographie, la taille de grains ainsi que la profondeur des pores qui atteignent l'épaisseur du film traité à 750°C.	191
Figure 107 : Diagramme de diffraction des rayons X traduisant la décomposition thermique d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 800°C pendant 30 minutes avec une vitesse de chauffe de 10°C.min ⁻¹	191
Figure 108 : Micrographies MEB du film de NBT (Figure 107) préparé avec la solution précurseur n°2 et traité à 800°C avec une rampe de chauffe TC.	192
Figure 109 : Micrographie MEB et traitements d'image qui permettent de mettre en évidence les zones de décrochages au sein d'un film déposé sur le substrat de silicium platiné de type n°1 et traité à 650°C avec une rampe de chauffage de 10°C.min ⁻¹	193
Figure 110 : Etude complémentaire de l'échantillon présenté précédemment (Figure 109). (a) Analyse du profil, (b) Micrographie MEB avec un basculement de l'échantillon afin de mettre en évidence la fracture.	193

Figure 111 : Micrographies MEB du film présenté (Figure 109) et recuit 30 minutes à 750°C avec une rampe de chauffe TC.	194
Figure 112 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C.	196
Figure 113 : Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du film présenté à la Figure 112, sont présentes les réflexions théoriques de la phase NBT de structure perovskite ainsi que la soustraction du profil simulée au profil expérimental.	196
Figure 114 : Micrographies MEB du film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C.	197
Figure 115 : Etude AFM du film présenté à la Figure 112 : (a) Acquisition (300x300) nm ² et vue 3D, (b) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.	198
Figure 116 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film préparé avec la solution précurseur n°2, cristallisé couche par couche à 460°C et recuit 12 heures à 500°C.	199
Figure 117 : Etude AFM du film présenté à la Figure 116 : (a) Acquisition (500x500) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (300x300) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.	200
Figure 118 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film préparé avec la solution précurseur n°2, cristallisé couche par couche à 460°C et recuit 30 minutes à 750°C.	201
Figure 119 : Etude AFM du film présenté à la Figure 118 : (a) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (300x300) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.	202
Figure 120 : Micrographie MEB d'un film mince de NBT sur lequel ont été déposées des électrodes d'or (diamètre = 600 µm) en vue de former un condensateur Pt/NBT/Au.	204
Figure 121 : Courbes de la polarisation en fonction de la tension appliquée aux bornes du condensateur (fréquence 1000Hz) formé à partir d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C (V _{max} =20V).	204
Figure 122 : Courbes de la polarisation en fonction de la tension appliquée aux bornes du condensateur (fréquence 1000Hz) formé à partir d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé à 750°C (V _{max} =18V).	205
Figure 123 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé couche par couche à 460°C. (a) Hystérésis piézoélectrique d _{33eff} =f(V), (b) Images topographiques, tridimensionnelles puis en contraste piézo-réponse de la surface du film.	208
Figure 124 : Comparaison des images topographique et piézo-réponse afin d'obtenir une information sur les domaines ferroélectriques du film de la figure précédente.	209
Figure 125 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2, cristallisé couche par couche à 460°C puis recuit 12 heures à 500°C. Images topographiques, tridimensionnelles puis en contraste piézo-réponse de la surface du film.	210
Figure 126 : Comparaison des images topographique et piézo-réponse afin d'obtenir une information sur les domaines ferroélectriques du film de la figure précédente.	210
Figure 127 : Etude d'un film de NBT préparé avec la solution précurseur n°2 et cristallisé à 750°C. (a) Hystérésis piézoélectrique d _{33eff} =f(V), (b) Images topographiques, tridimensionnelles puis en contraste piézo-réponse de la surface du film.	212
Figure 128 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel préparé avec la solution précurseur du système (a) et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.	216

Figure 129 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel préparé avec la solution précurseur du système (b) et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.....	217
Figure 130 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) du xérogel préparé avec la solution précurseur du système (c) et dérivée première de la courbe thermogravimétrique (dTG en vert) permettant de sélectionner les températures adéquates pour le séchage et la pyrolyse des films minces.....	218
Figure 131 : Diagramme de diffraction d'un film de NBT préparé la solution du système (a) et cristallisé à 700°C/RTA.....	219
Figure 132 : Etude AFM du film présenté à la Figure 131 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (1500x1500) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.....	220
Figure 133 : Diagramme de diffraction d'un film de NBT préparé la solution du système (a) et cristallisé à 700°C/TC.....	221
Figure 134 : Etude AFM du film présenté à la Figure 133 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.....	222
Figure 135 : Diagramme de diffraction d'un film de NBT préparé la solution du système (c) et cristallisé à 700°C/TC.....	224
Figure 136 : Etude AFM du film présenté à la Figure 135 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.....	224
Figure 137 : Analyses thermiques couplées (ATD & TG) : (a) Xérogel issu de la solution à base de 2MOE, (b) Xérogel issu de la solution à base de 2BOE.....	229
Figure 138 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température de recuit : (a) Xérogel issu de la solution à base de 2MOE, (b) Xérogel issu de la solution à base de 2BOE.....	230
Figure 139 : Diagrammes de diffraction des rayons X de deux poudres traitées à 400°C : (a) Xérogel issu de la solution à base de 2MOE, (b) Xérogel issu de la solution à base de 2BOE. Les positions des réflexions des phases NBT et fluorine sont présentes.....	231
Figure 140 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité 700°C/TC : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.....	233
Figure 141 : Etude AFM du film présenté à la Figure 140 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.....	234
Figure 142 : Micrographies MEB d'un film amorphe de NBT préparé avec une solution à base de 2BOE et pyrolysé à 380°C.....	235
Figure 143 : Micrographies MEB d'un film amorphe de NBT (préparé avec une solution à base de 2BOE) composé d'une unique couche et pyrolysé à 380°C.....	236
Figure 144 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité à 800°C/RTA : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.....	237
Figure 145 : Etude AFM du film présenté à la Figure 144 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.....	238
Figure 146 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité à 800°C/TC : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.....	240

