

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et  
Aéronautique (SI-MMEA)

FACULTE des Sciences et Techniques

*Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface*

Année : 2013

Thèse N° 71-2013

## Thèse

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Florian JEAN**

le 17 décembre 2013

### **Elaboration et caractérisation de couches minces et d'objets nanométriques de pérovskite sans plomb $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$**

Thèse dirigée par Pascal MARCHET, Jean-René DUCLÈRE et Fabien RÉMONDIÈRE

#### **JURY :**

##### Président

Maryline GUILLOUX-VIRY

Professeur - ISCR, Rennes

##### Rapporteurs

Rachel DESFEUX

Professeur - UCCS, Lens

François WEISS

Directeur de Recherche CNRS - LMGP, Grenoble

##### Examineurs

Stéphanie DÉPUTIER

Maître de Conférences - ISCR, Rennes

Jean-René DUCLÈRE

Maître de Conférences - SPCTS, Limoges

Brice GAUTIER

Professeur - INL, Villeurbanne

Pascal MARCHET

Maître de Conférences HDR - SPCTS, Limoges

Fabien RÉMONDIÈRE

Maître de Conférences - SPCTS, Limoges



*A mes parents et à ma sœur*



# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de Science de Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR 7315), dirigé par le Directeur de Recherche CNRS Thierry Chartier. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je remercie également le Conseil Régional du Limousin pour son support financier.

J'exprime ma plus vive gratitude à Madame Maryline Guilloux-Viry pour avoir accepté la présidence de mon jury ainsi que pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe « Chimie des Matériaux » de l'institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR UMR 6226).

Je tiens à remercier Messieurs François Weiss et Rachel Desfeux d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et de juger ce mémoire de thèse.

Ce mémoire est le fruit de plusieurs collaborations avec différents laboratoires. Je remercie donc Mesdames Stéphanie Deputier et Sophie Ollivier pour leur accueil au sein de l'ISCR ainsi que pour leur aide et leurs précieux conseils. Je remercie également Messieurs Brice Gautier, David Albertini et Maksym Iazykov de l'INL pour leur travail, leur rigueur et leur savoir-faire concernant l'étude par PFM des objets nanométriques que je leurs ai fournis. Je suis également reconnaissant envers Messieurs Aurelian Crunteanu Stanescu, Matthieu Chatras et Damien Passerieux du laboratoire Xlim pour leur disponibilité et leur efficacité concernant la réalisation de mesures électriques spécifiques.

Je tiens à remercier respectueusement Monsieur Pascal Marchet pour ces trois années durant lesquelles il a encadré mes travaux de thèse, pour sa disponibilité, sa générosité, ses conseils avisés et les échanges que nous avons pu avoir.

Ces travaux ne seraient pas ce qu'ils sont si je n'avais pas été suivi par deux co-encadrants de choc. Je remercie Monsieur Jean-René Duclère pour sa patience, son soutien, son enthousiasme, sa rigueur scientifique, sa franchise et pour avoir été un mentor (durant ces trois années) et un ami (pour encore longtemps j'espère). De la même manière, je remercie Monsieur Fabien Rémondière pour sa gentillesse infinie, ses conseils, sa rigueur, ses

friandises (très important pour le moral en temps de rédaction) et pour m'avoir accompagné lors de mes premiers pas dans le monde de l'enseignement. A vous deux, cela a été un véritable plaisir de vous rencontrer et d'avoir pu travailler avec des personnes animées d'une telle passion. Sachez que vous avez toutes ma reconnaissance et mon amitié.

Bien sûr, je n'aurai pas pu mener seul les travaux expérimentaux et scientifiques durant ces trois années. Je remercie donc :

Messieurs Pierres Carles, Jo Le Lannic, Francis Gouttefangeas et Madame Ariane Meguekam Sado pour leurs images de microscopie. Pierre, merci de m'avoir montré que les hommes peuvent aussi faire deux choses à la fois : parler cuisine tout en observant des films minces. Francis, merci pour ta bonne humeur et pour m'avoir fait découvrir la vie rennaise.

Messieurs Alexandre Boule et Richard Mayet pour les études par diffraction des Rayons X. Alexandre, merci pour ta disponibilité, ta patience et pour nos discussions, qu'elles soient scientifiques ou non. Richard, merci pour avoir réussi à caser tous mes échantillons dans le D8 au dernier moment et pour les barbecues improvisés.

Monsieur Jean-Christophe Orliange pour la réalisation des nano particules et pour son expertise concernant les mesures par ellipsométrie. J-C, merci de t'être intéressé à nos idées et d'avoir participé à leur mise en œuvre.

Madame Julie Cornette pour son aide en spectroscopie UV-visible. Julie, merci pour ton sourire, pour ton soutien et la paire de chaussettes portée le jour de ma soutenance.

Madame Valérie Coudert pour les observations par microscopie à force atomique. Valérie, merci pour ta disponibilité et ta gentillesse.

Merci également à Messieurs Etienne Laborde, Nicolas Lory et Nicolas Calvé pour les analyses XPS, les pièces mécaniques et la résolution des pannes informatiques, respectivement.

Bien sûr je n'oublie pas les « petits jeunes » qui m'ont aidé au travers de stages, Claire Arnaud que j'ai eu plaisir à encadrer, Jean-Charles Desmoulin qui m'a fourni de précieux échantillons ainsi que le tandem Morgane Dolhen /Jonathan Raynaud qui a entamé les travaux sur la voie de synthèse hybride.

A vous tous, vous m'avez été d'une grande aide.

J'exprime également ma reconnaissance envers les membres permanents du laboratoire qui ont contribué au déroulement de cette thèse dans une ambiance conviviale grâce à leur sympathie. Merci à Jenny Jouin (in tartiflette we trust), Abid Berghout, Olivier

Nogera (« mouai »), Maggy Colas, David Hamani (« Ben-oui-qu'est-ce-que-tu-crois ? »), Chantal Damia (« Ca va le faire »), Philippe Thomas, Gaëlle Delaizir, Olivier Masson et André Lecomte.

Pour conclure, je voudrais remercier les « gens de ma génération », les thésards que j'ai côtoyés au cours de ces trois années et avec lesquels j'ai pu partager mes petits malheurs et mes grands bonheurs, mes moments de doutes et mes lueurs d'espoir, bref ceux qui ont éclairé mon quotidien.

Je commencerai par Stéphane Pommier et Julien Nguyen avec qui nous nous suivons depuis la licence. Stéphane, merci d'avoir pu compter sur toi, même le dimanche soir coincé à Boisseuil, Julien merci de nous avoir montré tes talents pour la danse disons... moderne, je n'aurais voulu manquer cela pour rien au monde.

Je remercie également mon collègue de bureau, Antoine Plat. Toinou, désolé pour toutes les blagues à deux balles que tu as dû endurer durant ces deux années. Il paraît que depuis mon départ ta thèse avance beaucoup plus vite... Bon courage pour la suite.

Enfin, tous mes remerciements vont à mes compagnons de pause-café et de sorties nocturnes, Laura Portal (toujours prête à rendre service), Guillaume Lévêque, Marie Lasgorceix (merci pour ton soutien et ta patience), Arnaud Le Febvrier (merci pour l'appart), Stéphanie Boursicot, Anthony Bertrand (et sa mère, pâtissière talentueuse), Anastasia Gulenko, Aénor Pons, Guillaume Bidron, et Alice Ravaux.

A vous tous, qui avez contribué à ces trois années inoubliables, je vous dis merci du fond du cœur. Que les oubliés me pardonnent.



# Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I - Bibliographie .....	7
I. Historique.....	9
II. Généralités sur la piezoélectricité et la ferroélectricité .....	10
III. Ferroélectricité et classes cristallines .....	12
IV. Matériaux piézo-ferroélectriques oxydes à structure pérovskite, avec et sans plomb ...	13
V. Films minces de NBT.....	24
VI. Electrodes de $\text{LaNiO}_3$ .....	30
VII. Synthèse de NBT aux échelles nanométriques et sub-microniques .....	31
VIII. Réalisations d'objets ferroélectriques de taille nanométriques supportés.....	36
IX. Bilan de l'étude bibliographique.....	37
Chapitre II - Techniques expérimentales et voies de synthèse utilisées pour réaliser et caractériser les films minces et objets nanométriques de NBT.....	39
I. Elaboration de films minces.....	41
II. Caractérisations microstructurales et structurales .....	48
III. Mesures des propriétés diélectriques et ferroélectriques.....	67
Chapitre III – Croissance, caractérisations et mesure des propriétés de films minces de NBT déposés par ablation laser pulsée sur divers substrats monocristallins .....	71
I. Détermination des paramètres de dépôts de films de NBT par ablation laser pulsée.....	73
II. Dépôts de films de NBT sur substrats de saphir présentant différentes coupes, avec et sans couche tampon de $\text{CeO}_2$ .....	76
III. Dépôts de films de NBT sur substrats de STO(001) avec et sans électrode inférieure de LNO.....	89
IV. Dépôts de films de NBT sur substrats de LAO(001).....	104
V. Conclusion du chapitre III.....	115
Chapitre IV - Réalisation d'objets de tailles nanométriques sous forme pulvérulente par voies chimiques et physique.....	117
I. Généralités sur les grands principes de la synthèse de nanomatériaux en solution.....	119
II. Application à la synthèse de poudres de NBT par diverses voies chimiques.....	127
III. Elaboration de nanoparticules par ablation laser pulsée en milieu liquide .....	166
IV. Conclusion du chapitre IV .....	180

Chapitre V - Réalisation d'objets de tailles nanométriques isolés et supportés sur substrats monocristallins par voies chimique et physique ; caractérisations structurales et propriétés électriques.....	183
I. Nature des différents substrats utilisés.....	185
II. Nano-objets de NBT réalisés sur substrats nus .....	187
III. Nano-objets de NBT réalisés sur substrats vicinaux de saphir- <i>c</i> platinés.....	194
IV. Propriétés électriques et piézoélectriques des nano-objets de NBT déposés par voie physique et voie chimique.....	207
V. Nano-objets de NBT réalisés sur substrats « classiques » platinés .....	214
Conclusion générale et perspectives .....	229
Références bibliographiques .....	239
Annexes .....	257

# *Introduction générale*

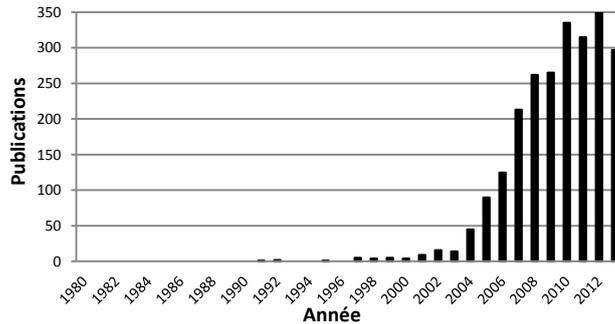


Les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques sont présents tout autour de nous et font partie intégrante de nos vies, même s'ils demeurent, au premier abord, invisible. Dans nos voitures, la consommation de carburant est optimisée par des injecteurs piézoélectriques et la sécurité est renforcée grâce à des airbags contrôlés par des accéléromètres. Nous utilisons, stockons et transportons nos données numériques grâce à des mémoires ferroélectriques non volatiles (FERAM) présentes dans nos disques durs (SSD) et nos clés USB (mémoire flash de type EEPROM). Nous communiquons à l'aide de « smartphones » équipés d'écrans tactiles et utilisant des filtres hyperfréquences (permettant le transfert de données aux antennes relais) faisant, eux aussi, appel aux matériaux ferro- et piézoélectriques.

A travers toutes ces applications sont apparues des contraintes technologiques et économiques qui ont poussé les constructeurs à miniaturiser de plus en plus leurs dispositifs. C'est ainsi que se sont développées les recherches sur les matériaux ferro- et piézoélectriques intégrés de taille de plus en plus réduite, notamment sous forme de films minces.

Actuellement, les composés à base de plomb tels que les titanates de plomb et de zinc (PZT) ou les manganato-niobates de plomb (PMN) constituent les meilleures familles de matériaux piézoélectriques et ferroélectriques adaptées à l'intégration dans des dispositifs comme des actionneurs piézoélectriques, des capteurs et des transducteurs. Cependant, en raison des dangers pour la santé et pour l'environnement que suscitent les métaux lourds, dont fait partie le plomb, l'utilisation de ce dernier s'est vue soumise à différentes directives européennes visant à la réduire. L'usage du plomb est donc toujours toléré pour les dispositifs piézoélectriques à l'heure actuelle, mais nul ne sait jusqu'à quand.

C'est pour cette raison que depuis un peu plus de 10 ans, l'activité de recherche autour des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques sans plomb s'est accentuée comme en témoigne la **Figure 1**. La Chine est particulièrement active dans ce domaine, suivie du Japon et des Etats-Unis. Certains matériaux découverts en même temps que les PZT sont, de ce fait, à nouveau étudiés. Afin de répondre aux nouveaux critères environnementaux et aux exigences de la microélectronique. On retrouve ainsi les phases d'Aurivillius ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), les niobates d'alcalins ( $(\text{Li}/\text{Na}/\text{K})\text{NbO}_3$ ) et les titanates de bismuth et d'alcalins ( $(\text{Na}/\text{K})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ).



**Figure 1 : Nombre d'articles publiés par an concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb de 1980 jusqu'à 2013. Recherche effectuée dans « Scopus », avec les mots clés suivants "lead-free" et "piezoelectric".**

Dans cette dernière famille, le titanate de bismuth et de sodium  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) apparaît comme un candidat prometteur en raison de ses bonnes propriétés piézoélectriques ( $d_{33} \approx 80$  pC/N) et ferroélectriques ( $P_r = 38$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Même si les propriétés de NBT mesurées sur céramiques massives sont maintenant bien connues, il reste encore de nombreuses études à conduire sur les films minces ou sur des « objets » présentant des échelles nanométriques.

C'est dans ce contexte en perpétuelle évolution qu'ont été menés les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Ceux-ci ont eu lieu au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR 7315) de Limoges, plus précisément dans l'axe 3 "Organisation structurale Multi-échelle des Matériaux". Ce travail a néanmoins été possible à travers deux collaborations étroites :

- une avec les membres de l'équipe "Chimie des Matériaux" de l'institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR UMR 6226) de l'Université de Rennes 1 qui ont mis à notre disposition leur savoir-faire quant à la croissance de matériaux oxydes par ablation laser pulsée
- une autre avec les membres de l'équipe "dispositifs électroniques" de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à l'INSA de Lyon qui ont mis à contribution leurs compétences dans le domaine de la microscopie à force atomique fonctionnant en mode piezoréponse.

Le travail présenté concerne l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques de NBT sous forme de films minces et d'objets de tailles nanométriques. Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le **chapitre I** décrit brièvement les matériaux ferroélectriques sans plomb étudiés et plus précisément le titanate de bismuth et de sodium. L'accent est mis sur la croissance hors du plan de films minces de ce matériau, ainsi que sur les propriétés électriques mesurées, sur ces mêmes couches. Les différents modes de synthèse (voies physique et chimique) permettant d'obtenir NBT à des échelles nanométriques seront également passés en revue. Enfin, ce chapitre justifiera nos motivations et les problématiques abordées lors de cette thèse.

Le **chapitre II** présente les diverses techniques expérimentales et voies de synthèse utilisées pour réaliser les films minces et les objets nanométriques de NBT, ainsi que les différents appareillages employés pour caractériser leur structure et microstructure, puis enfin mesurer leurs propriétés physiques (principalement électriques).

Le **chapitre III** est dédié à l'élaboration de films minces épitaxiés de NBT par ablation laser pulsée sur substrats monocristallins de nature oxyde ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ainsi, ce chapitre III comprend trois parties :

- (i) une étude portant sur la croissance de films de NBT sur substrats de saphir- $c$  et  $-r$ , avec et sans la présence d'une couche tampon de  $\text{CeO}_2$ ,
- (ii) des travaux traitant de la croissance de couches minces de NBT sur électrodes de  $\text{LaNiO}_3$ , elles-mêmes déposées sur substrats de  $(001)\text{SrTiO}_3$ ,
- (iii) des recherches exploratoires sur les propriétés diélectriques dans le domaine des hyperfréquences de films minces de NBT élaborés sur substrats de  $(001)\text{LaAlO}_3$ .

Les parties (i) et (ii) de ce chapitre abordent également la problématique du dopage des films par le manganèse et leur impact sur les propriétés électriques.

Nous nous sommes par la suite intéressés à la synthèse de nanoparticules de NBT par différentes voies, aussi bien physique que chimique. Ces travaux font l'objet du **chapitre IV**. Après avoir synthétisé et caractérisé nos propres étalons par voie chimique, de chimie douce (voie sol-gel) ou de chimie plus réactive (voie hydrothermale), nous avons cherché à obtenir des nanoparticules de NBT par des voies chimiques moins courantes (voie hydrothermale

assistée par chauffage micro-ondes), voire novatrices : il s'agit alors d'une voie solvothermale ou d'une voie de synthèse basée sur une hydrolyse contrôlée à l'interface entre deux phases liquides non miscibles. La dernière partie de ce chapitre présente quant à elle l'emploi d'une voie de synthèse physique : l'ablation laser pulsée en milieu liquide. Cette approche pour tenter de réaliser des nanoparticules de NBT est nouvelle.

Dans le but de mesurer les propriétés électriques d'objets de NBT aux échelles nanométriques, des nano îlots de NBT supportés sur substrats recouverts ou non d'une électrode ont été élaborés par voie sol-gel et par ablation laser pulsée. Ces travaux sont reportés dans le **chapitre V**. La possibilité d'isoler et d'auto-organiser les nano-objets de NBT à l'aide de substrats de saphir-*c* vicinaux nus a été démontrée. Par la suite, sont présentées et discutées les quelques mesures électriques réalisées sur ces nano-objets déposés sur substrats recouverts d'une électrode de platine.

Enfin, une conclusion dressera le bilan de ces études et s'ouvrira sur les perspectives suscitées par ces travaux

# *Chapitre I - Bibliographie*



*Ce chapitre aborde les principes fondamentaux de la piézoélectricité et de la ferroélectricité ainsi que les différents matériaux ferroélectriques avec ou sans plomb à structure pérovskite, dont le titanate de sodium et de bismuth  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ . La structure ainsi que les différentes propriétés de celui-ci seront présentées plus en détail. Une synthèse bibliographique portant sur les films minces de NBT, leur croissance sur divers substrats ainsi que leurs propriétés sera également faite. Les travaux traitant de la synthèse de NBT aux échelles nanométriques par voie chimique seront aussi étudiés avec un inventaire des différentes voies de synthèse utilisées et de leur impact sur la morphologie et la taille des particules obtenues. Enfin, une voie de synthèse physique de nanoparticules en suspension, l'ablation laser en milieu liquide, sera décrite : la potentialité de cette voie à être appliquée spécifiquement à l'élaboration de nanoparticules de NBT sera alors commentée.*

## **I. Historique**

En 314 avant J.C, le philosophe grec Théophraste remarqua l'apparition de charges à la surface de la tourmaline lorsque celle-ci était chauffée [1]. Ce phénomène, caractéristique de la pyroélectricité, sombra dans l'oubli jusqu'au début du 18<sup>ème</sup> siècle, où des néerlandais ramenèrent cette même tourmaline depuis les Indes. Un demi-siècle après, en 1747, le botaniste et physicien Carl Linnæus eut le pressentiment que ce phénomène pouvait être de nature électrique. Il fallut attendre un peu moins d'une dizaine d'années supplémentaires pour que le physicien allemand Franz Aepinus confirme que cette intuition était correcte et que ce comportement particulier était bien d'origine électrique [2]. En 1824, David Brewster nomma cet effet l'effet pyroélectrique, décrivant la capacité d'un matériau à générer une différence de potentiel temporaire lorsqu'il est refroidi ou chauffé [3].

La découverte de la pyroélectricité entraîna celle de la piézoélectricité. Charles-Augustin de Coulomb fut le premier à supposer que les charges électriques pouvaient être produites suite à l'application d'une pression sur l'objet piezoélectrique. Par la suite, René-Just Haüy et plus tard Antoine César Becquerel tentèrent de vérifier l'hypothèse de Coulomb, sans véritable succès [4]. Ce furent finalement les frères Pierre et Jacques Curie qui découvrirent l'effet piézoélectrique direct en 1880 [5]. Ils observèrent qu'en comprimant selon des directions précises des cristaux de tourmaline, de quartz, de sels de La Rochelle\* ou

---

\* également appelé sel de Seignette : Tartrate double de sodium et de potassium tétrahydraté :  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$

de sucre de canne, ces cristaux étaient capables de générer des charges en des endroits précis de leurs surfaces. Le physicien Allemand Wilhelm G. Hankel donna à ce phénomène le nom de piézoélectricité, du grec ancien « piezein » signifiant *presser* et « elektron » signifiant *ambre*, décrivant une substance capable d'en attirer une autre lorsqu'elle est frottée. Une année plus tard, le physicien franco-luxembourgeois Gabriel Lippmann prédit l'effet piézoélectrique inverse sur la base de calculs thermodynamiques, ce qui fut immédiatement vérifié de façon expérimentale par les frères Curie. La première application de l'effet piézoélectrique direct vit le jour lors de la Première Guerre mondiale avec l'invention du sonar mis au point par Paul Langevin en 1917. Le succès que rencontra ce dispositif incita à la recherche de nouveaux matériaux piézoélectriques et de nouvelles applications technologiques. Ainsi, on utilisa le sel de La Rochelle sous forme de monocristaux comme tête de lecture dans les premiers phonographes électroniques à partir de 1935. Aux alentours de 1950, pour cette application, on remplaça ce sel par des céramiques piézoélectriques qui, à leur tour, furent remplacées par des cartouches magnétiques dans les années 1970.

La Seconde Guerre mondiale eut une large influence sur le développement de nouveaux matériaux ferroélectriques. Indépendamment les uns des autres, en raison de la guerre, des équipes de recherche japonaises, russes et américaines découvrirent de nombreux matériaux ferroélectriques. Ces matériaux de synthèse possédaient de bien meilleures propriétés que leurs homologues naturels. Les premiers à être exploités furent le dihydrogénophosphate de potassium  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) et le sel d'ammonium ADP utilisés en acoustique sous-marine durant la Seconde Guerre mondiale. Puis, en 1945, vint le premier oxyde ferroélectrique à structure pérovskite, le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ , rendu populaire en raison de sa forte constante diélectrique. A peine 10 ans plus tard, le titanate de plomb et de zirconium (ou PZT) fut découvert et remplaça le titanate de baryum ainsi que pratiquement tous les matériaux piézoélectriques. A l'heure actuelle, le PZT et ses dérivés demeurent les matériaux piézoélectriques les plus utilisés en raison de leurs performances [6].

## **II. Généralités sur la piezoélectricité et la ferroélectricité**

### **II.1. Piézoélectricité**

Un matériau piézoélectrique est un matériau possédant la faculté de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique et vice-et-versa (**Figure 2**).

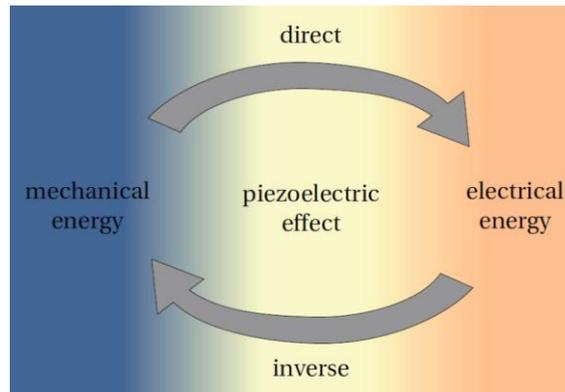


Figure 2 : Effets piézoélectriques direct et inverse [6].

L'effet piézoélectrique direct traduit la capacité d'un matériau à générer une charge électrique lorsque celui-ci est soumis à une contrainte mécanique. Il est intéressant de noter que la charge électrique est proportionnelle à cette contrainte via les coefficients  $d_{ijk}$  (constantes piézoélectriques = données matricielles). A l'opposé, l'effet piézoélectrique inverse traduit la capacité d'un matériau à se déformer lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. Là encore, la déformation est proportionnelle au champ électrique appliqué, via les « mêmes » constantes  $d_{ijk}$  (en réalité, il s'agit de la transposée de la matrice précédente). Ces propriétés bien particulières ont mené à un vaste champ d'applications. Parmi les plus connus, on retrouve les allumeurs à gaz, les injecteurs de moteur diesel ainsi que les déclencheurs d'airbag utilisant l'effet piézoélectrique direct mais aussi les actionneurs basés sur l'effet piézoélectrique inverse. Enfin, on peut citer les capteurs utilisés pour les systèmes de radars de recul intégrés dans les véhicules, dont le fonctionnement est basé sur les deux effets ; direct et inverse.