Figure 147 : Etude AFM du film présenté à la Figure 146 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Acquisition (1000x1000) nm ² et vue 3D, (c) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.	241
Figure 148 : Etude d'un film préparé avec une solution à base de 2BOE et traité couche par couche à 460°C : (a) Diagramme de diffraction des rayons X, (b) Micrographies MEB.....	242
Figure 149 : Etude AFM du film présenté à la Figure 148 : (a) Acquisition (3000x3000) nm ² et vue 3D, (b) Analyse du profil mettant en évidence la topographie et la taille de grains.....	243
Figure 150 : Photographie de l'appareillage ayant servi à la préparation des solutions par chauffage, reflux et distillation.	248
Figure 151 : Allures théoriques (a) diagramme de phase idéal d'un mélange liquide idéal (loi de Raoult), (b) diagramme de phase idéal d'un mélange azéotrope positif, (c) diagramme de phase idéal d'un mélange azéotrope négatif.	249
Figure 152 : Mécanisme de saponification d'un ester par une base forte.....	250
Figure 153 : Zone de virage de l'indicateur colorée et technique de dosage par pH-métrie.....	251
Figure 154 : Exemple de courbes de dosage du distillat d'une synthèse à base de 2-méthoxyéthanol correspondant au protocole de la voie de synthèse n°2.	252
Figure 155 : Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM et dessin représentant la sonde du microscope sur la surface (d'après Antonio Šiber, 2003).	255
Figure 156 : Schéma de principe du microscope à force atomique dans son mode « piezo-réponse ».....	257
Figure 157 : Principe de détection des domaines anti-parallèles : les domaines de polarisation inversée vibrent en opposition de phase les uns par rapport aux autres. La référence permet de connaître l'orientation de la polarisation (vers l'électrode interne : contraste noir, vers l'électrode supérieure : contraste blanc). (a) Déformation de la matière sous champ électrique, (b) Contraste de phase.....	258

Références bibliographiques

1. Directive 2002/95/EG (RoHS): Directive to reduce the utilisation of certain Hazardous Substances in electrical and electronic devices.
2. Directive 2002/96/EG (WEEE): Directive about Waste of Electric and Electronic Equipment - RECYCLING.
3. Yi, J.-H., Préparation par voie sol-gel, caractérisation et propriétés électriques de couches minces ferroélectriques de $\text{SrBi}_2(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_9$. 1998, Université de Limoges: Limoges. p. 184.
4. Legrand Buscema, C., Préparation de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ par voie sol-gel : cristallisation des poudres et couches minces épitaxiées. 2000, Université de Limoges: Limoges. p. 180.
5. SPCTS, Rapport scientifique et documentaire 1999-2002. 2002, SPCTS - Sciences des Procédés et Traitements de Surface - Unité mixte de Recherche n°6638 (CNRS-Université de Limoges): Limoges.
6. Megaw, H.D., Ferroelectricity in crystals. 1957, London: Methuen.
7. Fousek, J., Ferroelectrics, 1991. **113**: p. 3.
8. Curie, P. and J. Curie, C. R. Acad. Sc., 1880. **91**: p. 294-295.
9. Busch, G. and P. Scherrer, Naturwissenschaft, 1935. **23**: p. 737.
10. Wul, B. and I.M. Goldman, C.R. Acad. Sci U.R.S.S., 1945. **46**: p. 139.
11. Niepce, J.-C. and J.-M. Haussonne, BaTiO_3 , matériau de base pour les condensateurs céramiques. 1994, Paris: Éd. Septima.
12. Merz, W.-J., Phys. Rev., 1949. **76**: p. 1221.
13. Cross, L.-E. and K.-H. Härdtl, Ferroelectrics. Encyc. Chem. Technol. 1980.
14. Boccara, N., Symétries brisées : théorie des transitions avec paramètre d'ordre. 1976, Paris: Hermann.
15. Duclere, J.-R., Croissance épitaxiale par ablation laser et caractérisations de couches minces du matériau ferroélectrique $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. 2002, Université de Rennes: Rennes. p. 228.
16. Kittel, C., Physique de l'état solide. 1998, Paris: Dunod.
17. Janot, C. and B. Ilschner, Matériaux émergents. Presses polytechniques et universitaires romandes ed. 2001, Lausanne.
18. Desu, S.B. and D.P. Vijay, Novel fatigue-free layered structure ferroelectric thin films. Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology, 1995. **B32**(1-2): p. 75-81.
19. Scott, J.F. and C.A. Paz de Arauzo, Science, 1989. **246**: p. 1400.
20. Joshi, P.C., et al., Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films prepared by a modified metalorganic solution deposition technique. Applied Physics Letters, 1997. **70**(9): p. 1080-1082.
21. Desu, S.B. and T. Li, Fatigue-free $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films. Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology, 1995. **B34**(1).

22. Taylor, D.J., et al., *Electrical properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films and their temperature dependence for ferroelectric nonvolatile memory applications*. *Applied Physics Letters*, 1996. **68**(16): p. 2300-2302.
23. Warren, W.L., D. Dimos, and R.M. Waser, *Degradation mechanisms in ferroelectric and high-permittivity perovskites*. *MRS Bulletin*, 1996. **21**(7): p. 40-45.
24. Boyle, T.J., et al., *Formation of SrBi₂Ta₂O₉: Part I. Synthesis and characterization of a novel "sol-gel" solution for production of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films*. *Journal of Materials Research*, 1996. **11**(9): p. 2274-2281.
25. Chu, P.Y., et al., *Characteristics of spin-on ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin film capacitors for ferroelectric random access memory applications*. *Journal of Materials Research*, 1996. **11**(5): p. 1065-1068.
26. Yoo, I.K. and S.B. Desu, *Fatigue modeling of lead zirconate titanate thin films*. *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology*, 1992. **B13**(4): p. 319-322.
27. Scott, J.F. and M. Dawber, *Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics*. *Applied Physics Letters*, 2000. **76**(25): p. 3801-3803.
28. Al-Shareef, H.N., et al., *Contribution of electrodes and microstructures to the electrical properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin film capacitors*. *Journal of Materials Research*, 1994. **9**(11): p. 2968-2975.
29. Zheludev, I.S., *Physics of crystalline dielectrics*. Plenum Press ed. 1971, New York.
30. Haertling, G.H., *Ferroelectric ceramics: History and technology*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. **82**(4): p. 797-818.
31. Safari, A., K. Rajesh, and V.F. Janas, *Ferroelectric Ceramics : Processing, Properties & Applications* <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>.
32. Jaffe, B., W.R.J. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. 1971, London, New York: Academic press.
33. Goldschmidt, V.M., *Mat.-Naturv. Kl.*, 1926. **2**: p. 117.
34. Mitsui, T., *Ferro-and antiferroelectric substances*. 1969, Berlin, New York.: Heidelberg, Springer-Verlag.
35. *Directive 2002/95/EG (RoHS): Directive to reduce the utilisation of certain Hazardous Substances in electrical and electronic devices - REDUCTION.*
36. Kalkur, T.S., et al., *Tunable Voltage-Controlled Oscillator (VCO) with High Dielectric Constant BCTZ Capacitors*. *Integrated Ferroelectrics*, 2003. **56**: p. 1123.
37. Hansen, P., D. Hennings, and H. Schreinemacher, *High-K dielectric ceramics from donor/acceptor-codoped (Ba_{1-x}Ca_x) (Ti_{1-y}Zr_y)O₃ (BCTZ)*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. **81**(5): p. 1369-1373.
38. Cramer, N., A. Mahmud, and T.S. Kalkur, *Effect of annealing on leakage current in Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ and Ba_{0.96}Ca_{0.04}Ti_{0.84}Zr_{0.16}O₃ thin films with Pt electrodes*. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(3): p. 032903-3.
39. Smolenskii, G.A. and V.A. Isupov, *Sov. J. Techn. Phys.*, 1954. **24**: p. 1345.