## II.2. Ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques font partie de la famille des matériaux ferroïques. Celle-ci comprend également les matériaux ferromagnétiques et ferroélastiques. Une des propriétés clés, commune à ces trois classes de matériaux, se caractérise sous la forme d'un cycle d'hystérésis (**Figure 3**) qui traduit le contrôle d'une caractéristique physique (aimantation  $M$ , polarisation  $P$ , déformation  $e$ ) par l'application d'un champ extérieur (magnétique  $H$ , électrique  $E$ , mécanique  $\sigma$ ).

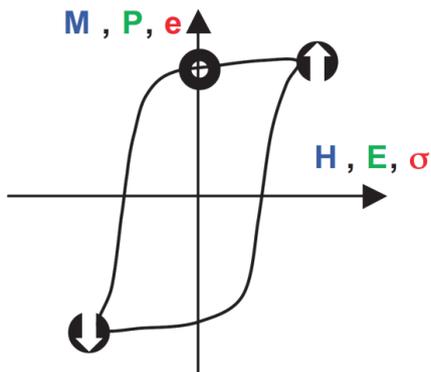


Figure 3 : Cycle d'hystérèse caractéristique d'un matériau ferroïque [7].

Deux conséquences importantes en découlent :

- 1) caractère rémanent de la caractéristique physique stimulée lorsque le champ est coupé.
- 2) possibilité d'annulation ou de renversement du signe de la caractéristique physique au moyen de la modulation du champ appliqué.

### III. Ferroélectricité et classes cristallines

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement reliées à leur symétrie cristalline et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique). La **Figure 4** résume les relations entre les différentes propriétés mesurées et les symétries macroscopiques existantes pour les cristaux.

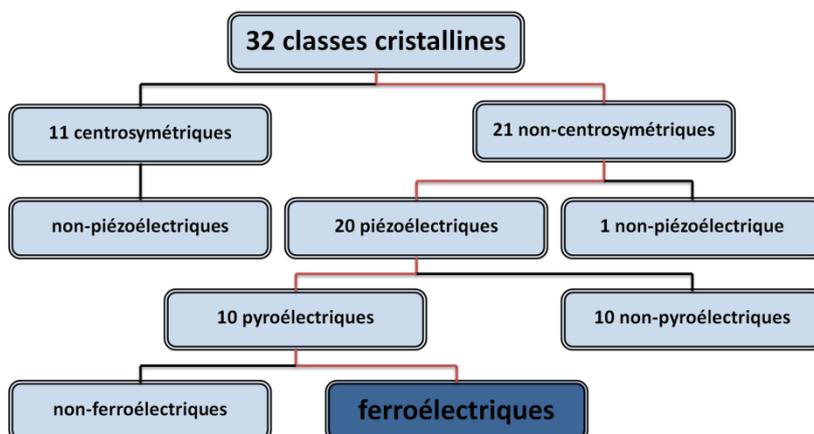


Figure 4 : Relations entre les différentes classes cristallines existantes et les propriétés électriques mesurées.

Parmi les 32 classes cristallines ou groupes ponctuels, 21 sont non-centrosymétriques, c'est-à-dire dépourvues de centre de symétrie : un cristal dont le groupe ponctuel fait partie de ces 21 classes serait donc piézoélectrique. Cependant, parmi celles-ci, la classe 432, bien que non-centrosymétrique, est non piézoélectrique car tous ses coefficients piézoélectriques sont nuls. Il n'y a donc réellement que 20 classes cristallines qui soient piézoélectriques, dans le sens où une contrainte mécanique entraîne une polarisation (effet direct) et un champ électrique peut induire une déformation (effet inverse).

Parmi ces 20 classes piézoélectriques, 10 d'entre elles présentent un axe polaire unique et correspondent à des cristaux polaires. Les classes concernées sont les classes : 1, m, 2, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6 et 6mm. De tels cristaux piézoélectriques possédant une polarisation électrique spontanée sont dits pyroélectriques. Une de leurs caractéristiques essentielles est que la polarisation spontanée varie avec la température. Parmi ces 10 classes pyroélectriques, certaines offrent la possibilité d'une inversion de la polarisation électrique par l'application d'un champ électrique  $\vec{E}$  : ce sont les classes ferroélectriques.

#### **IV. Matériaux piézo-ferroélectriques oxydes à structure pérovskite, avec et sans plomb**

##### **IV.1. La famille des titano-zirconates de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT)**

Les céramiques ferroélectriques les plus utilisées sont des solutions solides à base de titanate de plomb ( $\text{PbTiO}_3$ ) et de zirconate de plomb ( $\text{PbZrO}_3$ ), communément appelées PZT. La **Figure 5** représente le diagramme de phases du système  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ . Ces structures de type pérovskite ont été très largement étudiées et présentent des propriétés piézoélectriques exceptionnelles. Les matériaux PZT sont utilisés en tant que capteurs, actuateurs, sonars, microsystèmes électromécaniques (MEMS)... De plus, ces matériaux étant facilement polarisables et possédant un faible champ coercitif, ils sont également de bons candidats pour les applications de type mémoire ferroélectriques. Ils sont néanmoins sujets à des mécanismes de fatigue de la polarisation électrique suite aux cyclages répétitifs, si les électrodes associées sont de nature métallique [8,9]. Ce problème de fatigue peut cependant être résolu en faisant appel à des électrodes de nature oxyde [10,11].

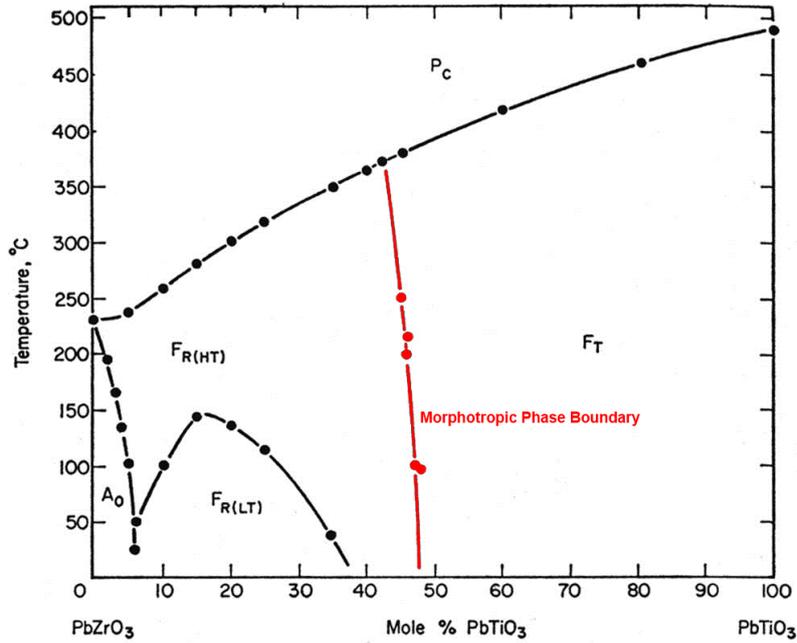


Figure 5 : Diagramme de phases de la solution solide  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ .  
 Avec :  $P_c$  : domaine de stabilité de la phase paraélectrique cubique,  
 $A_0$  : domaine de stabilité de la phase antiferroélectrique orthorhombique,  
 $F_{R(LT)}$  : domaine de stabilité de la phase ferroélectrique rhomboédrique  $R3c$  à basse température,  
 $F_{R(HT)}$  : domaine de stabilité de la phase ferroélectrique rhomboédrique à haute température  
 $F_T$  : domaine de stabilité de la phase ferroélectrique tétragonale  $P4mm$ .  
 d'après Jaffe *et al.* [12]

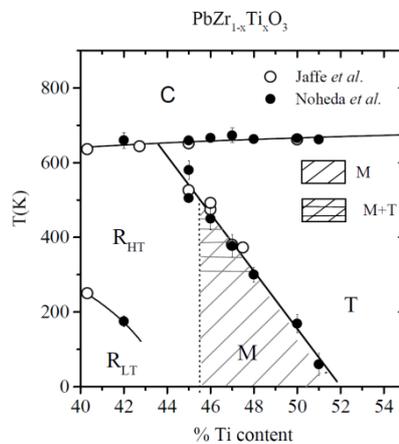


Figure 6 : Détail de la zone de transformation morphotrope (MPB) montrant la symétrie monoclinique du système PZT [13].

La composition pour laquelle les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques sont les meilleures se situe dans une zone du diagramme de phases où le rapport  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$  est proche de 1 (Figure 5). Cette zone, appelée zone de transformation morphotrope (Morphotropic Phase Boundary - MPB), est à l'origine des propriétés exceptionnelles des PZT et a longtemps été attribuée à la coexistence de deux phases (rhomboédrique et

tétragonale) « métastables » autour de la frontière. Ce n'est qu'au début des années 2000 que Noheda *et al.* [14] mirent en évidence l'existence d'une ou plusieurs phase(s) intermédiaire(s) à basse température, sur une gamme de composition très étroite située entre ces deux phases (**Figure 6**). Cette phase, de symétrie monoclinique, offre une sorte de "passerelle" entre les phases tétragonale et rhomboédrique. En effet, cette phase monoclinique présente la particularité suivante : les cations se déplacent dans un plan (au lieu d'une direction particulière), compris entre les directions  $[111]_P$  et  $[001]_P$  de la maille pseudo-cubique, qui sont respectivement les directions de polarisation de la maille rhomboédrique et tétragonale. Ainsi, sous l'application d'un champ électrique, la réorientation des domaines ferroélectriques est facilitée, conduisant alors aux propriétés ferroélectriques et piézoélectriques "exceptionnelles". Cette notion de MPB n'est cependant pas définitivement établie et le débat sur la composition à la MPB et tout simplement la définition même de la MPB est encore ouvert [15,16].

#### **IV.2. Pourquoi les matériaux piézo-ferroélectriques sans plomb ?**

Comme nous venons de le décrire, les matériaux piézo-, ferroélectriques les plus utilisés demeurent les matériaux à base de plomb, avec notamment la famille phare des PZT.

Or, ces dernières années, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été mises en place dans le but de limiter les substances toxiques [17]. Parmi les éléments visés figurent notamment les métaux lourds (Pb, Cd, Hg, Cr<sup>IV</sup>), tel que le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer [18]. Ces mesures sont complétées par des réglementations sur la récupération et le recyclage du matériel en fin de vie [19–21]. Dans l'Union Européenne, c'est la directive RoHS<sup>†</sup> qui impose des restrictions sur l'usage des matériaux contenant du plomb.

Même si les céramiques piézo-, ferroélectriques sont, pour l'instant, exclues du champ d'application de la directive, le développement de matériaux sans plomb constitue un axe majeur de la recherche sur les piézoélectriques. Ces recherches ont ainsi amené à revisiter et modifier certains matériaux piézoélectriques tels que les structures en feuillets type phases d'Aurivillius [22], le titanate de baryum (et ses dérivés) [23,24], les niobates d'alcalins

---

<sup>†</sup> Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment

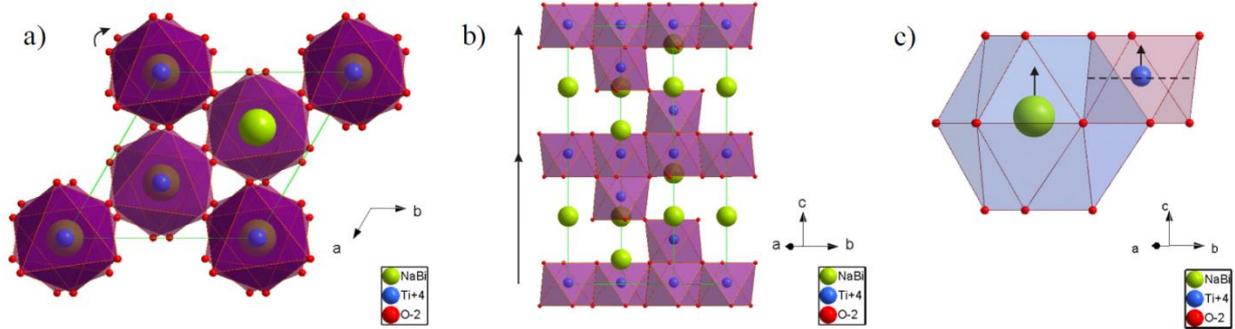
(Li/Na/K)NbO<sub>3</sub> [25–27] et les titanates de bismuth et d'alcalin (Na/K)<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (et leurs solutions solides) [28,29]. Certains de ces matériaux, notamment les deux dernières familles, peuvent sous certains aspects, concurrencer les matériaux à base de plomb de type PZT. Notre choix s'est porté sur le titanate de sodium et de bismuth Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> compte tenu de ses caractéristiques détaillées ci-après, mais également de l'historique des thématiques de recherche et des compétences spécifiques de notre laboratoire.

### IV.3. Le titanate de bismuth et de sodium Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (NBT)

Bien que de nombreuses études aient été entreprises, aussi bien à travers des approches "globales" (diffraction des rayons X et de neutrons) que "locales" (microscopie électronique en transmission, spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)), la compréhension de la structure de NBT à température ambiante ainsi que ses transitions de phase en fonction de la température sont toujours discutées. De récentes publications ont cependant jeté un regard nouveau sur la structure réelle de NBT à température ambiante (voir partie suivante).

#### IV.3.1. Structure cristalline de NBT à température ambiante

Le composé Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (NBT) a été découvert en 1961 par Smolenskii *et al* [30]. Il est alors décrit comme un composé à structure pérovskite de type ABO<sub>3</sub> dans laquelle, le site cuboctaédrique A est occupé de manière aléatoire par le sodium Na<sup>+</sup> et le bismuth Bi<sup>3+</sup>, tandis que le titane Ti<sup>4+</sup> est en site octaédrique B. La maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique *R3m* [31]. Des études menées par diffraction des neutrons sur monocristal ont, par la suite, précisé que le groupe d'espace était *R3c* [32] et les paramètres de la maille multiple hexagonale ont été déterminés comme étant :  $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$  et  $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$  [33]. La **Figure 7** présente cette structure vue selon l'axe [001]<sub>H</sub> et selon l'axe perpendiculaire [210]<sub>H</sub>.



**Figure 7 : Représentation de la structure de NBT à température ambiante avec :**  
**a) Vue suivant  $[001]_H$  (axe d'ordre 3). La rotation des octaèdres est symbolisée par la flèche.**  
**b) Vue suivant  $[210]_H$  (perpendiculairement à l'axe d'ordre 3). Le doublement de la maille suivant l'axe "c<sub>H</sub>" est visualisé par les flèches.**  
**c) Représentation des cavités oxygénées des cations A (cuboctaèdre bleu) et B (octaèdre violet). Les cations A et B sont déplacés hors du centre de leur cavité suivant "c<sub>H</sub>".**  
**D'après Dorcet *et al.* [34].**

A partir des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt [35], le facteur de Goldschmidt "t" de NBT, a été calculé. Ce facteur, également appelé facteur de tolérance, permet d'expliquer la stabilité de la structure pérovskite et de prévoir les distorsions dues aux mouvements des ions  $A^{n+}$  et  $B^{m+}$ . Ce facteur géométrique tient compte des rayons ioniques et quantifie l'écart à la structure idéale. Il est défini par la relation  $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$  où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont les rayons ioniques respectifs des cations  $A^{n+}$  et  $B^{m+}$ , et de l'ion oxyde  $O^{2-}$ . La valeur obtenue étant légèrement inférieure à 1 ( $t=0,99$ ), une légère distorsion est attendue par rapport à la maille pérovskite prototype. En fait, deux distorsions sont observées expérimentalement :

- Les octaèdres d'oxygène présentent des rotations correspondant au système de tilts  $a^-a^-a^-$  (Notation de Glazer<sup>‡</sup>) [36]. Les trois rotations autour des trois axes principaux de la pérovskite sont équivalentes et elles correspondent par conséquent à une seule rotation autour de l'axe  $[111]_p$  de la structure prototype (**Figure 7a**). Du fait de cette rotation, la

<sup>‡</sup> Selon Glazer, il existe 23 systèmes possibles de rotation des octaèdres. Ces systèmes sont identifiés par une notation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. Une lettre (a, b ou c) est attribuée à chacun de ces axes, représentant une amplitude (ou angle) de rotation. Pour des rotations d'amplitudes identiques, la lettre est répétée (par exemple a a a pour des rotations identiques suivant les trois axes). De plus, chacune de ces lettres est affectée d'un exposant, décrivant l'alternance des rotations d'une couche d'octaèdres à la suivante selon la direction considérée. Un "0" est affecté à la lettre lorsqu'il n'y a pas de rotation, un "+" est utilisé lorsque les octaèdres pivotent en phase (c'est-à-dire lorsque les octaèdres d'une couche n pivotent dans le même sens que ceux de la couche n+1) et un "-" lorsque les octaèdres pivotent en antiphase (c'est-à-dire lorsque les octaèdres d'une couche n pivotent dans le sens contraire de ceux de la couche n+1).

maille de NBT est doublée suivant l'axe  $[111]_p$ , équivalent à l'axe  $c$  de la maille hexagonale (**Figure 7b**).

- Les cations  $A^{n+}$ , tout comme les cations  $B^{m+}$ , ne sont pas situés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques, mais sont déplacés selon la direction de l'axe d'ordre 3 (dans la maille pseudo-cubique, le long de  $[111]_p$ ) (**Figure 7c**). C'est ce déplacement qui confère à NBT son caractère polaire (existence de moments dipolaires à l'échelle de la maille) et les propriétés qui en découlent.

La structure rhomboédrique et le groupe d'espace  $R3c$  associés à NBT à température ambiante sont néanmoins, depuis quelques années, rediscutés et redéfinis. En effet, Gorfman *et al.* ont observé que NBT possédait une symétrie plus faible que la symétrie rhomboédrique. Des expériences de diffraction des rayons X haute résolution sur des monocristaux de NBT ont démontré que la maille de NBT serait plus vraisemblablement monoclinique et appartiendrait au groupe d'espace  $Cc$  [37]. Ces résultats ont été étayés, toujours sur des monocristaux, par des observations en microscopie optique en lumière polarisée où l'orientation optique des cristaux observés présente une large distribution angulaire, sans parois de domaines cristallographiquement orientés clairement visibles, ce qui est cohérent avec la symétrie monoclinique [38].

Remarque : par souci de simplicité, nous indexerons les pics de Bragg en considérant la structure moyenne de NBT comme assimilée à une maille pseudo-cubique.

#### IV.3.2. Evolution de la symétrie cristalline de NBT avec la température

Les travaux portant sur l'étude en température de NBT [31–33,39,40] s'accordent à montrer qu'au moins deux transitions de phase s'opèrent dans ce composé. Sans entrer dans les détails (car nous avons travaillé uniquement à température ambiante), nous rappellerons qu'il existe des transitions de phases complexes au sein de NBT. Ses trois variétés polymorphiques à pression atmosphérique sont donc : une variété monoclinique (M) d'après les travaux les plus récents, une tétragonale (T) et une cubique (C). La **Figure 8** rassemble les gammes de température sur lesquelles les différentes variétés polymorphiques de NBT sont observées.

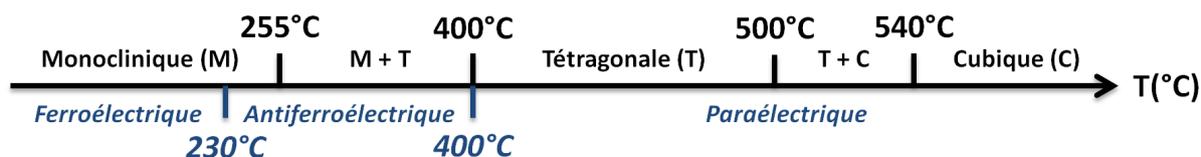


Figure 8 : Schéma des différentes transitions de phase rencontrées pour NBT avec l'augmentation de la température.

### IV.3.3. Autres particularités structurales de NBT

#### *Problématique ordre/désordre dans la pérovskite*

La structure moyenne de NBT se décrit donc en considérant l'occupation statistique ( $\frac{1}{2}\text{Na}^+$ ,  $\frac{1}{2}\text{Bi}^{3+}$ ) en site A. Néanmoins, la question d'un ordre local Na/Bi s'est posée.

D'un côté, des travaux menés par spectroscopie Raman et infrarouge [40], ainsi que par diffusion inélastique des neutrons [32], suggèrent l'existence d'un ordre local entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  sur une large gamme de température, incluant les trois variétés polymorphiques de NBT. Balagurov *et al.* [41] ont révélé par diffraction des neutrons l'existence d'une modulation incommensurable suivant une direction de type  $\langle 100 \rangle_P$ . Selon ces auteurs, cette modulation serait induite par l'existence d'un ordre local entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$  sur le site A, ayant pris naissance à plus haute température dans la phase tétragonale.

D'un autre côté, différentes expériences menées *in situ* en température par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres ont montré l'existence d'un désordre structural entre les cations du site A [33,39,42].

#### *Déplacement des cations*

Jones et Thomas ont démontré par des expériences de diffraction des neutrons et des rayons X que le déplacement du bismuth selon l'axe polaire était plus important que celui du sodium et du bismuth [33]. Ces déplacements ont lieu pour permettre aux cations d'atteindre une valence proche de leur valeur idéale. Cependant, malgré ce déplacement important, il semble que le bismuth ne parvienne pas à atteindre sa valeur idéale (+3).

Par ailleurs, des études EXAFS ont montré l'existence d'une composante radiale de déplacement perpendiculairement à l'axe d'ordre 3 pour le bismuth, en plus du déplacement suivant cet axe [43]. La direction de ce déplacement supplémentaire varie d'un site à l'autre et est probablement d'origine dynamique.

De même, lors d'une étude en fonction de la pression, Kreisel *et al.* [44] ont mis en évidence par diffusion des rayons X l'existence de zones de type Guinier-Preston très fines, orientées selon la direction  $[001]_P$  de la maille pseudo-cubique. Ainsi, au déplacement cationique classiquement invoqué selon  $[111]_P$  viendrait s'ajouter un déplacement supplémentaire du bismuth suivant la direction  $[001]_P$ . Un groupe d'espace monoclinique résultant  $Cm$  a été proposé pour décrire la structure de ces zones de Guinier-Preston. En outre, des simulations Monte-Carlo ont montré que les zones de Guinier-Preston ne correspondent pas à une région de ségrégation de sodium ou de bismuth.

Dorcet *et al.* [45] ont montré, par microscopie électronique en transmission, outre la présence d'une structure rhomboédrique, l'existence de plaquettes tétraogonales  $(001)_T$ . Celles-ci se développent dans les trois plans de base de la structure cubique prototype et sont distribuées de façon hétérogène dans la matrice  $R3c$ . Ces plaquettes seraient alors responsables de l'existence de la phase modulée monodimensionnelle  $\langle 100 \rangle_P$  qui se développe localement au sein des cristaux et expliquent donc l'écart à la symétrie cristalline  $R3c$  généralement invoqué dans NBT. Cette phase modulée résulte alors de la modulation des contraintes à l'interface entre plaquettes tétraogonales et matrice rhomboédrique.

Plus récemment, Aksel *et al.* ont extrait la fonction de distribution de paires (Pair Distribution Function - PDF) d'analyses par diffusion totale des rayons X et des neutrons et ont indiqué que les cations  $Na^+$  et  $Bi^{3+}$  avaient des positions atomiques légèrement différentes les unes des autres [46]. De la même manière, par diffusion totale des neutrons, Keeble *et al.* ont mis en avant la capacité du bismuth à se déplacer suivant deux directions différentes dans la pérovskite, induisant ainsi une rotation de la polarisation. D'après eux, ce phénomène peut être ajusté par substitution chimique afin de modifier les champs électriques et élastiques locaux [47].

A travers toutes ces études, il apparaît que la structure de NBT à l'échelle locale n'est pas encore parfaitement comprise. L'une des particularités de NBT est de cristalliser à température ambiante dans une structure moyenne non-cubique, ce qui le distingue d'un grand

nombre de relaxeurs. La présence simultanée de tilts d'octaèdres et de déplacements des cations est à l'origine d'une succession complexe de transitions de phases structurales et diélectriques en fonction de la température, qui sont présentées plus en détail dans la thèse de V. Dorcet [34]. Par ailleurs, NBT présente à la fois un ordre ferroélectrique à longue distance et un comportement relaxeur, ce qui le distingue des ferroélectriques simples comme  $\text{BaTiO}_3$  et des relaxeurs comme  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ .

#### IV.3.4. Propriétés physiques de NBT

##### a. Propriétés électriques

À température ambiante, NBT est ferroélectrique et possède les caractéristiques suivantes : une polarisation rémanente  $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  associée à un champ coercitif  $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$  [48–51]. Sa température de Curie est  $T_c = 320^\circ\text{C}$  (dans ce cas, la température de Curie ne correspond pas à une transition structurale mais à la température du maximum de la permittivité diélectrique) et sa température de dépolarisation, correspondant à l'apparition d'une variété anti-ferroélectrique, est d'environ  $230^\circ\text{C}$  [34].

En qualité de ferroélectrique, NBT possède également de bonnes propriétés piézoélectriques :  $d_{33} = 78 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $d_{31} = 15 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $d_{15} = 87 \text{ pC}/\text{N}$ ,  $k_{33} = 0,47$  [52].

Enfin, ses propriétés diélectriques sont les suivantes :  $\epsilon_r \sim 500$  [53] et  $\tan \delta = 0,04 - 0,05$  [34] mesurées à une fréquence  $f = 100 \text{ kHz}$ .

##### b. Propriétés optiques

Il existe un nombre restreint de publications concernant les propriétés optiques linéaires (indice de réfraction  $n_0$ , coefficient d'extinction  $k$ , valeur du gap optique  $E_g$  et nature de la transition (directe ou indirecte) de NBT sous différentes formes (monocristaux, poudres micro/nanostructurées et couches minces).

Dans le cadre de poudres micro/nanostructurées, Li *et al.* [54] ont déterminé le seuil d'absorption par mesure de réflexion diffuse : la transition est supposée autorisée directe, pour une valeur de gap optique de  $3,08 \text{ eV}$ . Zeng *et al.* [55] ont déterminé expérimentalement un gap de  $3,03 \text{ eV}$  par mesure du spectre d'absorption optique sur des monocristaux. Ils ont aussi

établi pour NBT, à partir de calculs du premier principe, une valeur de gap direct de 2,1 eV, valeur plus faible que celle déterminée expérimentalement.

Sous forme de films minces de NBT pur, la mesure des propriétés optiques a fait l'objet de deux publications. Pour un film mince de NBT réalisé par voie sol-gel, Kim *et al.* ont mesuré le gap optique et l'indice de réfraction par spectroscopie UV-visible et ont obtenu une valeur d'indice de réfraction égale à 2,16 pour une longueur d'onde de 898 nm ainsi qu'une valeur du gap optique environ égale à 3,0 ou 3,50 pour une transition supposée indirecte ou directe respectivement [56]. Bousquet *et al.* ont, quant à eux, déterminé ces propriétés par mesure de la transmission optique dans les domaines de l'ultraviolet-visible-proche infra-rouge, combinées à des mesures par ellipsométrie spectroscopique sur des films minces épitaxiés déposés sur des substrats monocristallins de MgO (001) [57]. Par mesure de la transmission optique, des valeurs de gap optique égales à 3,30 et 3,40 eV, pour des transitions indirecte et directe ont été respectivement obtenues. Une valeur d'indice de réfraction de 2,402 (à 888,5 nm) a également été mesurée, valeur différente de celle obtenue par Kim *et al.* De plus, la valeur de la dispersion en fonction de la longueur d'onde ( $n_{\infty}$ ) a été extraite et est égale à 2,321. Par ellipsométrie, les valeurs de gap optique et d'indice de réfraction mesurées sont 3,18 eV et 2,346 (à 2066 nm), respectivement, ce qui est concordant avec les résultats obtenus en transmission optique. Enfin, on notera que ces auteurs ont également réalisé des mesures par réflexion diffuse sur des poudres de NBT qui ont permis d'établir un gap optique de 3,26 eV ; valeur en accord avec tous les précédents résultats.

Enfin, le gap optique et l'indice de réfraction ont été mesurés sur des films de NBT non pur. S. Zhang *et al.* ont déterminé, par ellipsométrie spectroscopique, le gap optique d'un film mince de  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})(\text{Ti}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}_3$  élaboré par voie sol-gel sur un substrat de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si [58]. Une valeur égale à 3,28 eV a été obtenue, ce qui est proche des valeurs observées pour les films de NBT purs. T. Zhang *et al.* ont mesuré par transmission optique un gap optique égal à 3,45 eV et un indice de réfraction égal à 2,061 (à 532 nm) pour un film mince de  $(\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

#### IV.3.5. Avantages et inconvénients de NBT

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le principal inconvénient de NBT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés lors du processus de polarisation du matériau. Les

forts courants de fuite observés peuvent en effet résulter de la vaporisation du bismuth et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui conduisent à l'ancrage des parois de domaines ferroélectriques [59,60].

Afin de pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition du site A [61], doper et/ou former des solutions solides [62]. Nous opterons, pour notre part, pour le dopage par le manganèse (voir chapitre III - III.2.1).

#### IV.3.6. Influence de la stœchiométrie sur la structure et les propriétés de NBT

Un problème intrinsèque à ce composé concerne le contrôle rigoureux de sa stœchiométrie, eu égard à la volatilité de certains éléments présents (Na et Bi). L'une des solutions utilisées consiste, lors de sa synthèse à l'état solide, à diminuer le taux de titane d'environ 1% pour compenser les pertes en sodium et bismuth résultant de la synthèse [34].

Quelques études ont notamment été entreprises afin de comprendre et résoudre les problèmes de non-stœchiométrie rencontrés pour ce composé :

- **Effet de la concentration en sodium** : Spreitzer *et al.* [63] ont montré que la structure de NBT pouvait supporter jusqu'à 6% de lacunes de sodium en site A. La présence de ces lacunes diminue la distorsion de la maille ( $\alpha_p$  augmente pour se rapprocher de  $90^\circ$ ). La déficience en sodium induit une diminution de la polarisation rémanente et une augmentation du  $d_{33}$ , tandis que le champ coercitif reste constant. Ces résultats sont en accord avec ceux de Sung *et al.* [64] qui indiquent en plus que la déficience en  $\text{Na}^+$  conduit à une diminution de la température de dépolarisation. Ces résultats sont conformes à ceux de Takenaka *et al.* qui ont montré que la valeur du  $d_{33}$  augmentait avec la teneur en  $\text{Bi}^{3+}$  et diminuait avec celle en  $\text{Na}^+$  [61]. La température de dépolarisation dépend, en effet, de la distorsion de la maille et donc de la tétragonalité définie par le rapport  $c/a$ .
- **Effet de la concentration en bismuth** : Wang *et al.* ont montré que jusqu'à 6 % molaire d'excès en  $\text{Bi}^{3+}$ , NBT conservait la même structure [65]. L'augmentation en  $\text{Bi}^{3+}$  se traduit par une augmentation de la permittivité mais aussi des pertes diélectriques. Les coefficients piézoélectriques ( $k_p$  et  $d_{33}$ ) sont quant à eux maximaux pour un excès de 1% molaire en  $\text{Bi}^{3+}$  par enrichissement [66].

- **Effet du site A (sodium et bismuth) :** Zuo *et al.* [67] notent qu'avec un excès de sodium et de bismuth en site A (1 mol%), la permittivité et les pertes diélectriques diminuent tandis que les coefficients piézoélectriques ( $d_{33}$  et  $k_p$ ) augmentent.

## V. Films minces de NBT

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude des propriétés structurales et électriques de NBT à l'état massif ont fait l'objet de nombreux travaux. L'élaboration de films minces de NBT, nécessaire à la réalisation de dispositifs, a également été étudiée dans une moindre mesure. Une partie de notre étude concerne l'élaboration et la caractérisation des films de NBT pur. Ainsi, un état de l'art traitant de la fabrication et de l'étude des propriétés des couches minces de NBT va être présenté. Nous nous sommes uniquement concentrés sur les films minces de NBT pur, sauf en ce qui concerne l'étude de la croissance épitaxiale des films minces où nous avons inclus les solutions solides NBT-BaTiO<sub>3</sub> (NBT-BT). En effet, la croissance épitaxiale de films minces de NBT pur est encore assez peu discutée dans la littérature, tandis que celle des films minces de NBT-BT est déjà plus étudiée, en raison des bonnes propriétés piézoélectriques pour cette solution solide, résultant de l'existence d'une zone de transformation morphotropique autour d'une composition de 6% molaire de BaTiO<sub>3</sub> [68,69].

Différentes techniques ont été utilisées pour réaliser des films minces de NBT, que ce soit par voie chimique (sol-gel [56,70–79], décomposition d'organométallique [80], dépôt chimique en phase vapeur [81,82]) ou par voie physique (pulvérisation cathodique magnétron [60,83–86], ablation laser pulsée [57,87–91], dépôt physique en phase vapeur [92]).

### V.1. Contrôle de la stœchiométrie des films minces de NBT pur

Souvent, au niveau du film mince, la stœchiométrie a été atteinte uniquement lorsqu'un excès de sodium et/ou de bismuth était ajouté préalablement. Par exemple, Tang *et al.* ont publié sur la préparation et les propriétés électriques de films minces de NBT majoritairement orientés (111) et réalisés par voie sol-gel sur des substrats Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si commerciaux à partir d'un sol contenant un excès de 10% en bismuth [74]. En utilisant la voie sol-gel combinée à un traitement thermique rapide, Yu *et al.* ont déposé des films minces polycristallins de NBT à partir d'un sol contenant un excès de 10% molaire de sodium [73]. Concernant la réalisation de films minces par voie physique (ablation laser pulsée), de premiers

films minces réalisés au laboratoire par Duclère *et al.* ont été obtenus à partir d'une cible contenant un excès de 20% molaire en sodium et en bismuth [89]. Ces films ont été déposés sur des substrats monocristallins de saphir-*c* recouverts d'une électrode de platine épitaxiée selon la direction [111]. Néanmoins, ces films n'étaient pas monophasés, nécessitant donc une optimisation des paramètres de dépôt. Toujours au laboratoire, Bousquet *et al.* ont réalisé des films minces sur substrats monocristallins de SrTiO<sub>3</sub> (011) recouverts d'une électrode de platine (011) épitaxiée à partir de plusieurs cibles de NBT : l'une contenant un excès de 10% molaire de sodium et l'autre contenant un excès de 10% molaire de sodium et de 5% molaire de bismuth [88]. Des films monophasés ont cette fois-ci été obtenus pour les deux cibles. La cible contenant un excès de 10% de sodium avait déjà été utilisée pour une étude précédente durant laquelle des films de NBT monophasés et épitaxiés avaient été obtenus sur des substrats monocristallins de MgO (001) recouverts de platine [91].

## **V.2. Croissance des films minces de NBT et de solutions solides NBT-BT**

### **V.2.1. Substrats utilisés**

La majorité des films minces de NBT ont été déposés sur des substrats commerciaux de silicium platiné (Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si ou Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) [70,72–74,78–80,83,84,87,90]. Ces substrats présentent l'avantage d'avoir une surface conductrice pouvant servir d'électrode inférieure pour les mesures de propriétés électriques. Des substrats monocristallins recouverts d'une couche de platine épitaxiée ont également été utilisés, notamment le saphir-*c* [89], le SrTiO<sub>3</sub> orienté (011) [88] et le orienté MgO (001) [91]. Par ailleurs, des films minces de NBT ont également été déposés directement sur des substrats monocristallins tels que SrTiO<sub>3</sub> (001) [81,82], NdGaO<sub>3</sub> [82], MgO ou encore Si (001) et (111) [56,71,72]. Pour finir, on notera l'étude originale de Zhang *et al.* qui ont utilisé un verre conducteur d'oxyde d'étain dopé au fluor comme substrat [77].

### **V.2.2. Croissance polycristalline ou présentant une orientation préférentielle**

La plupart des films minces de NBT déposés par voie sol-gel sont polycristallins, que ce soit sur des substrats de silicium platinés [70,73,75,78–80] ou des substrats monocristallins de silicium (001) [56,71] ou (111) [72]. Parfois, une orientation préférentielle peut cependant être observée pour des films minces de NBT déposés sur substrats de silicium platiné. En

effet, Yang *et al.* ont obtenu une orientation préférentielle (011) [72], Tang *et al.* une orientation préférentielle (111) [74] et Zhou *et al.* une orientation préférentielle (001) [76].

Tous les films de NBT pur déposés par pulvérisation cathodique sont polycristallins [60,83–85], à l'exception d'un seul qui présente une orientation préférentielle (011) [86].

Par ablation laser pulsée, des films de NBT polycristallins ont été obtenus par Duclère *et al.* sur des substrats de saphir-*c* recouverts d'une électrode de platine [89] et par Daryapurkar *et al.* sur des substrats de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [90]. Une orientation préférentielle (111) a été obtenue par cette même équipe sur des films de silicium platiné avec cette fois-ci une électrode de platine orientée préférentiellement (111) [87].

### V.2.3. Croissance épitaxiale de films minces de NBT et de NBT-BT

Une de nos premières préoccupations demeure la croissance épitaxiale de couches minces de NBT réalisées sur divers substrats, mais de nature oxyde. Nous commençons donc par relever les différents articles pertinents, où la problématique de la croissance épitaxiale des films est abordée. A ce jour, les seuls films minces épitaxiés de NBT et de NBT-BT référencés dans la littérature ont été obtenus sur des substrats monocristallins par dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques [81,82], pulvérisation cathodique magnétron [93–96] et ablation laser pulsée [57,88,91,97]. Les trois orientations de croissance hors du plan rencontrées sont : (001), (011) et (111).

#### a. Croissance épitaxiale avec une orientation hors du plan (001)

Des films minces de NBT épitaxiés avec l'orientation de croissance hors du plan (001) ont été obtenus par dépôts chimiques en phase vapeur d'organométalliques sur des substrats monocristallins de SrTiO<sub>3</sub> (001) [81,82] et de NdGaO<sub>3</sub> (011) [82] par Schwarzkopf *et al.*

Par ablation laser pulsée, Bousquet *et al.* ont obtenus des films minces épitaxiés de NBT selon l'orientation de croissance hors du plan (001) sur des substrats de MgO nus [57] et sur des substrats de MgO préalablement recouverts d'une électrode de platine (001) épitaxiée [91]. Des films minces de NBT-BT épitaxiés selon cette même orientation de croissance hors du plan ont également été obtenus par cette technique de dépôt par Wang *et al.* sur des substrats monocristallins de (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0,3</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0,35</sub> (001) recouverts d'une couche de CaRuO<sub>3</sub> (001) épitaxiée.

Enfin, des films minces de NBT-BT épitaxiés (001) ont été obtenus par pulvérisation cathodique magnétron. Tanaka *et al.* ont en effet élaborés des films minces de NBT épitaxiés sur des substrats de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (001) [93], de STO (001) [93] et de MgO (001) [93,95,96] tous préalablement recouverts d'une électrode de platine (001) épitaxiée.

b. Croissance épitaxiale avec une orientation hors du plan (011)

Bousquet *et al.* sont les seuls à avoir obtenu des films minces de NBT pur épitaxiés selon la direction de croissance [011] par ablation laser pulsée sur des substrats monocristallins de  $\text{SrTiO}_3$  (011) recouverts d'une électrode épitaxiée de platine (011) [88].

Des films minces de NBT-BT épitaxiés selon l'orientation de croissance (011) ont été synthétisés par Tanaka *et al.* par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats monocristallins de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (011) [93], STO (011) [93] et MgO (011) [93–95] tous recouverts d'une électrode de platine (011) épitaxiée.

c. Croissance épitaxiale avec une orientation hors du plan (111)

Aucun film mince de NBT épitaxié avec l'orientation de croissance hors du plan (111) n'a été référencé dans la littérature. Tanaka *et al.* ont cependant obtenu un film de NBT-BT épitaxié selon l'orientation de croissance hors du plan (111) par pulvérisation cathodique sur un substrat monocristallin de MgO (111) recouvert d'une électrode de Pt (111) épitaxiée [95].

### V.3. Propriétés ferroélectriques et diélectriques des films minces de NBT pur

Concernant les propriétés ferroélectriques des films minces de NBT, les auteurs mentionnent souvent la difficulté d'obtenir des cycles qui saturent pour les champs forts en raison de l'existence de courants de fuite non négligeables au sein des échantillons [60,72,73,83,84,88]. Les propriétés ferroélectriques ont été mesurées en réalisant des hétérostructures de type métal/NBT/métal. Dans la quasi-totalité des cas<sup>§</sup>, l'électrode inférieure est constituée d'une couche de platine tandis que les électrodes supérieures sont soit en platine, soit en or.

---

<sup>§</sup> Seules trois études présentent une configuration différente : celle de Yang *et al.* qui ont fait des mesures en utilisant un semi-conducteur (silicium pur) comme électrode inférieure [72], celle de Zhang *et al.* qui ont utilisé un verre conducteur d'oxyde d'étain dopé au fluor comme électrode inférieure [77] et celle de Duclère *et al.* qui ont utilisé un alliage or-palladium pour leurs électrodes supérieures [89].

*Propriétés électriques des films minces de NBT pur déposés par voie chimique*

Les valeurs obtenues lors des mesures des propriétés électriques des films minces de NBT réalisés par voie chimique [72–76,80] sont rassemblées dans le **Tableau 1**. Dans le cas de films minces de NBT réalisés par voie chimique, la polarisation rémanente varie de 0,45 à 20,9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un champ coercitif allant de 15 à 200 kV/cm. La valeur de  $P_r$  la plus élevée a été obtenue pour un film mince de orienté préférentiellement (111) réalisé Tang *et al.* [74]. Nous précisons qu’aucune mesure ferroélectrique n’a été réalisée sur les films minces élaborés par dépôt chimique en phase vapeur d’organométalliques.

Concernant les propriétés diélectriques, les valeurs de permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et de pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) sont variables et s’étendent de 175 à 675 pour  $\epsilon_r$  et de 0,02 à 0,055 pour  $\tan\delta$  ; ces valeurs ayant été relevées à température ambiante, pour une fréquence de mesure de 100 kHz.

Auteur [Réf]	Technique de dépôt	Propriétés ferroélectriques			Propriétés diélectriques (à 100 kHz)	
		$E_{\text{appliqué}}$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$\tan\delta$	$\epsilon_r$
Yang <i>et al.</i> [72]	Sol-Gel	100	0,45	15	~0,02	360
Yu <i>et al.</i> [73]	Sol-Gel	1100	8,3	200	~0,02	275
Tang <i>et al.</i> [74]	Sol-Gel	210	20,9	112	~0,02	175
Hayashi <i>et al.</i> [75]	Sol-Gel	~550	15	160	X	X
Zhou <i>et al.</i> [76]	Sol-Gel	520	18,3	94	0,055	675
Xu <i>et al.</i> [80]	Décomposition d'organométalliques	550	~10	~130	0,035	425

**Tableau 1 : Propriétés ferroélectriques des films minces de NBT déposés par voie chimique.**

*Propriétés électriques des films minces de NBT pur déposés par voie physique*

Les valeurs obtenues lors des mesures des propriétés électriques des films minces de NBT réalisés par voie physique [60,83–92] sont rassemblées dans le **Tableau 2**. Dans le cas de couches minces réalisées par pulvérisation cathodique magnétron, les valeurs de polarisation rémanente oscillent entre 5 et 12,55  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un champ coercitif allant de

37,9 à 130,1 kV/cm. La valeur de  $P_r$  la plus élevée a été obtenue pour un film polycristallin réalisé par Quignon *et al.* [83]. Dans le cas des films minces réalisés par ablation laser pulsée, la valeur de polarisation rémanente est comprise entre 12,6 et 21,4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un champ coercitif allant de 85 à 187 kV/cm. La valeur la plus élevée a été obtenue pour des films présentant une orientation préférentielle (111) élaborés par Daryapurkar *et al* [87].

Concernant les propriétés diélectriques, les valeurs de permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et de pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) sont variables et s'étendent de 225 à 520 pour  $\epsilon_r$  et de 0,06 à 0,7 pour  $\tan\delta$  ; ces valeurs ayant été relevées à température ambiante, pour une fréquence de mesure de 100 kHz. Comme dans le cas du matériau massif, les pertes sont assez importantes. D'après Zhou *et al.*[60], le piégeage des lacunes d'oxygène au niveau des joints de grains provoque un ancrage des domaines ferroélectriques et est responsable des fortes pertes diélectriques observées à basse fréquence, ainsi que de la forte conductivité.

Auteur [Réf]	Technique de dépôt	Propriétés ferroélectriques			Propriétés diélectriques (à 100 kHz)	
		$E_{\text{appliqué}}$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$\tan\delta$	$\epsilon_r$
Quignon <i>et al.</i> [83]	RF magnetron sputtering	1500	12	125		
Zhou <i>et al.</i> [84]	RF magnetron sputtering	147	11,9	37,9	~0,06	470
Quignon <i>et al.</i> [86]	RF magnetron sputtering	700	5	55	0,03	520
Wu <i>et al.</i> [85]	RF sputtering		12,55	130,1		
Zhou <i>et al.</i> [60]	RF magnetron sputtering	147	11,9	37,9	0,06	475
Darby <i>et al.</i> [92]	Dépôt physique en phase vapeur		22,3 ( $\text{Na}_{21}\text{Bi}_{29}\text{Ti}_{50}$ )	~50 ( $\text{Na}_{21}\text{Bi}_{29}\text{Ti}_{50}$ )		
Daryapurkar <i>et al.</i> [87]	Ablation laser pulsée	625	21,4	187	0,07	350
Bousquet <i>et al.</i> [88]	Ablation laser pulsée	250	14,1	85	0,7	225
Duclère <i>et al.</i> [89]	Ablation laser pulsée		15,9	126		
Daryapurkar <i>et al.</i> [90]	Ablation laser pulsée				~0,7	~350
Bousquet <i>et al.</i> [91]	Ablation laser pulsée		12,6	94		

Tableau 2 : Propriétés ferroélectriques des films minces de NBT déposés par voie physique.

## VI. Electrodes de LaNiO<sub>3</sub>

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le but d'accéder à la mesure des propriétés électriques, les films minces de NBT ont été déposés sur des substrats de silicium platinés ou des substrats monocristallins recouverts d'une électrode de platine : une électrode de nature métallique constitue effectivement la très grande majorité des électrodes inférieures employées. Pour notre part, nous avons souhaité étudier la possibilité d'utiliser une électrode inférieure de nature oxyde. Ainsi, notre choix s'est porté sur le composé LaNiO<sub>3</sub> (LNO). Ce composé ternaire possède une structure de type pérovskite. La maille primitive de ce composé est rhomboédrique avec  $a_r = 5,641 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 60^\circ 49'$  [98]. La structure du composé LNO peut cependant être décrite dans une maille pseudo-cubique, avec un paramètre de maille alors égal à  $3,83 \text{ \AA}$ . Ce paramètre de maille proche de celui de NBT permet d'envisager une croissance épitaxiale dans le cadre d'une hétérostructure NBT/LNO. Ce composé est un oxyde semi-conducteur, avec une conduction assurée par les électrons (type n) et sa résistivité est de l'ordre de  $1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  à température ambiante, ce qui permet de l'utiliser comme contact électrique [99].

LNO est également un oxyde métallique très intéressant car il présente une composition chimique assez simple, ce qui permet un contrôle plus aisé. De plus, les paramètres de maille sont très proches de ceux de nombreux substrats monocristallins ainsi que de matériaux ferroélectriques ou multiferroïques. Cette particularité est très bénéfique pour l'obtention de films minces de LNO fortement texturés ou épitaxiés destinés à être utilisés dans des hétérostructures de type substrat/LNO ou LNO/ferroélectrique.

En outre, le composé LNO se trouve être très attractif, notamment dans le rôle d'électrode inférieure, pour remplacer le platine dans des dispositifs de mémoires non volatiles (Resistive Random-Access Memory – RRAM) ou encore des condensateurs ferroélectriques ou diélectriques. De nombreux auteurs ont rapporté que les propriétés ferroélectriques et diélectriques de films minces tels que PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [100,101], Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> [102], PbTiO<sub>3</sub> [103], (K,Na)NbO<sub>3</sub> [104] et BaTiO<sub>3</sub> [105] étaient améliorées de façon significative avec l'utilisation de LNO en tant qu'électrode inférieure.