40. Reymond, V., *Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃*. 2004, Université de Bordeaux I: Bordeaux. p. 163.
41. Lejeune, M., "Du matériau au composant électronique" Cours DEA "Matériaux & Procédés". 2002/2003: Limoges.
42. Haertling, G.H. *PLZT reflective displays*. in *Ferroelectrics*. 1983.
43. Haertling, G.H., *Chemically reduced PLZT ceramics for ultra-high displacement actuators*. *Ferroelectrics*, 1994. **154**(1 -4 pt 4): p. 101-106.
44. Buchanan, R.C., *Ceramic materials for electronics*, ed. e.b.R.C. Buchanan. 2004, New York: Marcel Dekker.
45. Cross, L.E., *Dielectric, piezoelectric, and ferroelectric components*. *American Ceramic Society Bulletin*, 1984. **63**(4): p. 586-590.
46. Smolenskii, G.A. and A.I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 1958. **3**: p. 1380.
47. Siny, I.G., C.-S. Tu, and V.H. Schmidt, *Phys. Rev. B*, 1995. **51**(5659).
48. Smolenskii, G.A., et al., *Soviet Physics - Solid State*, 1961. **2**: p. 2651.
49. Tu, C.-S., I.G. Siny, and V.H. Schmidt, *Brillouin scattering in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃*. *Ferroelectrics*, 1994. **152**(1 -4 pt 2): p. 403-408.
50. Buhner, C.F., *Some Properties of Bismuth Perovskites*. *The Journal of Chemical Physics*, 1962. **36**(3): p. 798-803.
51. Hosono, Y., K. Harada, and Y. Yamashita, *Crystal growth and electrical properties of lead-free piezoelectric material (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃-BaTiO₃*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2001. **40**(9 B): p. 5722-5726.
52. Suchanicz, J. and J. Kwapulinski, *Ferroelectrics*, 1995. **165**: p. 249.
53. Isupov, V.A., I.P. Pronin, and T.V. Kruzina, *Temperature dependence of birefringence and opalescence of the sodium bismuth titanate crystals*. *Ferroelectrics, Letters Section*, 1984. **2**(6): p. 205-208.
54. Zhou, F., et al., *Powder Diffraction*, 1989. **4**: p. 223.
55. Aparna, M., et al., *Electromechanical characterization of lanthanum-doped sodium bismuth titanate ceramics*. *Modern Physics Letters B*, 2006. **20**(9): p. 475-480.
56. Suchanicz, J., et al., *Ferroelectrics*, 1988. **77**: p. 107.
57. Vakhrushev, S.B., et al., *Ferroelectrics*, 1985. **63**: p. 153.
58. Park, S.-E. and K.S. Hong, *Journal of Materials Research*, 1997. **12**: p. 2152.
59. Xu, G., et al., *Growth and some electrical properties of lead-free piezoelectric crystals (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ and Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ prepared by a Bridgman method*. *Journal of Crystal Growth Proceedings of the 14th International Conference on Crystal Growth and the 12th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy*, 2005. **275**(1-2): p. 113-119.
60. Park, S.-E., S.-J. Chung, and I.-T. Kim, *Ferroic phase transitions in (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃ crystals*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996. **79**(5): p. 1290-1296.
61. Takenaka, T. *Piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric ceramics*. in *Ferroelectrics*. 1999.

62. Chiang, Y.-M., G.W. Farrey, and A.N. Soukhovjak, Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline--bismuth--titanate perovskite family. *Applied Physics Letters*, 1998. **73**(25): p. 3683-3685.
63. Jones, G.O. and P. Thomas, *Acta Cryst., B*, 2000. **56**: p. 426.
64. Jones, G.O. and P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2002. **58**(2): p. 168-178.
65. Zvirgzds, J.A., P.P. Kapostins, and J.V. Zvirgzde. X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. in *Ferroelectrics*. 1982.
66. Elkechai, O., et al., Structural and dielectric study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ systems. *Journal of Materials Chemistry*, 1997. **7**(1): p. 91-97.
67. Hong, K.S. and S.-E. Park, Phase relations in the system of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$. II. Dielectric property. *Journal of Applied Physics*, 1996. **79**(1): p. 388-392.
68. Park, S.-E. and K.S. Hong, Phase relations in the system of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$. I. Structure. *Journal of Applied Physics*, 1996. **79**(1): p. 383-387.
69. Takenaka, T., K.-i. Maruyama, and K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 1991. **30**(9 B): p. 2236-2239.
70. Chu, B.-J., et al., The potential application of BNT-based ceramics in large displacement actuation. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2002. **3**(3 PART 2): p. 231-234.
71. Zhou, Z.H., et al., Ferroelectric and electrical behavior of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 2004. **85**(5): p. 804-806.
72. Sasaki, A., et al., Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999. **38**: p. 5564.
73. Elkechai, O., M. Manier, and J.P. Mercurio, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT) system: A structural and electrical study. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1996. **157**(2): p. 499-506.
74. Li, Y., et al., Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 2004. **112**(1): p. 5-9.
75. Herabut, A. and A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997. **80**(11): p. 2954-2958.
76. Nagata, H. and T. Takenaka, Lead-free piezoelectric ceramics of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}1/2(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3)$ system. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 1997. **36**(9 SUPPL. B): p. 6055-6057.
77. Wada, T., et al., Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{A}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-ANbO}_3$ (A = Na, K) systems. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2001. **40**(9 B): p. 5703-5705.
78. Park, S.-E., et al., Nonstoichiometry and the long-range cation ordering in crystals of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(10): p. 2641-2647.