Les électrodes de LNO sont le plus souvent réalisées par dépôt chimique en solution [106–108], pulvérisation magnétron [109–111], décomposition d'organométalliques [112,113] ou bien encore ablation laser pulsée [99,114]. Cette dernière méthode semble être la

plus efficace pour obtenir des films minces épitaxiés de LNO. En effet, des films épitaxiés de LNO ont été déposés par ablation laser pulsée sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001) à partir d'une cible stœchiométrique de LNO [99,114]. Les films ont été déposés à l'aide d'un laser type KrF (longueur d'onde de 248 nm). Durant les dépôts, les substrats sont portés à 700°C sous une pression variant de 0,45 à 0,3 mbar de dioxygène.

Le composé LNO a également été utilisé comme électrode inférieure pour le dépôt de films minces de solutions solides à base de NBT. Fang *et al.* ont mis en avant l'amélioration des propriétés ferroélectriques de films de NBT-BaTiO<sub>3</sub> déposés par voie sol-gel sur substrats de silicium platiné, grâce à l'incorporation d'une couche tampon de LNO [115]. En effet, l'introduction d'une couche tampon de LNO plutôt que l'utilisation directe du platine du substrat, permet d'orienter préférentiellement le film de NBT-BaTiO<sub>3</sub> le long de la direction [001]. La valeur de la polarisation rémanente est ainsi augmentée de 40%. Cette orientation préférentielle (001) des films déposés sur électrode de LNO est aussi observée par Guo *et al.* pour des films de NBT-BaTiO<sub>3</sub> [107] *et* par Qin *et al.* pour des films de NBT-BiFeO<sub>3</sub> [116].

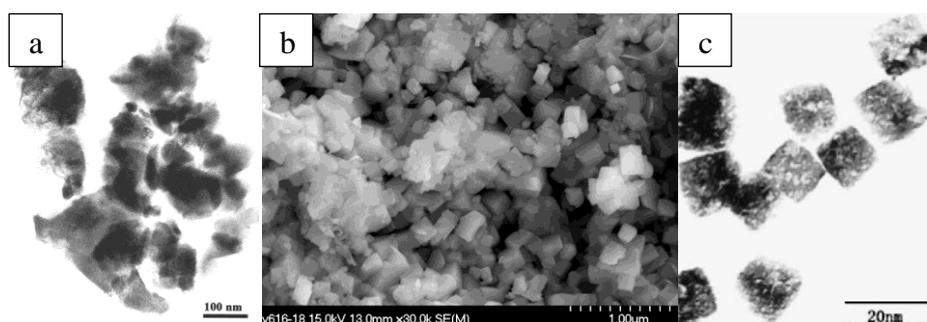
A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature, d'études concernant l'utilisation d'électrodes de LNO épitaxiées pour induire la croissance épitaxiale de films minces de NBT pur. Les études se rapprochant le plus de cette configuration sont celles de Yang *et al.* concernant des films de NBT dopés ou co-dopés au fer [113], ou au fer et au cérium [112]. Cependant, ces films ayant été réalisés par voie chimique (décomposition d'organométalliques), aucune croissance épitaxiale n'était constatée.

## **VII. Synthèse de NBT aux échelles nanométriques et sub-microniques**

### **VII.1. Synthèse par voie chimique**

De nombreuses études portant sur la fabrication d'objets nanométriques de NBT, majoritairement par voie chimique en solution ont été réalisées ces trente dernières années. Ces différentes synthèses donnent lieu à des objets nanométriques ou sub-microniques de tailles et de formes diverses. L'obtention de la phase pérovskite a systématiquement été vérifiée par diffraction des rayons X. Nous nous sommes concentrés sur les publications traitant de l'élaboration de particules de NBT pur de tailles nanométriques ; la taille correspondant à un des paramètres nous intéressant particulièrement, parmi la microstructure, la pureté et la dispersion des particules.

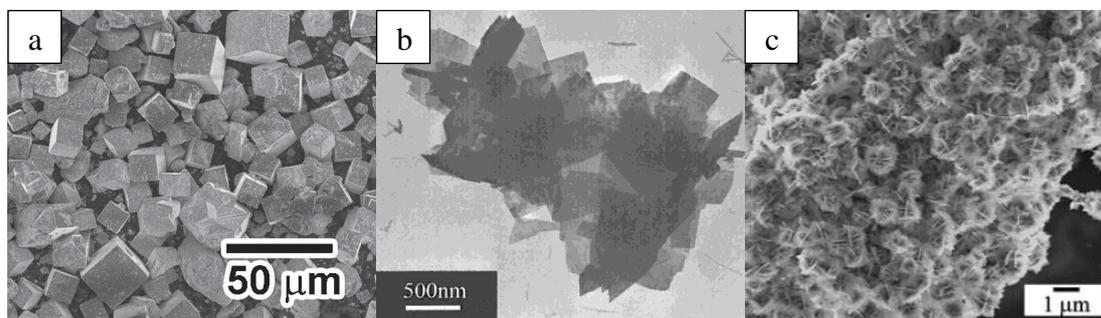
On retrouve ainsi la synthèse par voie sol-gel [117–121]. Ce type de synthèse se base sur deux mécanismes concurrentiels : l'hydrolyse et la polycondensation qui mènent à la formation d'un gel. Via cette voie de synthèse, les particules sont obtenues par séchage et calcination du gel formé lors de la réaction, la température de calcination ne dépassant jamais 700°C. Les précurseurs utilisés pour les cations en site A sont le nitrate de bismuth pentahydraté ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [117,119,120], l'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [121], l'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ) [117,119], le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) [120] et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [121]. Les précurseurs utilisés pour le cation en site B sont le n-butoxyde de titane (IV) ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) [117,119] et l'isopropoxyde de titane (IV) ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ) [120,121]. Les particules obtenues peuvent être de formes quelconques [118,121] (**Figure 9a**) ou bien cubiques (**Figure 9b** et **c**) [117,119]. Les particules se présentent généralement sous la forme d'agglomérats de plusieurs micromètres et leur taille, quant à elle, varie d'environ 20 nm [119] à 200 nm [117,121]. En général, la taille des particules augmente avec la température de calcination.



**Figure 9 : Exemples de poudres de NBT obtenues par le procédé sol-gel :**  
**(a) calcination à 700°C durant 6h à partir d'oxyde de bismuth, de carbonate de sodium et d'isopropoxyde de titane (IV) [121]**  
**(b) calcination à 550°C durant 2h à partir de nitrate de bismuth, d'acétate de sodium et de n-butoxyde de titane (IV) [117]**  
**(c) calcination à 800°C durant 1h à partir de nitrate de bismuth, d'acétate de sodium et n-butoxyde de titane (IV) [119].**

L'autre voie de synthèse fréquemment utilisée est la synthèse hydrothermale [54,122–128]. Le principe de ce type de synthèse repose sur la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits, grâce à une différence de solubilité dans le milieu. Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux correspondent à des températures et des pressions supérieures à 100°C et un bar, respectivement. La synthèse hydrothermale présente de nombreux avantages par rapport à la voie sol-gel pour la synthèse de particules tels qu'une cristallisation des particules in-situ, une meilleure nucléation, une vitesse de réaction plus élevée, un meilleur contrôle de la forme des particules et une température de synthèse plus

basse. En général, les particules sont synthétisées en milieu alcalin, la plupart du temps avec de l'hydroxyde de sodium à des températures comprises entre 160 et 200°C [124–126]. Le précurseur de bismuth le plus souvent utilisé est le nitrate de bismuth pentahydraté ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [54,124–128]. L'apport en titane se fait, pour sa part, à l'aide de n-butoxyde de titane (IV) ( $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ) [54,128], de sulfate de titane ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ) [124,127], de tetrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) [126] ou plus simplement d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [123,125]. Les particules obtenues peuvent avoir diverses formes et tailles, comme des cubes dispersés de 300 nm (**Figure 10a**) [123], des flocons de 300 à 500 nm (**Figure 10b**) [124] ou bien encore des fleurs sphériques nanostructurées et agglomérées, composées d'un cœur microsphérique et des feuillets nanométriques (**Figure 10c**) [54].



**Figure 10 : Exemples de poudres de NBT obtenues par synthèse hydrothermale en milieu alcalin :**  
**(a) réaction en autoclave à 250°C durant 3h à partir de hydroxyde de bismuth et d'oxyde de titane [123]**  
**(b) autoclave à 160°C durant 12h à partir de nitrate de bismuth et de sodium et de sulfate de titane [124]**  
**(c) autoclave à 170°C durant 10h à partir de nitrate de bismuth et de n-butoxyde de titane (IV) [54].**

Certaines études correspondent à des synthèses combinant deux techniques [129–131]. Les deux techniques précédentes ont par exemple été combinées afin de réaliser des objets de NBT de tailles nanométriques. En soumettant un gel synthétisé par voie sol-gel à un traitement similaire à ceux appliqués lors d'une synthèse hydrothermale, différentes structures unidimensionnelles tels que des nanotubes d'environ 10 nm de diamètre et 200 nm de long [131] ou des nanowhiskers d'environ 20 nm diamètre et 300 nm de long [129] sont obtenues. Par ailleurs, la voie physique (mélange d'oxydes) et la voie chimique (dissolution puis précipitation) ont été combinées pour réaliser des nanoparticules de 40 nm de NBT [132]. Dans ce cas, des poudres d'oxyde de bismuth et de sodium sont préalablement mélangées et calcinées afin de former la phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Cette poudre est alors mélangée dans de l'hydroxyde de sodium en présence d'éthanol et d'eau. La suspension ainsi obtenue est finalement mélangée à une solution de n-butoxyde de titane (IV) donnant lieu à un précipité blanc qui une fois séché et calciné correspond à la phase NBT pérovskite.

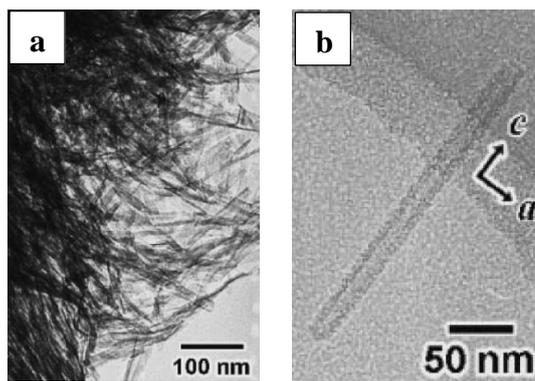


Figure 11 : Exemples de particules de NBT obtenues par voie hybride à partir d'isopropoxyde de titane IV, d'hydroxyde de bismuth et d'hydroxyde de sodium [131].

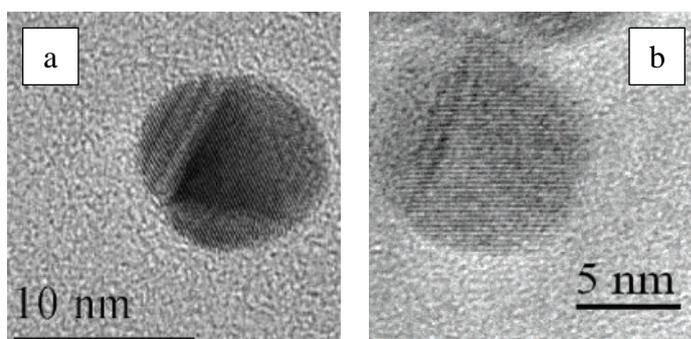
D'autres synthèses un peu plus « exotiques » ont été employées pour réaliser des poudres de NBT à l'échelle nanométrique. Parmi celles-ci, on peut mentionner les synthèses utilisant des sels fondus [133–135]. Dans ce cas, une matrice est tout d'abord formée dans un mélange de sels (généralement des chlorures ou bien des sulfates alcalins). Cette matrice est ensuite calcinée avec les réactifs nécessaires. La diffusion des espèces dans la matrice mène à la formation de NBT. Différentes microstructures ont été observées, tels que des whiskers ou des formes quelconques. Enfin, Sun *et al.* ont mis au point une synthèse par pyrogénéation couplée à une protection par du glucose, utilisant du sucre de canne et permettant d'obtenir des nanoparticules sphériques de NBT mesurant 50 nm à une température de 500°C [136].

## VII.2. Synthèse par voie physique : ablation laser en milieu liquide

L'ablation laser en milieu liquide est une technique flexible et simple à mettre en œuvre permettant d'élaborer des nanoparticules. Cette technique est récente puisque les premières expériences d'ablation laser en milieu liquide ont été menées par les équipes de Henglein et de Cotton en 1993 lorsque celles-ci ont ablaté des cibles de métaux purs dans différents solvants dans le but de réaliser des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques [137,138]. Deux cas de figure peuvent se produire :

- Soit la synthèse par ablation laser en milieu liquide est non réactive, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réaction entre le milieu liquide et les espèces ablatées et dans ce cas, les particules ont la même composition que la cible.
- Soit la synthèse par ablation laser en milieu liquide est réactive et, dans ce cas, des réactions ont lieu entre le milieu liquide et les espèces ablatées et les nanoparticules ont une composition différente de celle de la cible.

Communément, l'ablation laser en milieu liquide permet l'élaboration de nanoparticules de métaux purs d'oxydes métalliques ou de semi-conducteurs. On retrouve ainsi des nanoparticules d'or (**Figure 12a**) [139–141] ou d'argent (**Figure 12b**) [142], d'environ 10 nm de diamètre obtenues dans différents solvants tels que l'eau [141], l'acétonitrile [139,142], le N,N-diméthylformamide [142], le diméthyl-sulfoxyde [139] ou le toluène [140]. Des nanoparticules fortement agglomérées de ZnO d'environ 5 nm ont été réalisées par Drmosh *et al.* en ablatant une cible de zinc dans du peroxyde d'hydrogène à 3% [143]. Des nanosphères de TiO<sub>2</sub> d'environ 30 nm ont été élaborées par Tian *et al.* à partir d'une cible de titane plongée dans l'eau [144]. Là encore, les particules étaient très agglomérées. Dans les deux exemples précédents, la synthèse par ablation en milieu liquide est une illustration d'une synthèse réactive. Enfin, Gong *et al.* ont élaboré des nanoparticules de CdS de tailles inférieures à 10 nm en ablatant une cible de CdS dans l'eau déionisée [145].



**Figure 12 : Images obtenues par microscopie électronique en transmission de nanoparticules obtenues par ablation en milieu liquide : (a) or dans du diméthyl-sulfoxyde et (b) argent dans de l'acétonitrile.**

Amendola *et al.* ont mis en avant l'influence du solvant utilisé sur la nature des nanoparticules [146]. Une cible de fer pur a, par exemple, été ablatée dans différents solvants : éthanol, acétonitrile, diméthylformamide et tétrahydrofuran. Dans l'éthanol, des nanoparticules de  $19 \pm 11$  nm de Fe<sub>3</sub>C ainsi que des particules plus petites de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> d'environ 1 nm (observées par microscopie électronique en transmission haute résolution) ont été obtenues. Dans l'acétonitrile, ce sont des particules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (la différenciation entre ces deux structures étant délicate, il leur a été impossible de trancher) de taille égale à  $29 \pm 10$  nm qui ont été synthétisées. Des structures cœur-coquille composées d'un cœur de fer ( $20 \pm 7$  nm) et d'une coquille de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (environ 4 nm) ont été obtenues en ablatant la cible de fer dans du tétrahydrofurane. Enfin, dans le diméthylformamide, des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de  $30 \pm 15$  nm ont été synthétisées ainsi qu'une fraction amorphe contenant du carbone, sans doute due à la dégradation du solvant.

Des nanoparticules d'oxyde de compositions plus « complexes » (multi-cationiques) ont également été préparées. Gou *et al.* ont élaboré des nanoparticules de SrTiO<sub>3</sub> associées à des nanoparticules d'or [147]. Pour ce faire, une cible de SrTiO<sub>3</sub> a été ablatée dans de l'eau contenant déjà des nanoparticules d'or en suspension. Des nanoparticules Au-SrTiO<sub>3</sub> d'environ 10 nm sont ainsi obtenues. A noter que cette même équipe a obtenue des nanoparticules de Au-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de la même manière. Amans *et al.* ont, pour leur part, élaboré divers oxydes dopés (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> et Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (YAG)) à partir de cibles de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopées [148]. L'ablation est alors réalisée dans une solution aqueuse d'acide 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy] acétique. Cet acide à longue chaîne permet de stabiliser les objets formés, de limiter leur taille et de réduire leur distribution en taille.

A notre connaissance, il n'existe aucun travail portant sur la synthèse de nanoparticules d'oxydes composés de trois cations, comme c'est le cas pour NBT.

### **VIII. Réalisations d'objets ferroélectriques de taille nanométriques supportés**

Comme nous venons de le voir dans la partie précédente, la synthèse de NBT à l'échelle nanométrique a fait l'objet de plusieurs études. Cependant, les produits de synthèse étaient toujours sous forme pulvérulente. Or, dans le but de mesurer les propriétés électriques d'objets nanométriques isolés de NBT, il est tout d'abord nécessaire d'avoir un support conducteur pour ces objets isolés.

Différents matériaux ferroélectriques avec ou sans plomb, tels que des titanates ou des ferrites, à l'échelle nanométrique ont été déposés, certains par voie physique, d'autres par voie chimique, sur des substrats de manière à en mesurer les propriétés.

Concernant la voie physique, L. J. McGilly et J. M. Gregg ont fabriqués des plots de BaTiO<sub>3</sub> par FIB (Focused Ion Beam) sur des substrats de MgO recouverts de platine. Les objets mesuraient de 1,5 x 1,5 μm<sup>2</sup> à 6,5 x 6,5 μm<sup>2</sup> de largeur et 300 à 400 nm de hauteur [149]. Des « super » domaines ferroélectriques orientés à 180° les uns des autres, eux-mêmes composés de sous-domaines orientés à 90° ont été imagés par microscopie à force atomique en mode piezoréponse (PFM), sur un plot.

Concernant la voie chimique, des nano-plots de BiFeO<sub>3</sub> ont été déposés sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub> dopés au niobium par Jung et Son en utilisant une pointe d'un rayon

inférieur à 10 nm trempée dans un sol de précurseur excédentaire en bismuth [150]. La surface des plots mesurait alors au minimum 30 nm, tandis que la hauteur variait de 30 à 180 nm. Les plots se sont révélés être constitués d'un unique domaine ferroélectrique. L'état de polarisation du plot a été basculé de 180° par PFM. Li *et al.* ont préparé des nano-objets de PbTiO<sub>3</sub> par séparation de phase [151]. Un sol précurseur non dilué a été déposé par spin-coating sur des substrats de silicium. La séparation de phase est due à l'effet Marangoni : les différentes espèces à l'interface entre le sol et le substrat ne migrent pas à la même vitesse lors de l'étape de spin-coating. Un traitement thermique a permis de cristalliser des nano-objets de 80 à 100 nm de largeur et de 100 à 150 nm de longueur. L'émission de champ des nano-objets a été mesurée sur des surfaces de 0,3 cm<sup>2</sup>. C'est donc une réponse globale due à plusieurs plots qui a été mesurée et non les propriétés spécifiques d'un seul objet.

Enfin, Kim *et al.* ont combiné les deux voies pour former des nano-objets de PbTiO<sub>3</sub> sur des substrats de silicium platinés [152]. Un sol de précurseur de TiO<sub>2</sub> est alors déposé par spin-coating sur les substrats. Après un traitement dans un plasma d'oxygène afin d'éliminer les polluants issus du sol, des nano-objets de TiO<sub>2</sub> sont obtenus. Ces nano-objets de TiO<sub>2</sub> sont convertis en PbTiO<sub>3</sub> par une réaction en phase vapeur avec de l'oxyde de plomb gazeux dans une chambre de pulvérisation. Des nano-objets de tailles régulières d'environ 60 nm sont ainsi obtenus. Des mesures par PFM ont indiqué que les plots possèdent une structure composée de plusieurs domaines. Ces plots isolés de NBT présentent également de bonnes propriétés de basculement de la réponse piézoélectrique ( $d_{33} = 11,91$  pm/V).

A notre connaissance, au démarrage de cette thèse, il n'existait aucune étude concernant l'élaboration de nanoparticules de NBT déposées sur substrats, que ce soit par voie chimique ou par voie physique.

## **IX. Bilan de l'étude bibliographique**

Suite à cette étude bibliographique, nous constatons que des films minces épitaxiés de NBT ont déjà été déposés par ablation laser pulsée sur divers substrats monocristallins. Néanmoins, certains aspects de la croissance des films de NBT, comme par exemple l'effet de l'insertion d'une couche tampon de nature oxyde (ici ce sera CeO<sub>2</sub>) sur l'orientation hors du plan n'ont pas encore été abordés. D'autre part, nous savons que la très grande majorité des films a été déposée sur électrodes de platine dans le but d'en mesurer les propriétés. Aucune étude ne fait cependant état de films minces épitaxiés de NBT purs déposés sur électrodes de

nature oxyde. Nous avons donc choisi de nous orienter vers l'étude de la croissance épitaxiale de films minces de NBT sur électrode oxyde de  $\text{LaNiO}_3$ . L'étude des propriétés électriques des films correspondants sera également entreprise. Enfin, les propriétés diélectriques dans le domaine des hyper fréquences de films minces épitaxiés de NBT, déposés sur substrats monocristallins de LAO (001), seront aussi mesurées. La propriété d'accordabilité sera notamment étudiée.

Concernant la synthèse de nanoparticules de NBT par voie chimique, nous avons pu constater que de nombreuses études existaient déjà, notamment sur les voies sol-gel, hydrothermale et quelques voies hybrides. Nous avons donc choisi, après réalisation d'échantillons étalons par des voies connues, d'explorer des voies de synthèse novatrices telles que la voie solvothermale ou d'autres nouvelles voies hybrides. De plus, une autre voie de synthèse de nanoparticules, physique cette fois ci, sera étudiée : il s'agit de l'ablation laser en milieu liquide. Cette technique de synthèse relativement récente n'a en effet, pour l'heure, jamais été utilisée pour élaborer des nanoparticules d'oxydes aussi complexes possédant trois cations (ici  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ ).

Enfin, aucune propriété électrique n'a été mesurée, à ce jour, pour un objet nanométrique de NBT unique (au sens d'isolé). La raison principale est que toutes les nanoparticules de NBT synthétisées se présentent sous forme pulvérulente. Nous nous sommes donc orientés vers la réalisation d'objets de NBT nanométriques isolés et supportés, élaborés à la fois par ablation laser pulsée et par voie sol-gel. Le support peut alors offrir la possibilité :

- d'organiser les objets nanométriques de NBT à travers l'utilisation de substrats monocristallins vicinaux,
- d'isoler les objets les uns des autres,
- de servir d'électrode inférieure lorsque les substrats monocristallins sont préalablement recouverts de platine.

***Chapitre II - Techniques  
expérimentales et voies de  
synthèse utilisées pour  
réaliser et caractériser les  
films minces et objets  
nanométriques de NBT***



## I. Elaboration de films minces

### I.1. Dépôts par ablation laser pulsée (PLD)

#### I.1.1. Principe

Le faisceau laser pulsé de haute énergie est focalisé sur une cible du matériau à déposer, avec un angle d'incidence de  $45^\circ$  (**Figure 13a**). Le matériau absorbe l'énergie des photons permettant une vaporisation brutale du matériau. Les interactions entre le laser et la matière sont relativement complexes et entraînent plusieurs phénomènes de courte durée qui sont l'ablation, la fusion, la vaporisation et la formation d'un plasma résultant de l'ionisation de la matière (**Figure 13b**). Ce plasma (également appelé plume) est constitué d'ions, d'atomes, de clusters et de particules. Ces espèces sont transportées perpendiculairement à la cible pour se condenser sur la surface du substrat, placé en vis-à-vis. Les espèces ioniques ou neutres vont atteindre le substrat avec une énergie cinétique importante.

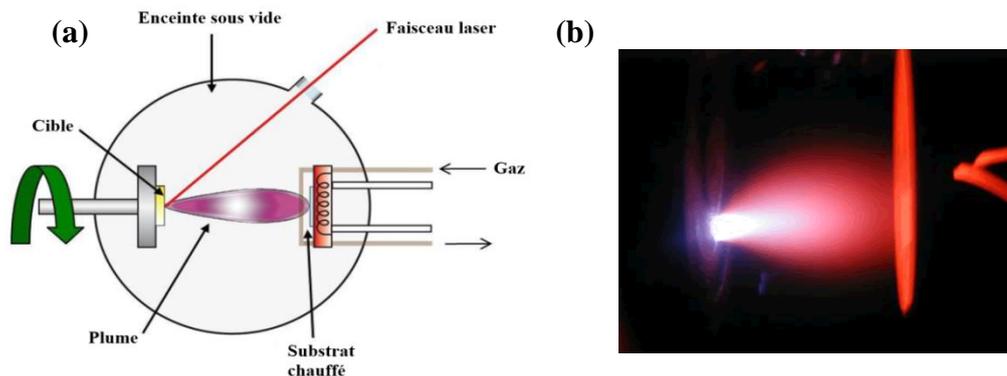


Figure 13 : (a) Schéma du principe de l'ablation laser pulsée et (b) photographie d'une plume (plasma).

Cette technique offre une grande souplesse avec des conditions de dépôt qui sont plus ou moins indépendantes : la puissance du laser, sa longueur d'onde, sa fréquence, la température du substrat, la distance cible-substrat ou la pression dans l'enceinte de dépôt. En effet, cette méthode laisse l'opportunité de travailler dans de larges gammes de pression et avec des gaz de natures différentes. Il est possible de travailler sous une pression allant du vide dynamique ( $P < 10^{-7}$  bar) à des pressions de quelques millibars en utilisant des atmosphères variées ( $O_2$ ,  $N_2$ ...). L'ablation laser pulsée permet d'obtenir des couches minces de matériaux multi-éléments et une bonne qualité cristalline en raison du phénomène d'ablation très énergétique de la cible et d'une énergie cinétique des espèces élevée, comparée

à d'autres techniques de dépôt. La vaporisation "congruente" de la cible conduit en théorie à la conservation de la stœchiométrie de celle-ci. Cependant, avec des matériaux contenant des éléments volatils (potassium, bismuth, sodium, zinc, etc.), un écart à la stœchiométrie peut être observé dans la couche mince. Celui-ci peut, dans un certain nombre de cas, être corrigé par un excès de l'élément en question dans la cible. Enfin, le dépôt par ablation laser pulsée est une technique permettant de déposer aisément des couches minces complexes, constituées de plusieurs matériaux (ex : hétérostructures...).

### **I.1.2. Appareillage et configuration de l'ablation laser pulsée**

Le bâti de dépôt utilisé lors de cette étude se trouve à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes et est installé dans ce laboratoire depuis 1990. Il est composé d'une enceinte en acier inoxydable (MECA 2000). Le porte-substrat est composé d'un bloc four et d'une plaque en acier inoxydable, sur laquelle est collé le substrat à l'aide d'une laque d'argent. Ce porte substrat est situé en vis-à-vis de la cible et peut être translaté dans les trois directions de l'espace. Ainsi, la distance cible substrat et la position horizontale et verticale de ce dernier sont aisément ajustables. Le bloc four est composé d'une résistance en graphite protégée par une couche de nitrure de bore (protection contre l'oxydation du carbone). La zone de chauffage est homogène sur un diamètre de 15 mm environ et est contrôlée par un thermocouple NiAl/NiCr placé sur le porte-substrat. Le porte-cible est en rotation lors du dépôt, afin de réduire l'usure et l'échauffement local, permettant ainsi d'améliorer l'homogénéité des dépôts. Quatre cibles peuvent être mises en place simultanément dans l'enceinte et peuvent être sélectionnées grâce à un carrousel mécanique.

Durant nos travaux, les matériaux déposés étant tous des oxydes, la présence d'oxygène, sous faible pression, est privilégiée afin de prévenir, au mieux, tout déficit en oxygène dans les films. Le vide secondaire est réalisé avec une pompe turbomoléculaire reliée à une pompe à palettes, permettant ainsi d'atteindre des pressions de l'ordre de  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  mbar. Lors du dépôt, le pompage s'effectue à l'aide d'un by-pass et l'oxygène est introduit et ajusté à l'aide d'une microvanne de précision par un capillaire au niveau du substrat. A la fin du dépôt, une seconde vanne d'oxygène, de fort débit, est utilisée pour atteindre une pression de l'ordre de 200 mbar en oxygène utilisée pour le refroidissement.

Un laser de type excimère KrF model CompexPro 102F, de la marque Coherent a été utilisé lors de ces travaux. Celui-ci est constitué d'une cavité, contenant un mélange gazeux de

krypton et de difluor situé entre deux électrodes. Une décharge électrique entraîne la formation de molécules KrF, qui, au moment de se dissocier, émettent des photons avec une longueur d'onde de 248 nm. Les impulsions, d'une durée de 20 ns, peuvent être générées avec une fréquence allant de 1 à 20 Hz. Le faisceau laser est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille sur la cible céramique, avec une incidence de 45°. L'énergie du faisceau peut être ajustée. Typiquement, lors du dépôt de films de NBT, le faisceau atteint la cible avec une fluence de 4 J.cm<sup>-2</sup> pour une énergie du pulse laser de 250 mJ.

### I.1.3. Avantages et inconvénients

La PLD présente de nombreux avantages pour le dépôt de films minces par rapport aux autres techniques de dépôt :

- D'un point de vue technique, la source d'énergie est à l'extérieur de la chambre d'expérience, ce qui procure un maximum de flexibilité quant à la nature des matériaux utilisés,
- L'utilisation de lasers UV permet de déposer tous types de matériaux (métaux, diélectriques, supraconducteurs, oxydes simples ou complexes, etc.), y compris les plus complexes et les plus réfractaires,
- La possibilité d'ablater sous atmosphère réactive d'oxygène, permet d'apporter l'oxygène nécessaire à la croissance du film d'oxyde,
- Le flux instantané d'espèces très élevé, lié à une importante énergie cinétique des particules dans le panache (1 à 100 eV), conduit à une vitesse instantanée de dépôt très élevée (~ 0,5-1 Å/s),
- L'obtention *in situ* de films denses possédant de très bonnes propriétés cristallines, y compris parfois à basse température (avantage non négligeable dans le cas de dépôt de films minces devant s'insérer dans une chaîne de fabrication de la microélectronique),
- La possibilité de réaliser des multicouches ou des composés complexes (dopage, solutions solides) par PLD multi-cibles dans une même enceinte.

Néanmoins, cette technique présente quelques inconvénients. Par exemple, il est difficile d'obtenir des dépôts uniformes sur de grandes dimensions et la présence de particules microniques (gouttelettes et agrégats de grande dimension éjectées lors de l'interaction faisceau laser-cible, "*splashing*") est fréquemment constatée.

Finalement, en raison de la qualité des matériaux déposés et de la demande croissante d'intégration de matériaux "nouveaux" dans de nombreux dispositifs (MEMS, composants optroniques, etc.), la PLD commence à pénétrer lentement le monde industriel, surtout dans le domaine du prototypage. Par ailleurs, il existe des approches hybrides combinant la PLD avec d'autres sources d'évaporation.

#### I.1.4. Utilisation de l'ablation laser pour réaliser des nanoparticules en milieu liquide

L'ablation laser en milieu liquide est une voie physique innovante pour tenter d'élaborer des particules nanométriques de NBT en suspension. Pour ce faire, nous avons utilisé un laser pulsé afin d'ablater une cible de NBT plongée dans un solvant. L'ablation de la cible a été réalisée durant 15 minutes avec un laser excimère émettant à une longueur d'onde de 248 nm et cadencant à 10 Hz. Les paramètres spécifiques sur lesquels nous avons joués sont décrits au chapitre IV.

Le principe est le suivant : une cible est immergée dans un liquide transparent à la longueur d'onde du laser et un faisceau laser est focalisé sur cette cible au travers du liquide. Lorsque le faisceau laser heurte la cible, un plasma, de la vapeur et des gouttelettes micro ou nanométriques peuvent être formés (**Figure 14**). Le plasma va alors se condenser très brutalement, conduisant ainsi à la possibilité de formation de nanoparticules.

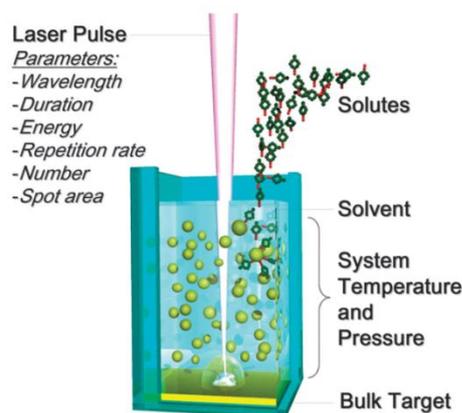
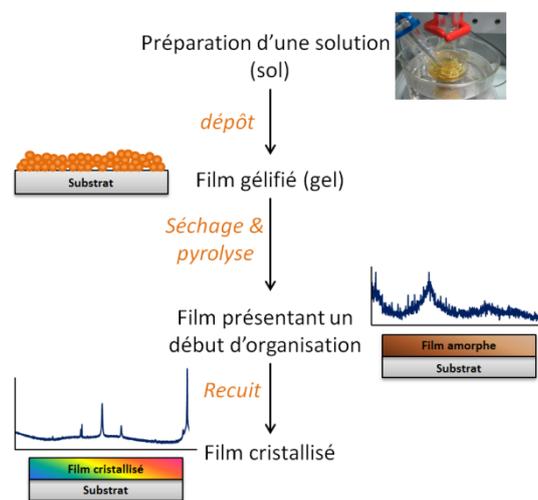


Figure 14 : Schéma représentant le principe de l'ablation laser en milieu liquide [153]

Après l'étape d'ablation, la suspension est récupérée à l'aide d'une seringue puis filtrée (diamètre des pores de 0,2  $\mu\text{m}$ ) afin de retirer la population de particules présentant des tailles trop importantes.

## I.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. L'organigramme suivant (**Figure 15**) permet de visualiser les différentes étapes intervenant au cours du procédé.



**Figure 15 : 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 à la surface du 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 par diffraction des rayons X, il n'apparaît qu'un dôme de diffusion traduisant le caractère amorphe du film mince.

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, l'obtention de films épitaxiés demeurant difficile. L'épaisseur du film déposé peut s'étendre de quelques dizaines de nm jusqu'à quelques dizaines de µm.

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<sup>2</sup> avec une bonne uniformité d'épaisseur pour un coût d'investissement relativement faible malgré le prix élevé de certains précurseurs organométalliques.

Lors de nos travaux, le sol a été élaboré dans une boîte à gants à atmosphère inerte (azote). Les films ont été réalisés par centrifugation (*spin-coating*). Cette technique fait appel à une centrifugeuse de type « *photoresist* » (Laurell WS-400BZ) et d'un substrat nécessairement plan. 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  $\mu\text{m}$ ). Le substrat est alors rapidement accéléré jusqu'à une vitesse de 3000 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.

### I.3. Pulvérisation cathodique continue diode

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Ces particules sont généralement les ions d'argon  $\text{Ar}^+$  du plasma, accélérés par le champ électrique et attiré par la cible portée à une tension négative par rapport à l'anode. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté dans la **Figure 16**.

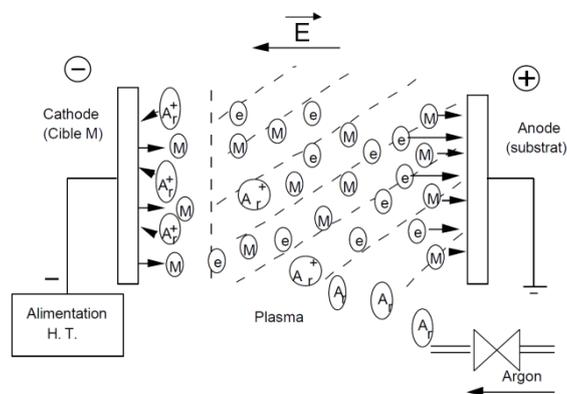


Figure 16 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode

La distance entre les électrodes doit être optimisée. En effet, si la distance est trop grande, la décharge est concentrée au centre de ces deux électrodes ; cela provoque le bombardement exclusif du centre de la cathode. Si la distance est trop petite, la décharge est dispersée, ce qui provoque un bombardement sélectif du bord de la cathode ; dans ces deux cas, l'homogénéité du film est mauvaise. En général, cette distance doit être comprise entre quelques centimètres et quelques dizaines de centimètres.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un bâti simple composé :

- D'une enceinte à vide avec ses annexes : groupes de pompes, jauges, introduction de gaz.
- D'une cible de platine portée à un potentiel négatif.
- D'un porte substrat chauffant.
- D'un générateur électrique à courant continu, régulé en tension et en courant.
- D'un système de refroidissement par circulation d'eau de la cible.

Les dépôts des électrodes inférieures en platine sont ainsi réalisés de la manière suivante. La cible et le substrat sont placés face à face à l'intérieur de l'enceinte. Celle-ci est pompée durant quelques heures afin de dégazer les parois de l'enceinte et atteindre un vide secondaire (environ  $10^{-6}$  mbar). En parallèle de l'étape de pompage, le substrat est chauffé. La pression est ensuite fixée à  $10^{-1}$  mbar en modérant le pompage et en introduisant le gaz à l'aide d'une micro-vanne. La tension est alors appliquée en protégeant le substrat à l'aide d'un cache afin de nettoyer la cible des espèces gazeuses adsorbées. Ce cache est ensuite retiré pour effectuer le dépôt. En fin de dépôt, le substrat est refroidi sous faible pression d'argon.

Le système de pulvérisation cathodique continue diode présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Son inconvénient majeur est lié à la nécessité d'utiliser une valeur élevée de la pression ( $10^{-1}$  ou  $10^{-2}$  mbar) pour entretenir une décharge stable. Les pressions trop élevées conduisent ainsi parfois à observer dans les films déposés la présence en quantité non négligeable d'impuretés, en provenance principalement :

- du gaz de bombardement, par exemple de l'argon occlus dans les couches.
- de l'atmosphère résiduelle ; par exemple de la vapeur d'eau, de l'oxygène ou des molécules organiques, qui ne peuvent être totalement éliminés du fait de la faible dynamique de pompage dans la gamme de pression considérée.

## **II. Caractérisations microstructurales et structurales**

### **II.1. Types de croissance rencontrés dans le cas des couches minces**

Les couches minces peuvent être classées suivant l'orientation des cristallites composant le film. En effet, trois types d'orientation peuvent être distingués : aléatoire, texturée et épitaxiée (**Figure 17**). La croissance aléatoire correspond à des couches dont les cristallites ne possèdent aucune orientation particulière par rapport aux axes

cristallographiques des substrats employés. Le diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  d'une couche mince "aléatoire" est similaire à celui d'une poudre. Les couches texturées, quant à elles, possèdent une orientation particulière suivant la direction de croissance mais sont désordonnées dans le plan parallèle à la surface du substrat. Enfin, la croissance épitaxiale qualifie une couche dont les cristallites sont ordonnées dans les trois directions de l'espace : les axes cristallographiques du matériau en couche mince présentent une orientation bien précise par rapport à ceux du substrat. La croissance épitaxiale est fortement favorisée par le substrat (notamment si ce dernier est un monocristal) et son réseau cristallographique. En effet, une croissance épitaxiale sera favorisée par une "continuité" structurale entre le film et le substrat (exemple : continuité du sous réseau d'atomes d'oxygène lors de la croissance d'un oxyde sur un substrat oxyde). En conséquence, un désaccord de paramètre de maille  $m$  (*misfit*), correspondant à l'écart géométrique entre le réseau cristallographique du substrat et celui du film, peut notamment être défini par :

$$m = \frac{a_{film} - a_{substrat}}{a_{substrat}} \times 100 (\%)$$

Généralement, la qualité de la croissance épitaxiale sera accrue si le désaccord de paramètre de maille est faible. Finalement, les différents types de croissance peuvent être déterminés par diffraction des rayons X.

Il est à noter que lors de la croissance de films minces, des contraintes mécaniques peuvent apparaître : compressives ( $m > 0$ ) ou extensives ( $m < 0$ ).

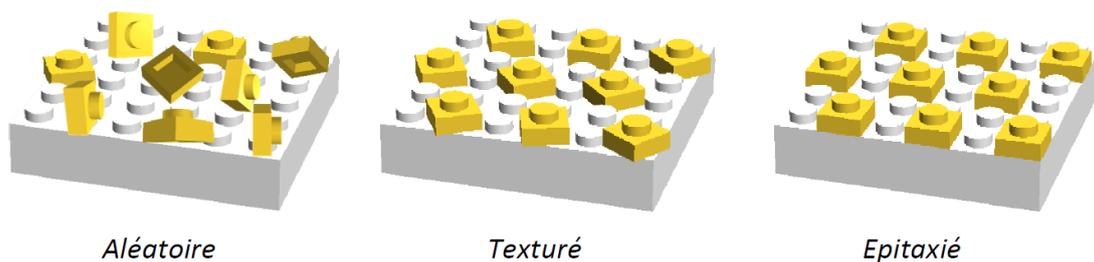


Figure 17 : Représentation schématique des différents types de croissance rencontrés dans le cas des couches minces.

## II.2. Montages utilisés pour les caractérisations structurales par diffraction des rayons X

### II.2.1. Montage Bragg Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ).

Le principe de la diffraction sur poudre consiste à irradier un échantillon polycristallin avec un faisceau de rayons X (quasi)monochromatique et de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon sous un angle  $2\theta$  en particulier les directions et intensités des faisceaux diffractés. L'ensemble des raies de diffraction et le fond continu constituent le diagramme de diffraction de l'échantillon, lequel est non seulement caractéristique de la structure du composé (métrique et symétrie du réseau cristallin, nature et position des atomes dans la maille) mais aussi de sa microstructure (renseignements sur la taille des cristallites et les microdéformations existantes, à travers l'étude de la largeur des pics de Bragg).

Lors de nos travaux, nous avons utilisé un diffractomètre Brucker D8 Advance de type Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  (**Figure 18**) muni d'un tube à rayons X scellé à anode de cuivre et d'un monochromateur avant en germanium de type Guinier/Johansson taillé selon les plans (111). Ce dernier permet de travailler avec le rayonnement monochromatique ( $1,5406 \text{ \AA}$ ) du cuivre.

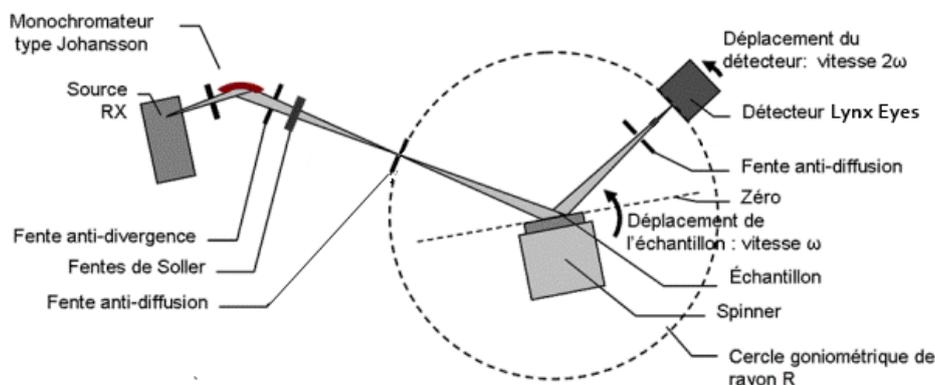


Figure 18 : Schéma représentatif du diffractomètre D8 Advance type Bragg-Brentano.

Ce montage a été utilisé en routine car il présente l'avantage d'être équipé d'un détecteur performant *LynxEye* permettant d'obtenir un diagramme de diffraction exploitable en moins d'une heure. Cependant, ce montage ayant été prévu pour l'étude de poudre, il n'est donc pas « suffisant » pour l'étude de films minces du fait de sa géométrie limitant les mouvements de l'échantillon. Pour cette raison, deux autres montages ont été utilisés, conçus spécifiquement pour l'étude des films minces.

## II.2.2. Diffractomètre 4 cercles (dit "de texture")

### a. Description du montage

Pour les analyses plus poussées des films minces texturés et épitaxiés, un diffractomètre 4 cercles (de texture), *D8 Discover (Bruker)* (**Figure 19**) a été utilisé. Il est équipé également d'un détecteur *LynxEye* et utilise la raie  $K_{\alpha_1}$  ou  $K_{\alpha_2}$  du cuivre lorsque le monochromateur est installé. Afin d'obtenir le maximum d'intensité, le monochromateur est généralement retiré et un filtre nickel, masquant la raie  $K_{\beta}$  du cuivre éventuellement visible pour des raies de très forte intensité comme celles du substrat, est ajouté. Dans tous les cas, un miroir de Göbel générant un faisceau parallèle est ajouté en amont. L'utilisation du détecteur *LynxEye* s'effectue dans une configuration "1D" permettant une acquisition rapide, en mode  $\theta$ - $2\theta$ . La configuration "0D", permet d'obtenir une meilleure précision angulaire et est surtout utilisée pour les mesures de "Rocking Curves". La géométrie de l'appareil offre de nombreuses possibilités sur les mesures et permet une grande précision du positionnement de l'échantillon (translations en X, Y, et Z, ainsi que les rotations ( $\phi$ ,  $\psi$  et  $\omega$ )). De plus, tous ces mouvements peuvent être découplés les uns des autres.

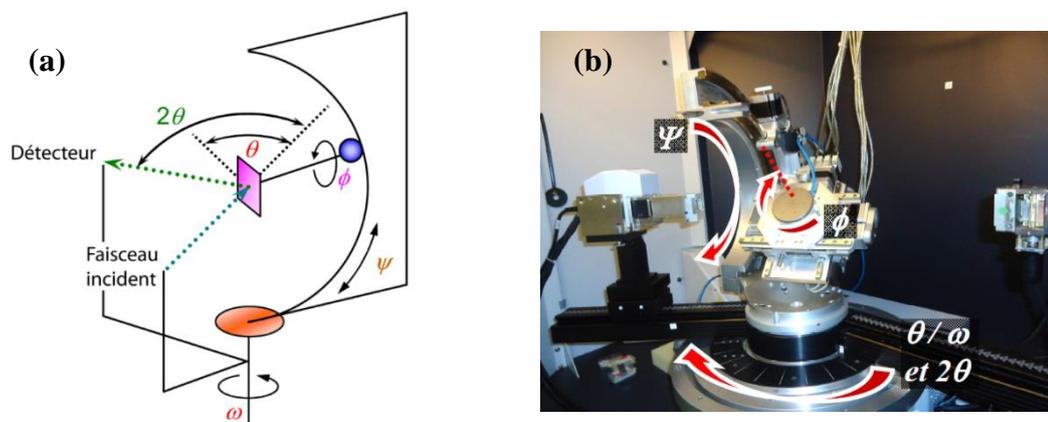


Figure 19 : (a) Schéma de la géométrie avec les différents mouvements angulaires du diffractomètre et (b) photo du diffractomètre quatre cercles D8 discover (Bruker).

### b. Mode $\omega$ -scan ("Rocking Curve")

En fixant le détecteur à l'angle  $2\theta$  correspondant à une réflexion (généralement une de celles associées à l'orientation de croissance hors du plan de la couche), un balayage en  $\omega$  permet d'évaluer la qualité d'orientation des cristallites correspondant, qualifiée de mosaïcité

et aussi couramment appelée Rocking Curve. La mesure de cette Rocking Curve reflète en effet la dispersion angulaire des cristallites autour de l'axe de croissance (s'il est unique) ou des divers axes de croissance (s'il existe un mélange de plusieurs orientations de croissance hors du plan). Concrètement, il s'agit de mesurer la largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega$  (ou FWHM : Full Width at Half Maximum). Une dispersion plus réduite correspondra donc à une meilleure qualité de croissance hors du plan. Cependant, la mesure de la Rocking Curve ne permet pas de différencier avec certitude une croissance texturée d'une croissance épitaxiale.