79. Bu, S., D. Chun, and G. Park, Influence of mobile space charges on the ferroelectric properties of $(K_{0.50}Na_{0.50})_2(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_4Nb_{10}O_{30}$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1997. **82**(5): p. 2528-2531.
80. Aurivillius, B., *Arkiv. Kemi.*, 1949. **1**: p. 463.
81. Aurivillius, B., *Arkiv. Kemi.*, 1950. **2**: p. 519.
82. Smolenskii, G.A., V.A. Isupov, and A.I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State*, 1961. **3**: p. 895.
83. Subbarao, E.C., *Phys. Rev.*, 1961. **122**: p. 804.
84. Shimakawa, Y., et al., Crystal structure and ferroelectric properties of $ABi_2Ta_2O_9$ (A = Ca, Sr, and Ba). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2000. **61**(10): p. 6559-6564.
85. Rae, A.D., et al., Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $Bi_4Ti_3O_{12}$. *Acta Cryst., B*, 1990. **46**: p. 474.
86. Tellier, J., et al., A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics $CaBi_4Ti_4O_{15}$ and $BaBi_4Ti_4O_{15}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. **177**(6): p. 1829-1837.
87. Junquera, J. and P. Ghosez, Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature*, 2003. **422**(6931): p. 506-509.
88. Batra, I.P., P. Wurfel, and B.D. Silverman, Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films. *Physical Review B*, 1973. **8**(7): p. 3257 LP - 3265.
89. Lee, B.T. and C.S. Hwang, Influences of interfacial intrinsic low-dielectric layers on the dielectric properties of sputtered (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2000. **77**(1): p. 124-126.
90. Paz De Araujo, C.A., et al., *Nature*, 1995. **374**: p. 627.
91. Bonifield, T.D. and R.F. Bunshah, Deposition technologies for films and coatings : developments and applications. *Materials science and technology / Chemie : Academic press ed*, ed. J.L.M. ed. Allen M. Alper, ... A.S. Nowick,... [then] A.S. Nowick,... G.G. Libowitz,.. 1982, Park Ridge, N.J., USA: Noyes Publications.
92. Vossen, J.L., Kern Werner, *Thin film processes*. Academic Press, 1978 ed, ed. W.K. edited by John L. Vossen. 1978, New York.
93. Auciello, O., *Handbook of Crystal Growth*. Vol. A. 1997. 375.
94. Dijkkamp, D., et al., Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Applied Physics Letters*, 1987. **51**(8): p. 619-621.
95. Morrell, J.S., et al. Sol-gel synthesis of epitaxial films of $(Sr,Ba)Bi_2(Nb,Ta)_2O_9$ and $Bi_4Ti_3O_{12}$ on [100] SrTiO₃. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1998.
96. Budd, K.D., S.K. Dey, and D.A. Payne. Sol-gel processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, and PLZT thin films. in *British Ceramic Proceedings*. 1985.
97. Colomban, P., *Gel technology in ceramics, glass ceramics and ceramic-ceramic composites*. *Ceramics International*, 1989. **15**(1): p. 23-50.
98. Waser, R., *Nanoelectronics and information technology : advanced electronic materials and novel devices*. 2005, Weinheim: Wiley-VCH.
99. Alexe, M., et al., 100-nm lateral size ferroelectric memory cells fabricated by electron-beam direct writing. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2000. **70**(3): p. 247-251.

100. Alexe, M., C. Harnagea, and D. Hesse, *Non-conventional micro- and nanopatterning techniques for electroceramics. Journal of Electroceramics*, 2004. **12**(1-2): p. 69-88.
101. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Boston: Academic Press.
102. Divers, *Revue "Verre"*, 2000. **6**(5).
103. Pierre, A.C., *Introduction aux procédés sol-gel*. 1992, Paris: Éd. Septima.
104. Hiemenz, P.C. and R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*. 1997, New York: Marcel Dekker.
105. Livage, J. and J. Lemerle. *Transition metal oxide gels and colloids. in Annual Review of Materials Science*. 1982.
106. Hench, L.L. and J.K. West, *The Sol-Gel process. Chemical Reviews*, 1990. **90**(1): p. 33-72.
107. Interrante, L.V. and M.J. Hampden-Smith, *Chemistry of advanced materials : an overview*. 1998, New York: Wiley-VCH.
108. Bradley, D.C., R.C. Mehrotra, and D.P. Gaur, *Metal alkoxides*. 1978, London - New York: Academic Press.
109. Segal, D., *Chemical synthesis of ceramic materials. Journal of Materials Chemistry*, 1997. **7**(8): p. 1297-1305.
110. Sanchez, C., et al., *Chemical modification of alkoxide precursors. Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987. **100**(1-3): p. 65-76.
111. Babonneau, F., C. Sanchez, and J. Livage, *Spectroscopic characterization of sol-gel processing. Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988. **106**(1-3): p. 170-173.
112. Takahashi, Y., et al., *Dip coating of PT, PZ and PZT films using an alkoxide-diethanolamine method. Journal of Materials Science*, 1990. **25**(9): p. 3960-3964.
113. Schwartz, R.W., et al., *Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films. Journal of Materials Research*, 1997. **12**(2): p. 444-456.
114. Schwartz, R.W., et al. *Effects of acetylacetone additions on PZT thin film processing. in Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1995.
115. Kessler, V.G., et al., *Single-Source Precursors for BaTiO₃: Synthesis and Characterization of P-Diketonato Alkoxides and Molecular Structure of Ba₂Ti₂(thd)₄(lc₃-Et)₂(1-OEt)₄(OEt)₂(EtOH)*. *Chem. Mater.*, 1994. **6**: p. 2336.
116. Lessing, P.A., *Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. American Ceramic Society Bulletin*, 1989. **68**(5): p. 1002-1007.
117. Yi, G., Z. Wu, and M. Sayer, *Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties. Journal of Applied Physics*, 1988. **64**(5): p. 2717-2724.
118. Yoldas, B.E., *Modification of polymer-gel structures. Journal of Non-Crystalline Solids*, 1983. **63**(1-2): p. 145-154.
119. Yoldas, B.E., *Alumina gels taht form porous transparent Al₂O₃. Journal of Materials Science*, 1975. **10**(11): p. 1856-1860.