### c. Mode $\varphi$ -scan

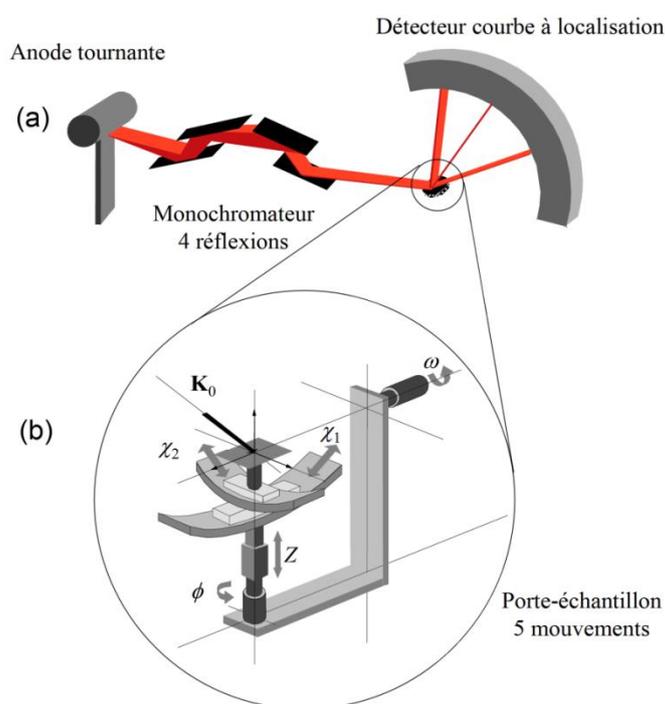
Ce mode est essentiellement utilisé afin de différencier une croissance texturée d'une croissance épitaxiale et pour évaluer la qualité de l'épitaxie. Pour étudier l'ordre dans le plan, il est nécessaire de faire diffracter un plan oblique à la direction de croissance observée en mode  $\theta$ - $2\theta$  classique. Par exemple, considérons une croissance (001) de la couche, il faudra alors choisir une réflexion (hkl) inclinée par rapport aux plans (001), autorisée par le groupe d'espace et suffisamment intense pour observer la diffraction par ces plans. Pour la détection de la réflexion choisie, l'échantillon est basculé grâce au mouvement  $\chi$  défini par l'angle entre la normale du plan de croissance et celle du plan oblique (par exemple : pour une symétrie cubique et une orientation de croissance (001), on choisit de travailler généralement sur un plan oblique (011), et on bascule l'échantillon d'un angle  $\chi = 45^\circ$ ). Une fois ce mouvement effectué, le plan oblique (hkl) est dans le plan de diffraction et l'échantillon est ensuite mis en rotation autour de la normale à la surface du substrat avec le mouvement  $\varphi$ . Lors du balayage en  $\varphi$ , l'existence de pics de diffraction à des azimuts précis est la signature d'un ordre des cristallites dans le plan et donc d'une croissance épitaxiale. La position des pics sur le diagramme permet de déterminer l'agencement dans le plan du réseau de la couche mince par rapport à celui du substrat. Comme pour le mode  $\omega$ -scan, il est possible d'évaluer la qualité de l'épitaxie à travers la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ( $\Delta\varphi$ ).

## II.2.3. Montage haute résolution spécifiquement dédié à l'étude des couches minces épitaxiées.

### a. Description du montage

Le diffractomètre avec lequel a été mis en œuvre la cartographie de l'espace réciproque au cours de ce travail a été développé au laboratoire [154]. Ce diffractomètre est

schématisé sur la **Figure 20**. Il se présente selon un axe horizontal (**Figure 20a**). Le plan  $(x,z)$ , dit plan équatorial, contient les faisceaux incident et diffracté ainsi que le détecteur. Le faisceau de rayons X est produit par un générateur à anode tournante de cuivre fonctionnant sous une puissance de 18 kW ( $60 \text{ kV} \times 300 \text{ mA}$ ). Celui-ci délivre un faisceau linéaire de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de 10 mm de longueur. Le faisceau divergent issu de cette source irradie un monochromateur de type « Bartels » à quatre réflexions sur des cristaux de germanium (022). Il est réglé de façon à sélectionner la composante  $K_{\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$  du doublet  $K_{\alpha}$  du cuivre. Finalement, le faisceau issu du monochromateur présente une divergence équatoriale ( $\alpha_0 = 12 \text{ arcsec}$ ) et une dispersion spectrale ( $\Delta\lambda/\lambda = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ) très faibles.



**Figure 20 : (a) Schéma de principe du montage de diffraction des rayons X utilisé pour caractériser les couches minces épitaxiées.**

**(b) Schéma du porte-échantillon équipé de ses "5 mouvements". Les valeurs expérimentales autorisées par la géométrie de ce montage sont les suivantes : Pour l'angle  $\omega$  : de  $-5^\circ$  à  $+35^\circ$  aux millièmes près, Pour l'angle  $\phi$  : de  $-10^\circ$  à  $+100^\circ$  aux centièmes près, Pour les angles  $\chi_1$  et  $\chi_2$  : de  $-5^\circ$  à  $+5^\circ$  aux millièmes près. Le réglage de la hauteur  $z$  se fait entre  $-2,5$  et  $2,5$  mm, avec une précision du micron [155].**

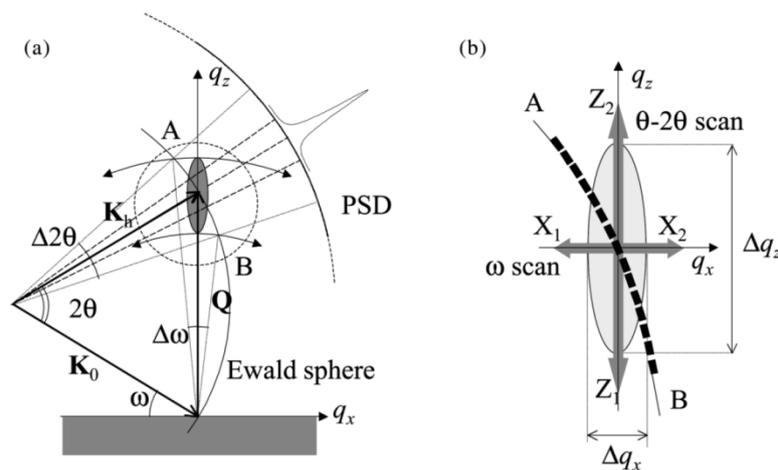
Les échantillons sont positionnés sur un porte-échantillon comportant cinq mouvements (**Figure 20b**) permettant l'orientation des échantillons avec une précision du millième de degré. Il est placé sur une équerre équipée d'une rotation  $\omega$  définissant l'angle d'incidence. Sur cette rotation, une translation  $Z$  permet d'amener l'échantillon sur l'axe du montage. La translation  $Z$  est montée sur la rotation  $\phi$ , d'axe perpendiculaire au plan de

l'échantillon. Enfin, deux berceaux  $\chi_1$  et  $\chi_2$  permettent d'amener n'importe quelle famille de plans perpendiculairement à l'axe  $\varphi$ . Ce porte-échantillon permet d'amener certaines familles de plans en position de Bragg : malheureusement, il ne permet pas d'accéder à un scan complet en  $\varphi$  sur  $360^\circ$ .

Les faisceaux diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur courbe à localisation spatiale de rayon de courbure 250 mm et d'ouverture axiale (perpendiculairement au plan de diffraction) 8 mm. Le détecteur fonctionne en mode 8192 canaux, chaque canal couvrant une zone angulaire en  $2\theta$  de  $0,0146^\circ$ .

### b. Acquisition des cartographies du réseau réciproque

La cartographie du réseau réciproque consiste, pour une famille de plans réticulaires donnée, à mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité d'un nœud du réseau réciproque associé à cette famille de plans [156].



**Figure 21 : (a) Procédure d'acquisition d'une carte du réseau réciproque. La distribution d'intensité est enregistrée durant la traversée de la sphère d'Ewald par le nœud associé à la famille de plans diffractants. (b) Représentation schématique des différents modes de mesures possibles à l'aide d'un montage équipé d'un détecteur courbe à localisation.**

La **Figure 21a** décrit la méthode d'acquisition d'une carte du réseau réciproque pour un nœud donné. Le faisceau incident irradie une famille de plans considérée sous des angles d'incidence ( $\omega$ ) proches du demi-angle de Bragg  $\theta$  associé à cette famille de plans. La plage angulaire (allant de  $\omega_{\min}$  à  $\omega_{\max}$ ) est centrée sur l'angle de Bragg de la famille de plans étudiée et est choisie de manière à contenir la totalité de l'intensité diffractée.

En faisant varier l'angle d'incidence de  $\omega_{\min}$  à  $\omega_{\max}$ , le nœud du réseau réciproque se déplace et peut ainsi traverser la sphère d'Ewald dans sa totalité. Ainsi, pour chaque angle  $\omega$ , la distribution d'intensité correspondant à la trace du nœud sur la sphère d'Ewald est enregistrée et représentée sur une cartographie  $I = f(\omega, 2\theta)$ . Cette carte est ensuite convertie en unités du réseau réciproque en traçant les distributions d'intensité selon les axes  $Q_x$  et  $Q_z$  correspondant respectivement aux composantes normales et dans le plan du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  ( $Q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$ )

c. Extraction de l'information contenue dans une cartographie du réseau réciproque.

L'enregistrement d'une seule carte permet ainsi d'accéder à la totalité des renseignements concernant la couche étudiée, à savoir l'orientation hors et dans le plan, la mosaïcité de l'échantillon ainsi que des informations d'ordre microstructurales (taille des cristallites, natures et concentration des défauts...). Les différentes informations quantitatives concernant la microstructure hors et dans le plan de la couche sont obtenues au moyen de sections parallèles aux axes  $Q_x$  ou  $Q_z$ , qui permettent d'accéder aux distributions unidimensionnelles de l'intensité diffractée  $I = f(\omega)$  et  $I = f(2\theta)$ , respectivement.

Ainsi, les "rocking curves" sont obtenues en sommant pour chaque angle  $\omega$  toute l'intensité diffractée le long de l'axe AB (**Figure 21b**). En reportant pour chaque angle  $\omega = \theta$ , l'intensité diffractée en  $2\theta$ , on obtient un " $\theta$ - $2\theta$  scan". Dans ce cas, le nœud du réseau réciproque se déplace selon la direction  $Q_z$ .

Si on reporte l'évolution de l'intensité diffractée à  $2\theta$  fixe lorsque l'angle d'incidence  $\omega$  varie, cela revient à déplacer le nœud du réseau réciproque selon  $Q_x$  (c'est-à-dire parallèlement à cet axe). Ce tracé porte le nom de " $\omega$ -scan".

Enfin, le relevé des coordonnées des différents nœuds permet d'accéder aux paramètres de maille, et par suite, à l'état de déformation de la couche (contraintes) par la cartographie d'un nœud en position asymétrique.

#### II.2.4. La canalisation d'électrons (Electron Channeling Pattern – ECP)

Cette méthode, qualifiée de canalisation d'électrons (ECP), nécessite l'utilisation d'un microscope électronique à balayage en configuration spécifique. *Nous avons travaillé avec le microscope JEOL JSM 6400 du Centre de Microscopie Electronique à Balayage de l'Université de Rennes 1. Les mesures sont réalisées par I. Péron et F. Gouttefangeas (Ingénieurs d'études).*

Le faisceau électronique, au lieu de balayer la surface de l'échantillon comme dans le cas d'une observation standard, a un point d'impact fixe et est "basculé" à l'intérieur d'un cône de quelques degrés autour de l'axe du microscope (**Figure 22**).

Chaque fois que l'angle  $\theta$  du faisceau avec l'axe du microscope est égal à un angle de diffraction de Bragg pour la famille de plans, il y a canalisation, c'est-à-dire que les électrons sont guidés à l'intérieur de la structure par diffraction multiple. Pour ces valeurs spécifiques  $\theta_B$ , il y a une chute du rendement des électrons rétrodiffusés. En balayant toute la surface, on voit apparaître sur l'écran une bande avec un liseré sombre (lignes pseudo-Kikuchi) dont l'orientation correspond à l'azimut des plans considérés. Il en est de même pour tous les plans perpendiculaires à la surface du cristal. On obtient finalement une figure caractéristique de l'échantillon qui traduit la symétrie autour de l'axe de zone (appelé diagramme/cliché ECP).

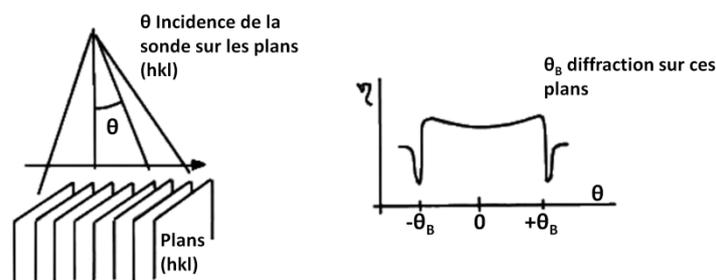


Figure 22 : Mécanisme de la canalisation des électrons dans un échantillon épitaxié.

Un film épitaxié de bonne qualité cristalline donnera un seul type de diagramme caractéristique de la symétrie associée à la famille de plans (hkl) parallèles à la surface du substrat. Par contre, un film texturé correspondra à une infinité de diagrammes superposés, tournés les uns par rapport aux autres ; on n'observera plus qu'un fond continu.

Cette méthode, facile à mettre en œuvre, rapide et non destructive, permet de différencier un film texturé d'un film épitaxié. En comparant l'orientation et la largeur des bandes provenant de la couche et du substrat, il est même possible de déterminer les relations d'épitaxie existantes.

La zone d'analyse latérale est de l'ordre du millimètre alors que la profondeur d'analyse est de quelques dizaines de nanomètres. Cette méthode est particulièrement sensible à toute imperfection cristalline de la couche. Cela se visualisera par un abaissement du contraste et de la netteté du cliché.

### **II.3. Observations par microscopie électronique**

#### **II.3.5. Microscopie électronique à balayage**

*Les images acquises par microscopie électronique à balayage ont été réalisées par P. Carles (Ingénieur de recherche) au SPCTS et J. Le Lannic (Ingénieur de recherche) au sein du Centre de Microscopie Electronique à Balayage de l'Université de Rennes 1.*

La microscopie électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin, focalisé par des lentilles électromagnétiques, qui balaye point par point la surface de l'échantillon grâce à des bobines défectrices.

La **Figure 23a** représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière, à savoir l'éjection d'électrons secondaires (chocs inélastiques), d'électrons rétrodiffusés (chocs élastiques) et de photons X. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs et permettent ainsi l'obtention d'une image représentant l'aspect de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires (électrons arrachés aux atomes du matériau suite à l'ionisation par les électrons incidents) donnent principalement des informations sur la morphologie. Les électrons rétrodiffusés (électrons incidents ayant diffusé dans le matériau jusqu'à la surface), quant à eux, permettent "d'imager" le contraste chimique de l'échantillon (les espèces chimiques les plus légères apparaissent alors plus sombres).

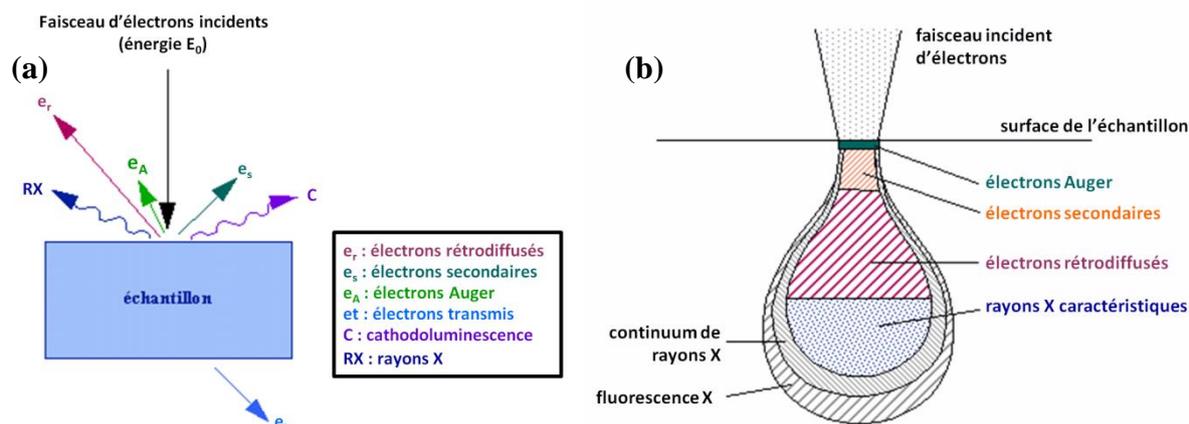


Figure 23 : (a) Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon. (b) Poire de diffusion

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, **Figure 23b**) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique  $Z$  de l'échantillon. La profondeur de cette poire est de l'ordre du micromètre. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images et/ou pour effectuer des analyses élémentaires.

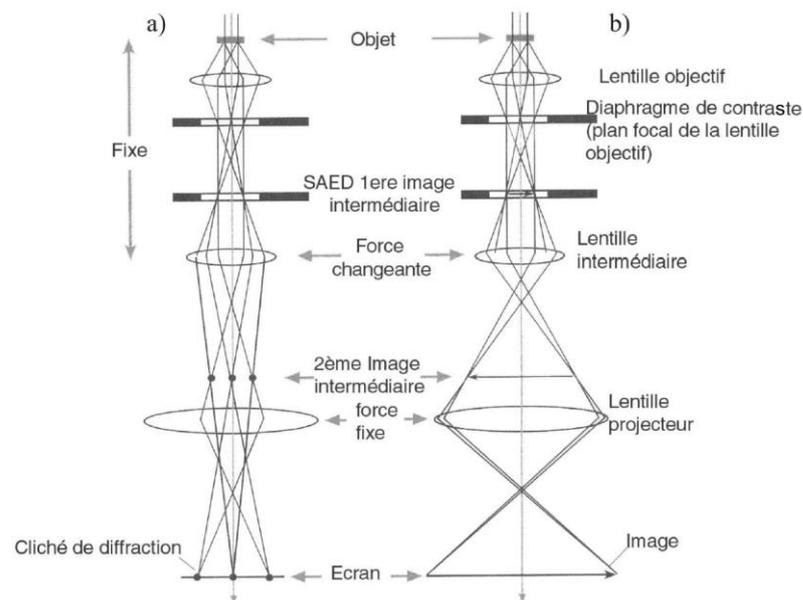
Les microscopes utilisés sont équipés d'un canon à effet de champ (Jeol 6301F et Jeol 6400-F), dont l'intérêt est de pouvoir travailler à des tensions d'accélération plus faibles que les microscopes classiques (entre 1 et 5 kV en ce qui nous concerne) pour une résolution équivalente. Il en résulte une forte diminution des effets de charge au niveau de l'échantillon, ce qui améliore considérablement la qualité des images et permet d'observer les films sans avoir recours à une quelconque métallisation.

### II.3.6. Microscopie électronique en transmission

*Les images et clichés de diffraction enregistrés par microscopie électronique en transmission ont été obtenus par P. Carles (Ingénieur de Recherche) au sein du SPCTS.*

La microscopie électronique en transmission a été utilisée en mode image et en mode diffraction (**Figure 24**) afin de visualiser et caractériser principalement les particules pulvérulentes de tailles nanométriques ou submicroniques. En effet, la microscopie électronique est une technique susceptible de fournir des informations locales sur la structure

des matériaux, même lorsque ces derniers correspondent à des nanomatériaux, ce constitue un moyen puissant pour déterminer la symétrie cristalline.



**Figure 24 : Schéma du trajet des électrons dans le microscope. Comparaison entre a) le mode diffraction et b) le mode image [34].**

Le faisceau d'électrons est mis en forme par des lentilles "condenseurs" afin d'obtenir un faisceau parallèle sur l'objet. Au niveau de l'objet, le faisceau incident se scinde en une multitude de faisceaux transmis et diffractés (**Figure 24**). Ces faisceaux traversent la lentille objectif qui les focalise dans le plan focal image. Les points de convergence des faisceaux forment alors le diagramme de diffraction. Selon la convergence de la lentille intermédiaire (dite également lentille de diffraction), la lentille projecteur fera apparaître sur l'écran soit l'image agrandie de l'objet (**Figure 24b**), soit le diagramme de diffraction (**Figure 24a**).

Deux diaphragmes jouent un rôle cardinal sur la formation d'images et la diffraction :

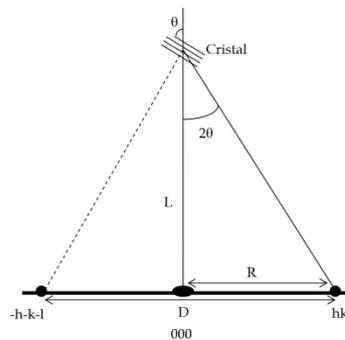
- Un diaphragme de sélection d'aire, placé au niveau de la première image intermédiaire permet de sélectionner une partie de l'image afin de définir la région diffractante et ainsi d'obtenir le diagramme de diffraction de la région choisie. On parle alors de diffraction en aire sélectionnée (*SAED : Selected Area Electron Diffraction*).

- Un diaphragme de contraste se trouve au niveau du plan focal de l'objectif (au niveau de la première image de diffraction). Il permet de sélectionner un des faisceaux (transmis ou diffracté) qui contribuera à la formation de l'image. La distribution d'intensité dans l'image sera influencée par cette sélection : on parle alors de contraste de diffraction.

NB : Les clichés de diffraction électronique présentés dans ce manuscrit de thèse correspondent uniquement à des clichés obtenus en sélection d'aire.

*Indexation des clichés de diffraction (détermination des distances  $d_{hkl}$ )*

La distance entre le cristal et la caméra de diffraction, appelée "longueur de chambre", est notée L. Si un faisceau d'électrons incidents irradie un cristal, il sera diffracté sous un angle  $2\theta$  par les plans diffractant (hkl) pour former une tâche à la distance R du centre du diagramme (point d'impact du faisceau transmis) (**Figure 25**). Dans le cas d'un échantillon polycristallin, des tâches seront formées tout autour du point d'impact du faisceau transmis, formant ainsi un cercle de diamètre D.



**Figure 25 :** Schéma représentant la formation de tâches par diffraction électronique d'un cristal.

Géométriquement, d'après la **Figure 25** :

$$\tan 2\theta = \frac{R}{L}$$

Or, d'après l'approximation de Gauss (aussi appelée approximation des petits angles) :

$$\tan 2\theta \approx 2 \sin \theta \approx 2\theta, \text{ donc } 2 \sin \theta \approx \frac{R}{L}$$

De plus, d'après la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Il en découle donc que :

$$\frac{R}{L} = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \rightarrow d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R}$$

Le diamètre d'un anneau étant plus facile à mesurer que son rayon, on utilisera la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D}$$

Remarque : un facteur correctif lié au logiciel utilisé est appliqué à la distance D mesurée :  $D_{réelle} = D_{mesurée} \times 1,9067$

#### *Préparation des échantillons*

Nous avons été amenés à déposer des particules se trouvant soit en suspension, soit sous forme pulvérulente sèche.

Pour les particules en suspension, nous avons utilisé une grille de microscopie constituée d'une ossature en cuivre sur laquelle repose une membrane ultra fine de carbone (3 nm d'épaisseur) comportant des trous. Avant dépôt, la suspension a été diluée dans son propre solvant, celui-ci étant variable selon l'expérience menée. La difficulté réside dans le choix du facteur de dilution. En effet, une dilution trop importante mène à l'absence de particules visibles au MET tandis qu'une dilution trop faible provoque l'agrégation des particules qui peuvent, dans des cas extrêmes, atteindre une épaisseur trop importante pour permettre ensuite la traversée par le faisceau d'électrons ou pouvant provoquer la rupture de la membrane de carbone. Une goutte de suspension diluée était alors déposée sur la grille de microscopie, laquelle était séchée à l'air libre afin d'évaporer le solvant.

Pour les particules sous forme pulvérulente sèche, une technique différente a été mise en œuvre : les particules sont alors dispersées par déflagration. Celle-ci est produite lors de l'arrachement du piston d'une seringue, la poudre étant déposée au sommet du piston. La déflagration génère alors un nuage de poudre au sein de la seringue. Cette dernière étant placée au-dessus de la grille, les grains se déposent par gravité.

Remarque : des sections transverses de deux échantillons constitués de nanoparticules supportées sur substrat monocristallin ont aussi été préparées pour une observation par MET. Cette préparation est détaillée dans le chapitre IV partie II.1.

## II.4. Observation par microscopies en champ proche

*Les images AFM « classiques » ont été réalisées par V. Coudert (Assistant Ingénieur) au SPCTS. Les mesures en mode PFM et TUNA sont quant à elles effectuées au sein de l'INL (INSA de Lyon), par B. Gautier, D. Albertini et M. Lazykov (respectivement Professeur, Ingénieur de Recherche et post-doctorant).*

Les microscopies en champ proche ont pris une importance considérable dans le domaine des nanotechnologies. Cet essor est notamment dû à la capacité de ces techniques à imager la morphologie et la microstructure des surfaces depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire ou atomique. Mais leur succès est surtout lié à leur capacité unique à mesurer à l'échelle submicronique des propriétés. Dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie ou la biologie, ces techniques permettent de cartographier les propriétés physicochimiques intrinsèques (force, courant, capacité, modules élastiques et viscoélastiques, propriétés magnétiques, la réponse piézoélectrique, *etc...*), mais également de graver (manipuler) la matière à l'échelle nanométrique (nano-manipulation, lithographie) et dans des environnements très variés (atmosphère ambiante ou contrôlée, milieu liquide, ultravide), le tout via l'interaction pointe-surface et avec un pouvoir de résolution allant jusqu'à l'échelle atomique.

### II.4.1. Microscopie à force atomique

Le principe physique de l'AFM est basé sur l'utilisation et la mesure des différentes forces d'interaction existant entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm), fixée à l'extrémité d'une poutre élastique ("levier"), et ceux de la surface d'un échantillon. Ces forces sont d'origine quantique, électromagnétique, de capillarité, de déformation élastique, d'adhésion, de Van der Waals, *etc...* Le capteur de force est le levier (cantilever), encastré à une extrémité, et muni d'une pointe à l'autre extrémité. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace x, y et z (**Figure 26**). Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du levier. La mesure des déformations du levier s'effectue grâce à la déviation du faisceau laser" réfléchi par l'extrémité du levier. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis renvoyé sur une photodiode à quatre quadrants qui enregistre le signal lumineux.

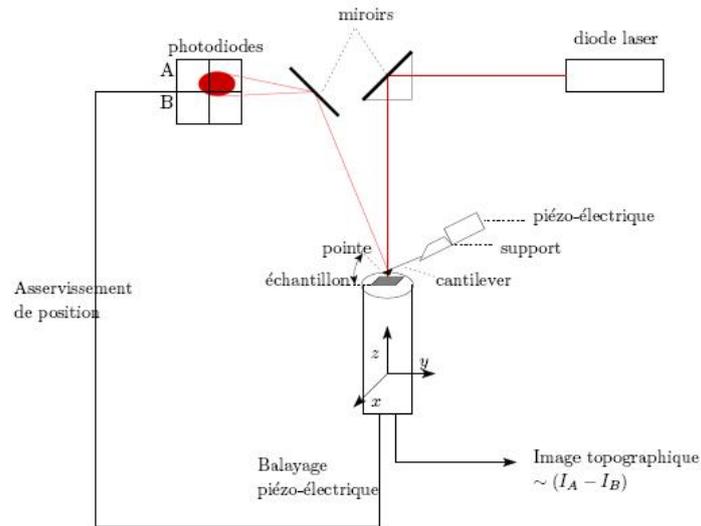


Figure 26 : Schéma de fonctionnement du microscope à force atomique (AFM)

Lors de ces travaux un microscope à force atomique Agilent 5500 LS a été utilisé permettant d'imager l'état de surface des divers échantillons et également d'extraire la rugosité de surface.

#### II.4.2. AFM en mode réponse piézoélectrique

La microscopie à force atomique fonctionnant en mode réponse piézoélectrique (Piezo Force Microscopy – PFM) est sensible à la déformation locale de la surface de l'échantillon induite par une tension excitatrice externe. Dans ce cas, une tension alternative  $V_{tip} = V_{ac} \times \cos(\omega t)$  \*\* est appliquée par l'intermédiaire d'une pointe conductrice en contact avec la surface de l'échantillon à analyser. Par effet piézoélectrique inverse, la déformation résultante de l'application de la tension s'écrit sous la forme :  $\Delta L = \Delta L_0 \times \cos(\omega t + \varphi)$ . Ces oscillations mécaniques sont alors transmises au système pointe-levier. Le signal généré par cette vibration piézoélectrique, transmis à la photodiode, est amplifié et extrait du signal topographique par l'intermédiaire d'une détection synchrone.

Ce signal détecté est appelé signal PFM, ou piézoréponse, et s'écrit sous la forme :

$$P_r = A \cos \varphi$$

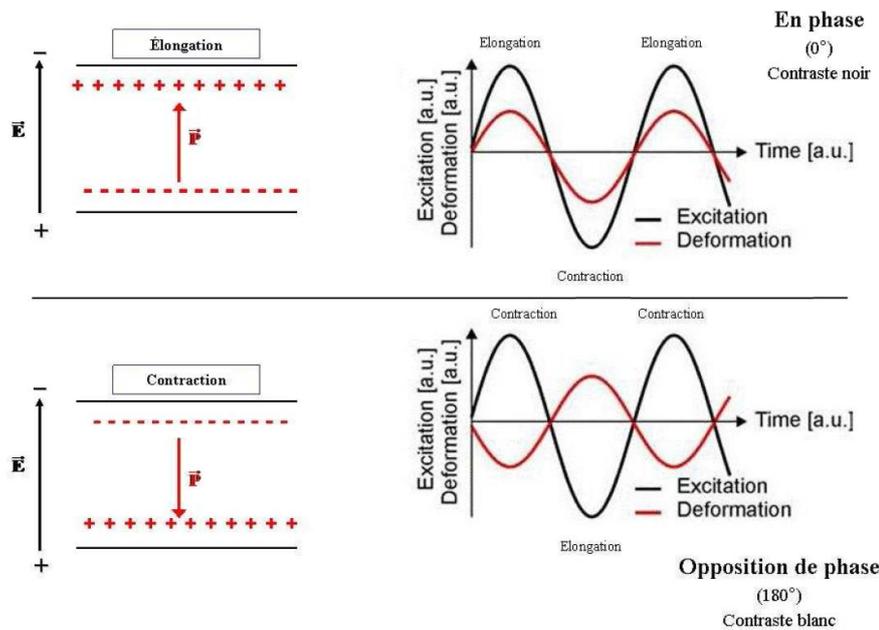
\*\* Pour le signal appliqué, la référence de phase prise est égale à 0. La phase n'apparaît donc pas dans cette expression.

- Avec :
- A, l'amplitude du signal PFM. Elle définit l'activité électromécanique locale de la surface et est directement proportionnelle au coefficient piézoélectrique longitudinal  $d_{ZZ}$  (coefficient piézoélectrique "vu" par la pointe). Notons que le coefficient piézoélectrique détecté  $d_{ZZ}$  est une fonction complexe de plusieurs coefficients du tenseur piézoélectrique ( $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{15}$ ,  $d_{22}$ ) correspondant, et dépend donc de la symétrie du matériau et de l'orientation de croissance de la couche.
  - $\varphi$ , la différence de phase entre le signal alternatif excitateur et le signal PFM détecté. Elle permet de déterminer la direction et le sens du vecteur de polarisation du domaine ferroélectrique sondé sous la pointe.

On distingue de manière simple deux types de domaines :

- Les domaines positifs  $c^+$ , pour lesquels le vecteur de polarisation est dirigé perpendiculairement au plan de la surface et vers la surface du film : l'application d'une tension positive à la pointe induit une élongation locale de la surface. Dans ce cas, les oscillations de la surface sont en phase avec la tension excitatrice appliquée et  $\varphi = 0^\circ$ .
- Les domaines négatifs  $c^-$ , où le vecteur de polarisation est normal à la surface mais dirigé vers l'électrode inférieure. Une tension positive engendre alors une contraction du matériau : les signaux PFM et excitateur sont en opposition de phase,  $\varphi = 180^\circ$ .

La **Figure 27** montre les différentes déformations en fonction de la direction de la polarisation spontanée. Selon la direction et le sens du vecteur de la polarisation spontanée du domaine sondé, la déformation de l'échantillon se produit sous forme d'élongation, de contraction dans la direction normale au plan de la surface ou de cisaillement (déformation se produisant lorsque le vecteur de polarisation se trouve dans le plan de l'échantillon).



**Figure 27 : Principe de détection des domaines antiparallèles : les domaines de polarisation opposée vibrent en opposition de phase les uns par rapport aux autres. La référence permet de connaître l'orientation de la polarisation (vers l'électrode inférieure : contraste noir, vers l'électrode supérieure : contraste blanc), la pointe (électrode supérieure) étant reliée à la masse.**

La microscopie à force atomique en mode réponse piézoélectrique permet également de mesurer des cycles piézoélectriques locaux. L'existence d'un tel cycle atteste du comportement ferroélectrique du domaine sondé et de sa potentialité à être polarisé puis retourné lors de l'application de tensions positives et négatives suffisamment élevées. Dans ce cas, une tension continue de polarisation est connectée en série avec la source de tension alternative induisant la vibration de l'échantillon. Expérimentalement, la pointe est en position statique à la surface d'un domaine/grain de l'échantillon.

Ces cycles locaux résultent ainsi en la mesure (via le signal alternatif) de l'évolution de la polarisation spontanée (piézoréponse) d'un seul domaine ferroélectrique en fonction de la tension de polarisation appliquée (contrairement aux cycles piézoélectriques macroscopiques qui résultent de la polarisation des plusieurs domaines).

Les cycles piézoélectriques peuvent être acquis selon deux procédures expérimentales, qui diffèrent de par la nature du signal de polarisation appliqué. Le signal peut ainsi prendre la forme d'une rampe de tension continue permanente ("cycle sous champ" (**Figure 28**)) ou de pulses de tension continue ("cycle rémanent"). C'est la première procédure qui a été utilisée lors de nos travaux, la seconde n'ayant pas donnée de résultats satisfaisants en raison des courants de fuites élevés observés sur les échantillons mesurés (voir discussion chapitre V).

Dans le cas des « cycles sous champ », une rampe de tension continue est appliquée en montée (par ex., de -10 à +10 V), puis en descente (de +10 à -10 V). A cette rampe définie par palier de durée  $W$  et de pas  $\delta V$ , on superpose un signal alternatif pour mesurer la réponse piézoélectrique du film au même moment pour chaque palier. Le cycle mesuré est ainsi représentatif de la réponse piézoélectrique du domaine sondé soumis au champ électrique.

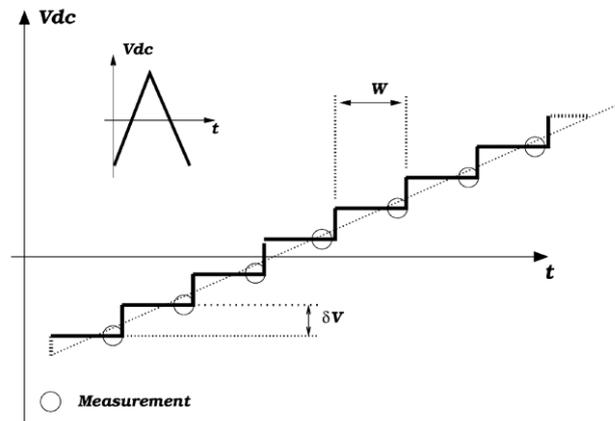


Figure 28 : Représentation schématique des pulses de tension pour la mesure de piézo-cycles sous champ électrique, d'après B. Gautier *et al.* [157].

### II.4.3. AFM en mode TUNA

Les courants de fuites existants au sein de nos échantillons ont été quantifiés grâce aux mesures par AFM fonctionnant en mode TUNA (TUNnelling AFM). Dans ce mode, une rampe de tension est appliquée entre la pointe conductrice et l'électrode inférieure tandis que le courant circulant entre la pointe et l'échantillon est mesuré. Les tensions appliquées ne peuvent pas dépasser 10 V sur l'équipement utilisé. Comme dans le cas des mesures PFM, l'acquisition de la grandeur physique mesurée à l'échelle locale (ici, le courant de fuite) et la topographie sont enregistrés simultanément (**Figure 29**).

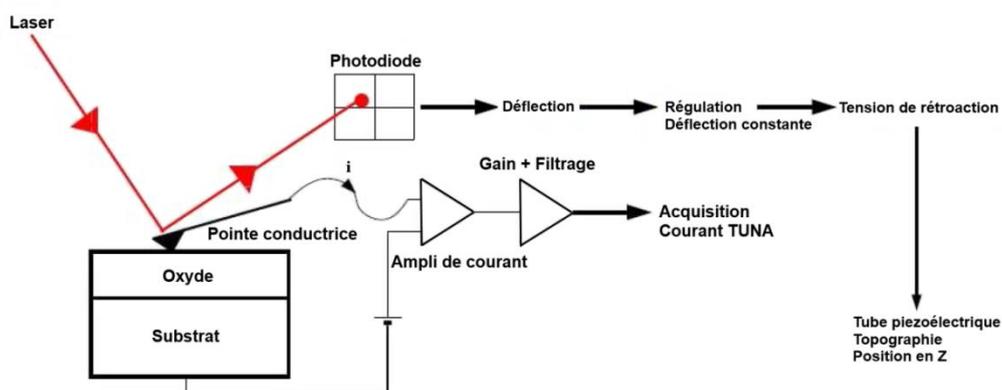


Figure 29 : Schéma de principe de la mesure TUNA [158].

Le mode TUNA est adapté aux faibles courants pouvant être détectés dans le cas de matériaux isolants (courants de fuites). Sa gamme de mesure est, en effet, étendue d'une centaine de fA jusqu'à environ 100 pA. Cette technique permet aussi d'enregistrer le tracé de courbes I-V locales ainsi que l'obtention de cartographies très localisées du courant provenant de la surface des échantillons.

Les expériences ont été menées à l'aide d'un AFM Dimension 3100 (Veeco) avec une boucle de régulation (Nanoscope V). Des pointes en silicium, recouvertes d'une couche de Pt/Ir, ont été utilisées. Comme lors des mesures PFM, la pointe est reliée à la masse.

### **III. Mesures des propriétés diélectriques et ferroélectriques**

#### **III.1. Mesures des propriétés diélectriques à basse fréquence (1 kHz – 1 MHz)**

L'impédancemétrie a été utilisée pour la détermination de la constante diélectrique (ou permittivité) des céramiques. Cette technique consiste à appliquer une tension alternative de faible amplitude aux bornes du matériau afin de mesurer l'intensité induite et le déphasage courant/tension. L'impédance relie tension et courant alternatifs :  $U = Z \times I$ , où  $U$  est la tension,  $Z$  l'impédance et  $I$  l'intensité. L'impédance est représentée sous la forme d'un complexe :  $Z^* = Z' - jZ''$ . La partie réelle de l'impédance traduit l'existence de pertes diélectriques dues à la conductivité du matériau, qui est certes très faible mais non nulle dans le cas d'un matériau massif et qui ont tendance à augmenter lorsque le matériau se retrouve sous forme de film mince. Le modèle de circuit équivalent utilisé pour décrire le matériau comprend donc une capacité qui représente la partie imaginaire de l'impédance (partie réelle de la permittivité) et une résistance en parallèle qui représente sa partie réelle (**Figure 30**). Dans le cadre de ce modèle théorique, l'admittance du circuit ( $Y^* = 1/Z^*$ ) équivaut à :

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R_p} + jC_p\omega$$

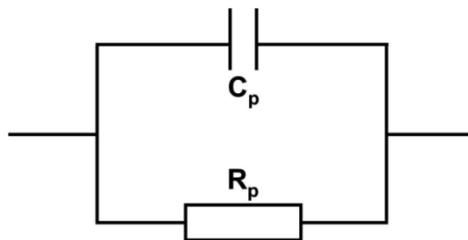


Figure 30 : Schéma d'un circuit électrique RC parallèle équivalent à un matériau diélectrique

Dans la réalité, le matériau diélectrique et les électrodes constituent un condensateur plan. L'admittance complexe d'un tel condensateur s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{1}{Z^*} = jC\omega = j\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{S}{e} \omega$$

Avec : C la capacité,  
 $\varepsilon_r$  la permittivité relative  
 $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,854.10^{-12}$  F/m)  
S la surface des électrodes  
e l'épaisseur séparant les deux électrodes  
 $\omega$  la pulsation ( $\omega = 2\pi f$  avec f la fréquence)

En raison de l'existence de pertes diélectriques,  $\varepsilon_r$  est également un complexe ( $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$ ). On a donc :

$$\frac{1}{R_p} + jC_p\omega = j(\varepsilon' - j\varepsilon'')\varepsilon_0 \frac{S}{e} \omega = j(\varepsilon' - j\varepsilon'')C_0\omega \text{ avec } C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

où  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité. Au final, les relations suivantes sont obtenues :

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0} \omega \text{ et } \varepsilon'' = \frac{1}{R_p C_p \omega}$$

Pour caractériser les pertes diélectriques, on utilisera le facteur de dissipation diélectrique  $D$  ou  $\tan(\delta)$  :

$$D = \tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{R_p C_p \omega}$$

où  $\delta$  est l'angle de perte diélectrique.

Dans cette étude la capacité (et donc la permittivité pour un échantillon de géométrie connue) sera automatiquement calculée par un impédancemètre Agilent 4294A, en fonction de la fréquence.

### III.2. Mesures des propriétés ferroélectriques

Dans le cadre de notre étude, les cycles d'hystérésis ferroélectriques sont mesurés selon le *montage dit à la "masse virtuelle"* ("Virtual Ground").

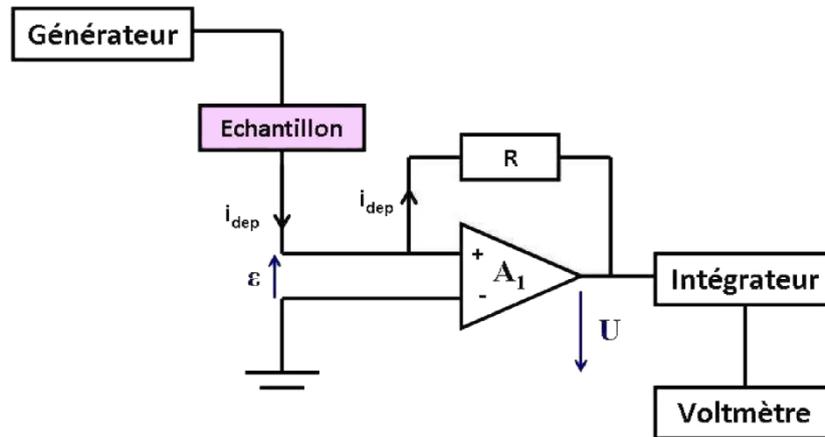


Figure 31 : Schéma électrique du montage à la "masse virtuelle" (Virtual Ground).

Dans le cas du montage "masse virtuelle", le condensateur dit de "référence" est remplacé par un amplificateur opérationnel  $A_1$  (Figure 31). Ainsi, le condensateur ferroélectrique est au potentiel de la masse sans toutefois y être relié physiquement. Dans le cas où  $A_1$  est idéal, la tension différentielle  $\varepsilon$  est nulle, et la tension  $U$  en sortie de  $A_1$  est alors directement proportionnelle au courant de déplacement  $i_{dep}$  traversant le condensateur ferroélectrique selon la relation :  $U = R \cdot i_{dep}$ .

La densité de courant de déplacement  $J_{dep}$  s'écrit alors :

$$J_{dep} = \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{U}{R \cdot S_{FE}}$$

La tension  $U$  (image de  $J_{dep}$ ) est ensuite intégrée et conduit à la valeur du déplacement électrique  $D$  et, par la suite, à la polarisation électrique macroscopique  $P$ .



***Chapitre III – Croissance,  
caractérisations et mesure des  
propriétés de films minces de  
NBT déposés par ablation  
laser pulsée sur divers  
substrats monocristallins***



*Cette partie traite des travaux effectués sur l'élaboration de films minces par ablation laser pulsée. Ces travaux font suite à ceux réalisés par Marie Bousquet au sein du laboratoire SPCTS [159]. Ils visent à compléter les recherches initiées concernant la croissance épitaxiale de films minces de NBT sur divers substrats monocristallins oxydes nus ou recouverts. Ainsi, dans un premier temps, des films minces de NBT ont été déposés sur des substrats de saphir présentant différentes coupes (-c ou -r) avec ou sans couche tampon d'oxyde de cérium. L'impact de l'insertion d'une couche de  $\text{CeO}_2$  sur la croissance ainsi que son efficacité comme barrière de diffusion ont été étudiés. Dans un deuxième temps, la croissance de films minces de NBT a été étudiée sur des substrats monocristallins de  $\text{SrTiO}_3(001)$  avec et sans électrode inférieure de  $\text{LaNiO}_3$  intermédiaire, permettant ainsi, le cas échéant, la mesure des propriétés diélectriques et ferroélectriques. L'influence du dopage du film de NBT par du manganèse, sur la structure, la microstructure ainsi que les propriétés diélectriques est également discutée brièvement. Enfin, de premiers tests concernant les caractérisations électriques (notamment celle de l'agilité de films épitaxiés de NBT déposés sur des substrats  $\text{LaAlO}_3(001)$ ) dans le domaine des micro-ondes sont présentés.*

### **I. Détermination des paramètres de dépôts de films de NBT par ablation laser pulsée**

Des travaux concernant l'élaboration de films minces ont déjà été effectués au sein du laboratoire SPCTS [159]. Les conditions optimales alors utilisées pour obtenir des films monophasés de NBT sont résumées dans le **Tableau 3**. Notre travail correspond, en revanche, à l'étude de films minces élaborés au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), dans une enceinte d'ablation différente de celle du SPCTS. La première différence majeure porte sur le système de chauffage du substrat utilisé. Là où une lampe halogène était utilisée au SPCTS, l'appareillage de l'ISCR utilise quant à lui une résistance en graphite enrobée de nitrure de bore.

Laser, longueur d'onde	Excimère KrF, $\lambda = 248$ nm
Mode de fonctionnement	Cavité stable
Dimensions du faisceau (sortie laser)	(1 × 1) cm <sup>2</sup>
Fréquence d'impulsions	20 Hz
Taux de dépôt (nm/pulse)	0,04
Fluence	5 J/cm <sup>2</sup>
Cible de départ	Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> + 10 mol% Na
Distance cible-substrat	5 cm
Température de dépôt	560 – 580°C
Atmosphère de dépôt	PO <sub>2</sub> ~ 0,2 mbar
Atmosphère de refroidissement	PO <sub>2</sub> ~ 330 Torr

**Tableau 3 : Conditions de dépôt permettant d'obtenir un film mince de NBT monophasé sur Si/SiO<sub>2</sub> [159]**

Une autre différence entre les deux dispositifs expérimentaux concerne le balayage de la cible par le faisceau laser. Le dispositif présent au SPCTS est équipé d'un miroir permettant de déplacer latéralement le faisceau laser sur la cible. Ce déplacement latéral couplé à une rotation de la cible autour de son centre permet d'ablater la cible sur la quasi-totalité de sa surface. Le dispositif de l'ISCR possède un simple système de rotation de la cible mais pas de miroir permettant un balayage.

Nous avons donc réalisé différentes études en faisant varier sensiblement les paramètres autour des valeurs utilisées par M. Bousquet (**Tableau 3**), ceci afin de vérifier si celles-ci étaient toujours appropriées pour l'enceinte d'ablation laser de l'ISCR. Seule la fréquence de tir a été diminuée d'entrée à 5 Hz (au lieu de 20 Hz). En effet, en laissant davantage de temps aux espèces provenant du plasma pour s'organiser au niveau de la surface du substrat, nous espérons qu'il sera ainsi possible d'obtenir des films minces de NBT possédant une orientation de croissance hors du plan unique, et non un mélange de plusieurs orientations de croissance comme il avait été constaté par M. Bousquet [159]. Cette remarque ne prend d'ailleurs son sens que lorsqu'on évoque le cas d'une croissance épitaxiale du film.

Une étude portant premièrement sur la température de chauffage du substrat a été effectuée. Ainsi, trois échantillons ont été réalisés sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si avec des températures de dépôts différentes. Après analyse par diffraction des rayons X (**Figure 32**), il s'avère que, dans la gamme explorée, les différentes températures de chauffage ne semblent pas avoir d'impact notable sur la phase cristalline des films minces. En effet, les trois températures mènent à l'obtention de films de NBT monophasés. La température intermédiaire de 600°C est donc retenue pour l'élaboration des futurs films minces.

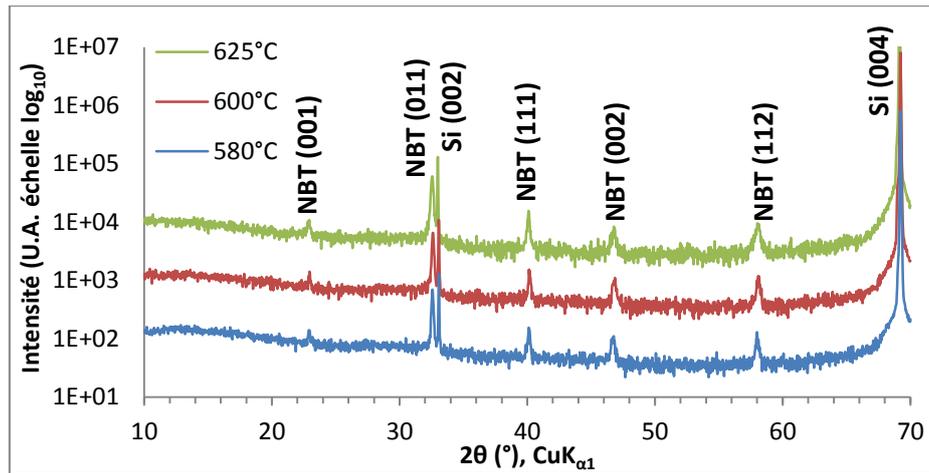


Figure 32 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  collectés pour des dépôts réalisés sur Si/SiO<sub>2</sub> à différentes températures

Un autre paramètre étudié est la composition de la cible de départ. Deux cibles sont testées : l'une enrichie avec 10% molaire de sodium (composition utilisée durant les travaux de M. Bousquet [159]), l'autre enrichie avec 10% molaire de sodium et 5% molaire de bismuth. Les cibles ont été réalisées en suivant le même protocole que celui utilisé par M. Bousquet [159] (**Annexe 1**). Deux films minces ont donc été élaborés sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si à partir de chacune des cibles. L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure 33**) n'indiquant pas de changements structuraux des films, la cible contenant uniquement un excès de 10% molaire de sodium est donc conservée.