120. Yoldas, B.E., *Preparation of glasses and ceramic from metal-organic compounds. Journal of Materials Science*, 1977. **12**(6): p. 1203-1208.
121. Yoldas, B.E., *Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization. Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980. **38 & 39**(Pt 1): p. 81-86.
122. Levene, L. and I.M. Thomas, *US Patent 3640093*, 1972.
123. Chae, H.K., et al., *Molecular structure of a new lead titanium bimetallic alkoxide complex, [PbTi₂(μ₄-O)(OOCCH₃)₂(OCH₂CH₃)₇]₂: evolution of structure on heat treatment and the formation of thin-layer dielectrics. Chem. Mater.*, 1994. **6**: p. 1589.
124. Vest, R.W. and J. Xu, *PbTiO₃ films from metalloorganic precursors. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1988. **35**(6): p. 711-717.
125. Klein, L.C., *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. 1988, Park Ridge, N.J., USA: Noyes Publications.*
126. Ousi-Benomar, W., et al., *Structural and optical characterization of BaTiO₃ thin films prepared by metal-organic deposition from barium 2-ethylhexanoate and titanium dimethoxy dineodecanoate. Journal of Materials Research*, 1994. **9**(4): p. 970-979.
127. Legrand, C., et al., *Structural characterisation of sol-gel SrBi₂Nb₂O₉ thin film deposited on (001) SrTiO₃ single crystal. Journal of the European Ceramic Society*, 1999. **19**(6-7): p. 1379-1381.
128. Mercurio, J.P., et al., *Chemical route to ferroelectric thin film capacitors. Journal of the European Ceramic Society*, 1999. **19**(6-7): p. 1439-1442.
129. Joshi, V., et al. *Analysis of C-V and I-V data of BST thin films. in Integrated Ferroelectrics*. 1997.
130. McMillan, L.D., et al., *Integrated Ferroelectrics*, 1992. **2**: p. 351.
131. Bornside, D.E., C.W. Macosko, and L.E. Scriven, *Modeling of spin coating. Journal of imaging technology*, 1987. **13**(4): p. 122-130.
132. Schroeder, H., R.E. Thun, and G. Hass, *Physics of thin films. vol. 5. 1969, New York: Academic Press.*
133. Haussonne, J.-M., *Les matériaux sol-gel et organométalliques pour couches minces. 1993, Paris: Éd. Septima.*
134. Hasenkox, U., S. Hoffmann, and R. Waser, *Influence of precursor chemistry on the formation of MTiO₃ (M = Ba, Sr) ceramic thin films. Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998. **12**(2): p. 67-79.
135. Lakeman, C.D.E., Z. Xu, and D.A. Payne, *On the evolution of structure and composition in sol-gel-derived lead zirconate titanate thin layers. Journal of Materials Research*, 1995. **10**(8): p. 2042-2051.
136. Kingon, A.I., E.R. Myers, and B. Tuttle, *Ferroelectric thin films II : Symposium. 1992, Pittsburgh: Materials Research Society.*
137. Scherer, G.W., *Sintering of Sol-Gel Films. Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997. **8**(1-3): p. 353-363.
138. Divers, *Advances in ceramics. 1981/1991, Columbus, Ohio: American Ceramic Society.*
139. Zelinski, B.J.J., *Better ceramics through chemistry IV : symposium. 1990, Pittsburgh: Materials Research Society.*

140. Keddie, J.L., P.V. Braun, and E.P. Giannelis, *Interrelationship between densification, crystallization, and chemical evolution in sol-gel titania thin films*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(6): p. 1592-1596.
141. Keddie, J.L. and E.P. Giannelis, *Effect of Heating Rate on the Sintering of Titanium Dioxide Thin Films: Competition between Densification and Crystallization*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991. **74**(10): p. 2669.
142. Chen, C., D.F. Ryder Jr., and W.A. Spurgeon, *Synthesis and microstructure of highly oriented lead titanate thin films prepared by a sol-gel method*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. **72**(8): p. 1495-1498.
143. Lakeman, C.D.E. and D.A. Payne, *Processing Effects in the Sol-Gel Preparation of PZT Dried Gels, Powders, and Ferroelectric Thin Layers*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992. **75**(11): p. 3091.
144. Reaney, I.M., et al., *Use of transmission electron microscopy for the characterization of rapid thermally annealed, solution-gel, lead zirconate titanate films*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(5): p. 1209-1216.
145. Seifert, A., F.F. Lange, and J.S. Speck, *Epitaxial growth of PbTiO₃ thin films on (001) SrTiO₃ from solution precursors*. *Journal of Materials Research*, 1995. **10**(3): p. 680-691.
146. Jia, C.L., et al., *Microstructure of columnar-grained SrTiO₃ and BaTiO₃ thin films prepared by chemical solution deposition*. *Journal of Materials Research*, 1998. **13**(8): p. 2206-2217.
147. Lefevre, M.J., et al., *Microstructural development in sol-gel derived lead zirconate titanate thin films: The role of precursor stoichiometry and processing environment*. *Journal of Materials Research*, 1996. **11**(8): p. 2076-2084.
148. Tuttle, B., *Ferroelectric thin films IV : symposium*. 1995, Pittsburgh: Materials Research Society.
149. Nibou, L., *Préparation, caractérisation et propriétés ferroélectriques des phases d'Aurivillius, M^{II}Bi₄Ti₄O₁₅ : céramiques texturées, monocristaux et couches minces*. 2000, Université d'Oujda: Oujda (Maroc).
150. Doeuff, S., et al., *Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursors by acetic acid*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987. **89**(1-2): p. 206-216.
151. Wang, H.W., D.A. Hall, and F.R. Sale, *Thermoanalytical study of the metal nitrate-EDTA precursors for lead zirconate titanate ceramic powders*. *Journal of thermal analysis*, 1994. **41**(2-3): p. 605-620.
152. Coffman, P.R. and S.K. Dey, *Structure evolution in the PbO-ZrO₂-TiO₂ sol-gel system: Part I — Characterization of prehydrolyzed precursors*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994. **1**(3): p. 251-265.
153. Coffman, P.R., et al., *Structure evolution in the PbO-ZrO₂-TiO₂ sol-gel system: Part II - Pyrolysis of acid and base-catalyzed bulk and thin film gels*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1996. **6**(1): p. 83-106.
154. Hector, A.L. and S.B. Wiggin, *Synthesis and structural study of stoichiometric Bi₂Ti₂O₇ pyrochlore*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. **177**(1): p. 139-145.

155. Radosavljevic, I., J.S.O. Evans, and A.W. Sleight, Synthesis and Structure of Pyrochlore-Type Bismuth Titanate. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998. **136**(1): p. 63-66.
156. Bencan, A., P. Boullay, and J.P. Mercurio, Characterisation of $BaBi_2Nb_2O_9$ powders and thin films prepared by a solution synthesis technique. *Solid State Sciences*, 2004. **6**(6): p. 547-551.
157. Fè, L., Sol-gel prepared $Pb(Zr,Ti)O_3$ ferroelectric thin films for non-volatile memory applications: structure evolution and orientation selection. 2001, Katholieke Universiteit Leuven: Leuven. p. 173.
158. Lee, J.-H. and Y.-M. Chiang, Pyrochlore-perovskite phase transformation in highly homogeneous $(Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O_3$ powders. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. **9**(12): p. 3107-3111.
159. Hennings, D., G. Rosenstein, and H. Schreinemacher, Hydrothermal preparation of barium titanate from barium-titanium acetate gel precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 1991. **8**(2): p. 107-115.
160. Klemperer, W.G., V.V. Mainz, and D.M. Millar. Molecular building-block approach to the synthesis of ceramic materials. in *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1986.
161. Klemperer, W.G., V.V. Mainz, and D.M. Millar. Solid state multinuclear magnetic resonance study of the sol-gel process using polysilicate precursors. in *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1986.
162. Da Costa, G.C.C., et al., Phase formation and characterization of $BaBi_2Ta_2O_9$ obtained by mixed oxide procedure. *Materials Letters*, 2004. **58**(11): p. 1709-1714.
163. Hervoches, C.H., et al., Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics $SrBi_4Ti_4O_{15}$ and $Bi_5Ti_3FeO_{15}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. **164**(2): p. 280-291.
164. Hervoches, C.H., et al., Erratum: Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics $SrBi_4Ti_4O_{15}$ and $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ (*Journal of Solid State Chemistry* (2002) 164:2 (280-291)). *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. **166**(2): p. 449.
165. Maalal, R., Propriétés diélectriques et structurales de la phase d'Aurivillius mixte $Bi_7Ti_4NbO_{21}$. 1994, Université de Limoges: Limoges. p. 156.
166. Petricek, V., M. Dusek, and L. Palatinus, Jana2000. The crystallographic computing system. 2000, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
167. Samsonov, G.V., *The Oxide handbook*. 1973, New York: IFI/Plenum.
168. Subbarao, E.C., Ferroelectricity in $Bi_4Ti_3O_{12}$ and Its Solid Solutions. *Phys. Rev.*, 1961. **122**: p. 804.
169. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. 1978, Cleveland, Ohio: CRC Press.
170. Scott, J.F., et al. Some new results on strontium bismuth tantalate thin-film ferroelectric memory materials. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1996.
171. Brooks, K.G., et al., Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates. *Journal of Materials Research*, 1994. **9**(10): p. 2540-2553.
172. Chen, S.-Y., et al., Stability and formation of pyrochlore phase in doped $Sr_{0.8}Bi_{2.3}Ta_2O_9$ thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. **320**(1-3): p. 76-83.
173. Amanuma, K., T. Hase, and Y. Miyasaka, Preparation and ferroelectric properties of $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films. *Applied Physics Letters*, 1995. **66**(2): p. 221-223.

174. Frit, B. and J.P. Mercurio, *Crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992. **188**(1-2): p. 27-35.
175. Atsuki, T., et al., *Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by sol-gel method*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers*, 1995. **34**(9 B): p. 5096-5099.
176. Hayashi, T., T. Hara, and H. Takahashi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997. **36**: p. 5900.
177. Koiwa, I., et al., *Effect of annealing method to crystalize on $Sr_{0.9}Bi_{2.3}Ta_2O_{9+x}$ thin film properties formed from alkoxide solution*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 1998. **37**(1): p. 192-197.
178. Ono, S., et al., *Correlation between composition, microstructure, and ferroelectric properties of $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997. **144**(7).
179. Jimenez, R., et al., *Processing effects on the microstructure and ferroelectric properties of strontium bismuth tantalate thin films*. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2002. **75**(5): p. 607-615.
180. Hesse, D., et al., *TEM cross-section investigations of epitaxial $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$ thin films on $LaNiO_3$ bottom electrodes on CeO_2/YSZ -buffered $Si(100)$* . *Crystal Research and Technology*, 2000. **35**(6): p. 641-651.
181. Noguchi, T., T. Hase, and Y. Miyasaka, *Analysis of the dependence of ferroelectric properties of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films on the composition and process temperature*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 1996. **35**(9 SUPPL. B): p. 4900-4904.
182. Chung, C.W. and I. Chung, *Effect of pre-annealing on physical and electrical properties of $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films prepared by chemical solution deposition*. *Thin Solid Films*, 1999. **354**(1): p. 111-117.
183. Calzada, M.L., et al., *Rapid thermal processing of strontium bismuth tantalate ferroelectric thin films prepared by a novel chemical solution deposition method*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**(10-11): p. 1517-1520.
184. Jimenez, R., et al., *Temperature dependence of ferroelectric properties of SBT thin films*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**(10-11): p. 1601-1604.
185. Ryu, S.-O., *Characterization of Ferroelectric $(1-x)SrBi_2Ta_2O_9-xBi_3TaTiO_9$ Thin Films for Non-volatile Memory Applications*. 1999, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute: Blacksburg (Virginia).
186. Patil, K.C., et al., *Infrared spectra and thermal decomposition of metal acetates and dicarboxylates*. *Canadian journal of chemistry*, 1967. **46**: p. 257.
187. Baraldi, P., *Thermal behavior of metal carboxylates: III-metal acetates*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1982. **38**: p. 51.
188. Ouchi, A., et al., *Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms*. *Coordination Chemistry Reviews*, 1988. **92**: p. 29.

189. Shen, W.-N., et al., Synthesis of nanoporous bismuth films by liquid-phase deposition. *Journal of Materials Chemistry*, 2000. **10**(3): p. 657-662.
190. Chandler, C.D., C. Roger, and M.J. Hampden-Smith, Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. *Chemical Reviews*, 1993. **93**(3): p. 1205-1241.
191. Gurkovich, S.R. and J.B. Blum. Preparation of monolithic lead-titanate by a sol-gel process. 1984.
192. Tuttle, B.A., et al., Microstructural evolution of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films prepared by hybrid metallo-organic decomposition. *Journal of Materials Research*, 1992. **7**(7): p. 1876-1882.
193. Dekleva, T.W., et al., Sol-gel processing of lead titanate in 2-methoxyethanol: investigations into the nature of the prehydrolyzed solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988. **71**(5).
194. Schwartz, R.W., Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films. *Chemistry of Materials*, 1997. **9**(11): p. 2325-2340.
195. Ramamurthi, S.D. and D.A. Payne, Structural investigations of prehydrolyzed precursors used in the sol-gel processing of lead titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. **73**(8): p. 2547-2551.
196. Sengupta, S.S., et al., *Journal of Materials Research*, 1995. **10**: p. 1345.
197. Malic, B., et al., Homogeneity issues in chemical solution deposition of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. **25**(12 SPEC. ISS.): p. 2241-2246.
198. Arcon, I., et al., EXAFS study of PZT sols. *Materials Research Bulletin*, 2003. **38**(15): p. 1901-1906.
199. Zhu, W., et al., Raman, FT-IR and dielectric studies of PZT 40/60 films deposited by MOD technology. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1995. **6**(6): p. 369-374.
200. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 1997, New York: John Wiley.
201. Bao, D., et al., Preparation, electrical and optical properties of $(Pb,Ca)TiO_3$ thin films using a modified sol-gel technique. *Thin Solid Films*, 1999. **350**(1-2): p. 30-37.
202. Tang, X.-G., et al., Preparation and electrical properties of highly (111)-oriented $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ thin films by a sol-gel process. *Chemistry of Materials*, 2004. **16**(25): p. 5293-5296.
203. Yang, C.H., et al., Properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectric films prepared by chemical solution decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 2005. **284**(1-2): p. 136-141.
204. Kreisel, J., et al., *Phys. Rev. B*, 2001. **63**: p. 174101.
205. Wang, J., Z. Zhou, and J. Xue, Phase transition, ferroelectric behaviors and domain structures of $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}TiPb_xO_3$ thin films. *Acta Materialia*, 2006. **54**(6): p. 1691-1698.
206. Calzada, M.L., et al., Thermal-decomposition chemistry of modified lead-titanate aquo-diol gels used for the preparation of thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002. **23**(3): p. 221-230.
207. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 1986. **56**(9): p. 930 LP - 933.
208. Franke, K., et al., Modification and detection of domains on ferroelectric PZT films by scanning force microscopy. *Surface Science*, 1994. **302**(1-2).

209. Gruverman, A., O. Auciello, and H. Tokumoto, *Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1996. **14**(2): p. 602-605.
210. Harnagea, C., *Local piezoelectric response and domain structures in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated force microscopy*. 2001, Université de Halle: Halle.