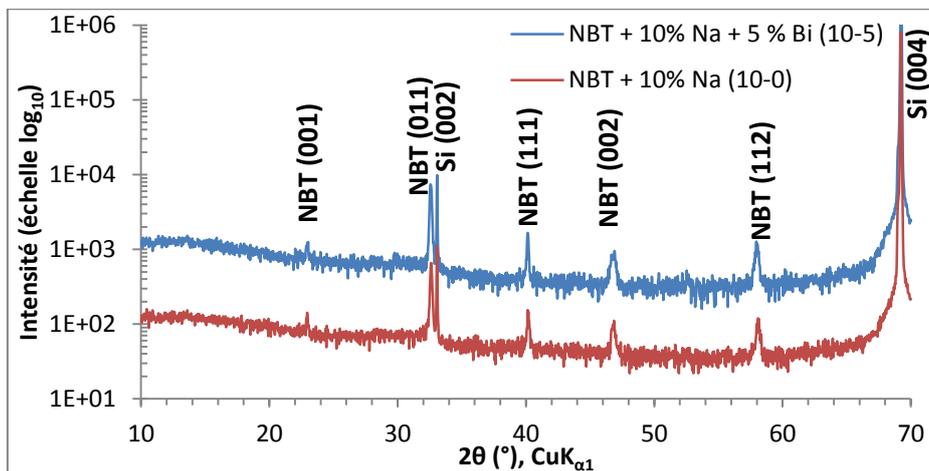


Figure 33 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  collectés pour des dépôts réalisés sur SiO<sub>2</sub>/Si à partir de cibles enrichies à 10% mol de Na uniquement et 10%mol Na et 5% mol Bi

En conclusion, les paramètres de dépôts sont différents de ceux résumés dans le **Tableau 3**. Les paramètres modifiés sont : la fluence (4 J.cm<sup>-2</sup>), la fréquence (5 Hz) et la température du substrat qui est légèrement augmentée (600°C).

## II. Dépôts de films de NBT sur substrats de saphir présentant différentes coupes, avec et sans couche tampon de CeO<sub>2</sub>

Dans cette partie sont présentés les résultats concernant la croissance de films de NBT sur des substrats de saphir possédant différentes coupes : le saphir-*c* (0001) et le saphir-*r* (01-12). Dans un premier temps, les films minces de NBT sont déposés directement sur substrats nus. Dans un second temps, les films de NBT sont déposés sur des couches tampon de CeO<sub>2</sub>, elles-mêmes élaborées par ablation laser pulsée et supportées par les substrats de saphir. L'intérêt de la couche de CeO<sub>2</sub> est double : affecter l'orientation de croissance et servir de barrière de diffusion [160,161].

### II.1. Dépôts de films minces de NBT sur substrats de saphir-*c* et saphir-*r*

Les films de NBT ont été déposés sur des substrats de saphir-*c* et -*r*. Les substrats ont préalablement été nettoyés successivement sous ultra-sons dans un bain d'acétone puis dans un bain d'isopropanol. La durée du dépôt est fixée à 5 minutes, ce qui permet d'obtenir des films d'une épaisseur d'environ 100 nm<sup>††</sup>.

Le diagramme de diffraction des rayons X (**Figure 34**) met en évidence un film de NBT monophasé et polycristallin lorsque celui-ci est déposé sur substrat de saphir-*c*. Dans le cas d'un dépôt sur substrat de saphir-*r*, le film de NBT présente une texturation (001).

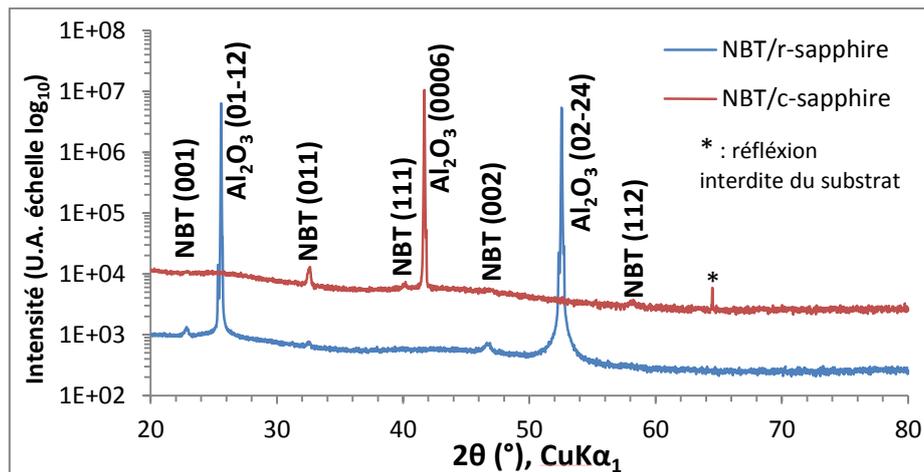
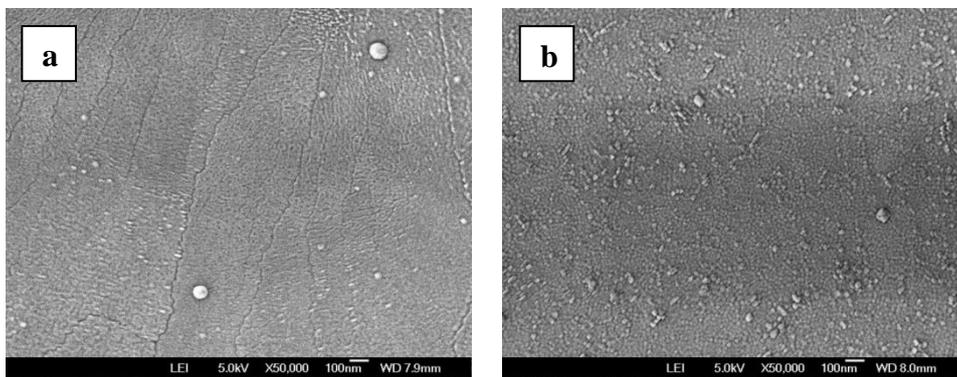


Figure 34 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des films minces de NBT déposés sur substrats de saphir-*c* et saphir-*r*.

<sup>††</sup> Cette épaisseur a été mesurée par microscopie électronique à balayage sur une section transverse d'un échantillon test réalisé dans des conditions identiques sur un substrat de MgO(001)

L'observation de la surface des films (**Figure 35**) indique que ceux-ci semblent assez rugueux. Celui déposé sur saphir-*c* est constitué de grains fins avec un aspect plus fondu et de nombreuses craquelures ; ce dernier point est néfaste en vue d'éventuelles mesures électriques. Le film déposé sur substrat de saphir-*r*, quant à lui, présente un aspect plus granuleux mais, apparemment, sans traces de fissuration. La présence ou non de fissures à la surface des films pourrait être expliquée, pour partie probablement, par l'anisotropie du coefficient de dilatation thermique du saphir ( $\alpha_{\perp\text{saphir}} = 4,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{//\text{saphir}} = 5,3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [162]). La différence entre  $\alpha_{\text{NBT}}$  ( $5,4.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [159]) et  $\alpha_{\perp}$  est plus importante que la différence entre  $\alpha_{\text{NBT}}$  et  $\alpha_{//\text{saphir}}$ .



**Figure 35 : Observation par microscopie électronique à balayage de la surface des couches de NBT déposées sur substrat de (a) saphir-*c* et (b) saphir-*r*.**

Les spectres de transmission optique de couches minces de NBT sur les deux orientations des substrats de saphir ont été mesurés dans la gamme de longueur d'onde 200 – 3300 nm (**Figure 36**). Le seuil de transmission optique (différent du gap optique) mesuré est d'environ 310 nm quelle que soit l'orientation du substrat. Cette valeur est plus faible que celles enregistrées par M. Bousquet (340 nm [159]) car les films étudiés ici sont presque 3 fois plus minces (environ 100 nm contre 290 nm). Les couches de NBT étant nettement plus minces, on détecte très peu d'interférences dans la courbe de transmission optique comparativement à ce qui a été mesuré précédemment [159]. Ainsi, il est donc impossible, à partir de ces mesures, d'extraire la valeur expérimentale du gap optique.

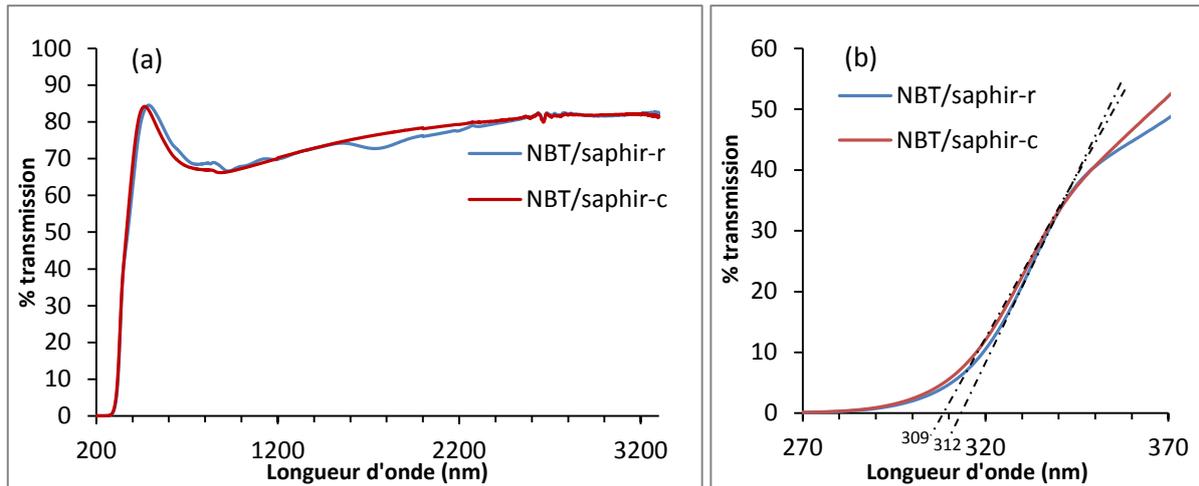


Figure 36 : (a) Courbes de transmission optique UV-Visible-NIR de couches minces de NBT déposées sur différentes orientations de substrats de saphir en fonction de la longueur d'onde incidente ( $\lambda = 200 - 3200$  nm). (b) Zoom sur la région où  $\lambda = 270 - 370$  nm.

Des mesures complémentaires par ellipsométrie spectroscopique ont également été réalisées sur le film de NBT déposé sur substrat de saphir-*c*. L'épaisseur ainsi mesurée pour un modèle composé de deux couches (une couche de rugosité discontinue et une couche continue de NBT) est égale à environ 90 nm, en accord donc avec l'épaisseur de 100 nm mesurée pour un film de NBT déposé sur substrat de MgO. Une valeur du gap optique égale à 3,3 eV pour matériau NBT a également été déterminée à partir d'un modèle représentant le film de NBT par une couche de rugosité contenant 50% d'air et d'une couche de NBT dense. Cette valeur étant quasi identique à celle obtenue lors de travaux précédents (3,18 eV dans [159]), nous pouvons en conclure que les propriétés optiques de ces films de NBT semblent être similaires.

Enfin, le profil chimique du film de NBT déposé sur saphir-*c* a été analysé par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (Secondary Ion Mass Spectroscopy – SIMS) (**Figure 37**). Celui-ci met en évidence la diffusion de l'aluminium dans la couche de NBT. En effet, un renforcement réel du signal relatif à cet élément est observé vers la surface de l'échantillon. On détecte également pour le bismuth un signal plus intense à la surface de l'échantillon, mais ceci résulte d'un artefact<sup>††</sup>.

<sup>††</sup> Lors de l'observation, les échantillons sont recouverts d'or pour diminuer l'accumulation de charges en surface. La surface des échantillons se carbonatant naturellement au court du temps, on obtient en ajoutant les masses molaires du carbone et de l'or une valeur très proche de celle du bismuth.

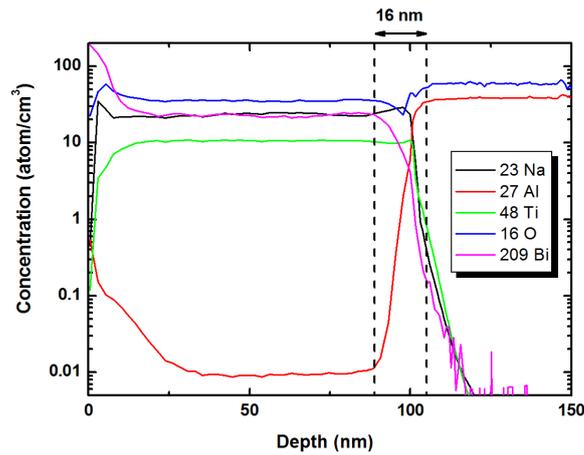


Figure 37 : Analyse par SIMS du profil des concentrations chimiques d'un film de NBT déposé sur saphir-c.

## II.2. Dépôts de couches minces de NBT avec insertion d'une couche tampon de $\text{CeO}_2$ supportée sur substrats de saphir-c et saphir-r

Afin de tenter de limiter la diffusion de l'aluminium au sein des films de NBT, une couche tampon d'oxyde de cérium a été insérée entre les substrats de saphir-c et -r et le film de NBT. En effet, ce type de couche est largement utilisé comme barrière de diffusion entre des films de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) et des substrats de saphir-r [160,161,163,164], de saphir-c [165] ou de  $\text{LaAlO}_3$  [166]. De plus, toujours pour les films de YBCO, l'insertion de la couche tampon d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) permet d'atteindre la croissance épitaxiale des films de YBCO [163]. Les paramètres de maille  $a$  et  $b$  de YBCO (respectivement 3,821 Å et 3,885 Å [167]) étant relativement proches de ceux de NBT (3,890 Å<sup>§§</sup>, maille pseudo-cubique), il est possible que la couche tampon de  $\text{CeO}_2$  ait un impact similaire sur la croissance des films minces de NBT. L'intérêt d'une telle couche pourrait donc être double : stopper la diffusion de l'aluminium observée précédemment et obtenir une croissance épitaxiale des films de NBT. Le film seul de  $\text{CeO}_2$  a tout d'abord été caractérisé, puis des hétérostructures NBT/ $\text{CeO}_2$ /saphir ont été élaborées.

### II.2.1. Couche tampon de $\text{CeO}_2$ déposée sur substrats de saphir-c et -r

Des films minces d'oxyde de cérium ont été déposés par ablation laser pulsée sur des substrats de saphir-c et -r. Les conditions de dépôt sont décrites dans le **Tableau 4**. Après dépôt *in situ* à 700°C, les films subissent un recuit *ex situ* à 800°C durant 2h sous air. Ce

<sup>§§</sup> Agranovskaya, A.I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., volume 24, p1275 (1960) (pattern 01-089-3109)

recuit est effectué *ex situ* pour des raisons liées aux équipements utilisés, dans le sens où les films de CeO<sub>2</sub> étaient initialement déposés à 780°C [160]. En raison du vieillissement du système de chauffage et par souci de préservation de ce dernier, la température maximale appliquée est dorénavant de 700°C : d'où le besoin d'un recuit supplémentaire.

Laser, longueur d'onde	Excimère KrF, $\lambda = 248$ nm
Fréquence d'impulsions	2 Hz
Fluence	3 J/cm <sup>2</sup>
Cibles de départ	CeO <sub>2</sub>
Distance cible-substrat	5 cm
Température de dépôt	700°C
Atmosphère de dépôt	PO <sub>2</sub> ~ 0,4 mbar
Atmosphère de refroidissement	PO <sub>2</sub> ~ 200 mbar

**Tableau 4 : Conditions de dépôt de la couche tampon de CeO<sub>2</sub> par ablation laser pulsée.**

D'un point de vue structural, la **Figure 38a** nous indique un mélange d'orientations (111) et (001) pour la couche d'oxyde de cérium, pour les deux orientations de substrats de saphir, le film déposé sur substrat de saphir-*r* présentant, tout de même, une plus forte texturation (001). De plus, uniquement pour le film déposé sur substrat de saphir-*r*, des oscillations de Laue apparaissent autour des réflexions (001) de l'oxyde de cérium, indiquant une grande qualité de croissance pour cette famille de cristallites et une mosaïcité relativement faible [160]. Ces oscillations permettent également de remonter à l'épaisseur du film de CeO<sub>2</sub> en utilisant la position des deux pics au premier ordre, situés de part et d'autre du pic central (**Figure 38b**):

$$e = \frac{3\lambda}{2(\sin\theta_{+1} - \sin\theta_{-1})}$$

Avec :  $e$ , épaisseur du film (Å)

$\lambda$ , longueur d'onde de la radiation utilisée pour la diffraction (Å)

$\theta_{+1}$ , position angulaire du pic de premier ordre situé après le pic central

$\theta_{-1}$ , position angulaire du pic de premier ordre situé avant le pic central

Une valeur d'environ 13 nm a ainsi été obtenue pour l'épaisseur du film d'oxyde de cérium déposé sur un substrat de saphir-*r*.

L'épaisseur du film de  $\text{CeO}_2$  déposé sur substrat de saphir-*c* a également été mesurée par ellipsométrie spectroscopique. Une valeur de 12 nm est obtenue pour un modèle composé d'une unique couche rugueuse (50%  $\text{CeO}_2$ -50% air). La valeur numérique est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X mais la « constitution » de cette unique couche, avec 50% d'air, est très surprenante à première vue.

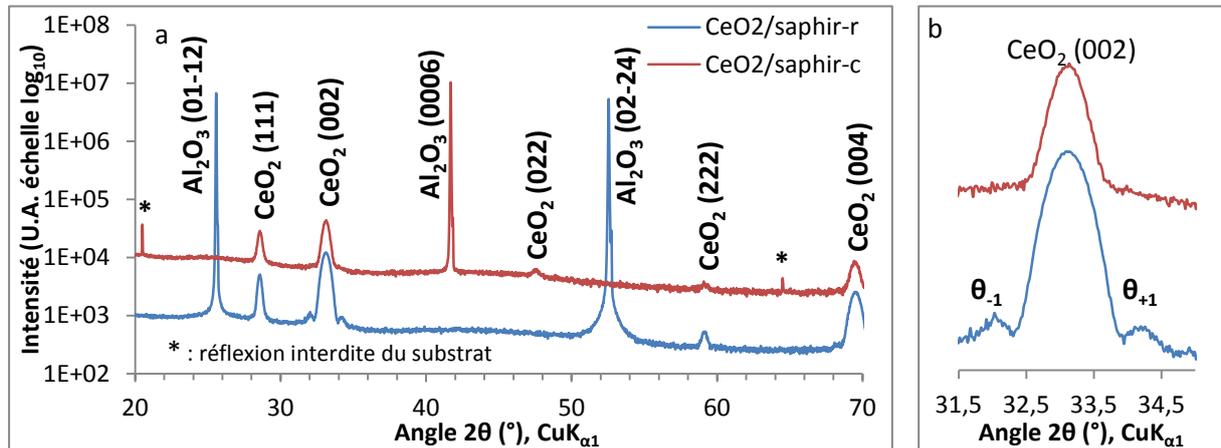


Figure 38 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des films minces de  $\text{CeO}_2$  déposés sur substrats de saphir-*c* et saphir-*r*. (b) Zoom sur les oscillations de Laue du pic (002) de  $\text{CeO}_2$ .

En fait, l'explication est fournie grâce aux observations microstructurales par MEB et AFM. La **Figure 39** indique en effet que, ni le film déposé sur substrat de saphir-*c*, ni le film déposé sur substrat de saphir-*r* ne sont continus, ce qui peut s'expliquer par le faible nombre de pulses déclenchés (180) pour réaliser les films. En outre, d'un substrat à l'autre, l'aspect des films change radicalement. En effet, pour le film déposé sur substrat de saphir-*r*, on note l'apparition de « cratères » de formes plus régulières et organisés, indiquant clairement une meilleure organisation du film. Cette discontinuité des films de  $\text{CeO}_2$  pourrait aussi s'expliquer par un phénomène de démouillage se produisant lors du recuit des échantillons après dépôt. Cependant, aucune caractérisation des films n'ayant été effectuée avant le recuit, cette hypothèse n'a pas été vérifiée : elle apparaît néanmoins moins crédible que la première hypothèse.

L'échantillon réalisé sur substrat de saphir-*r* a également été observé par microscopie à force atomique (**Figure 40**) dans le but de mesurer la profondeur des cratères. Une valeur moyenne d'environ 12 nm a ainsi été obtenue en excellent accord avec les données de diffraction et d'ellipsométrie. Il est donc fort probable que les zones apparaissant en foncé sur la **Figure 39b** correspondent au saphir mis à nu.

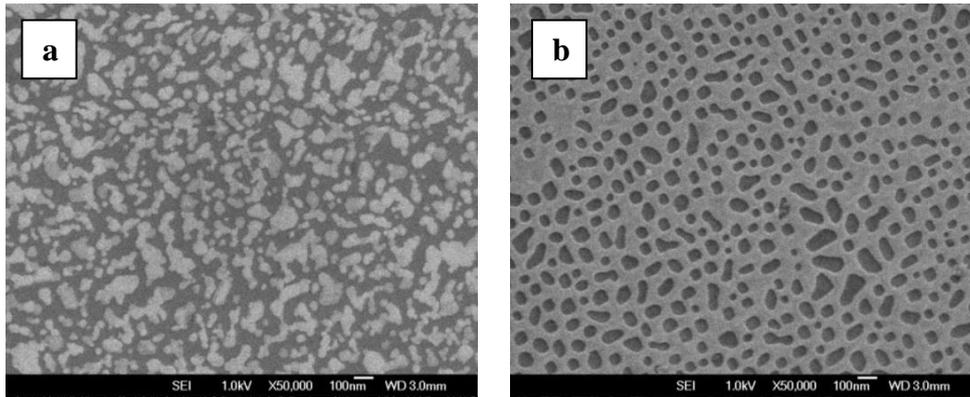


Figure 39 : Observation par MEB après recuit ex-situ de la microstructure de la couche de  $\text{CeO}_2$  déposée sur substrats de (a) saphir-*c* et (b) saphir-*r*.

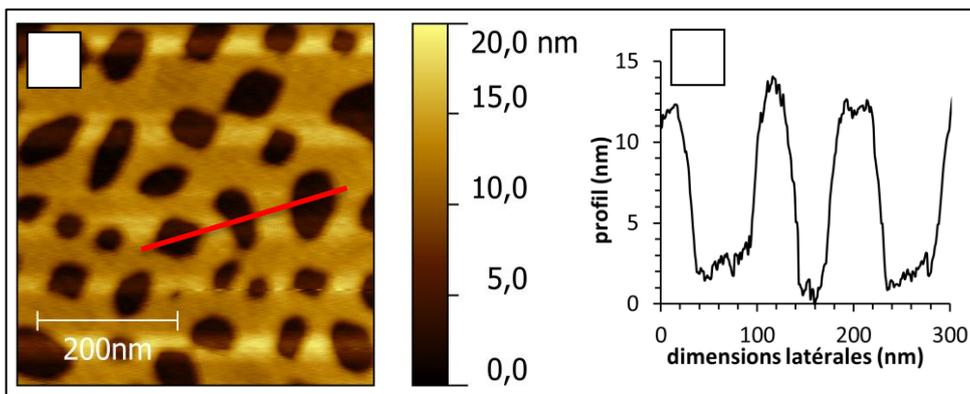


Figure 40 : Observation par AFM de la microstructure du film de  $\text{CeO}_2$  déposé sur substrats de (a) saphir-*r* et (b) hauteur correspondante du profil.

### II.2.2. Hétérostructures NBT/ $\text{CeO}_2$ déposées sur saphir-*c* et -*r*

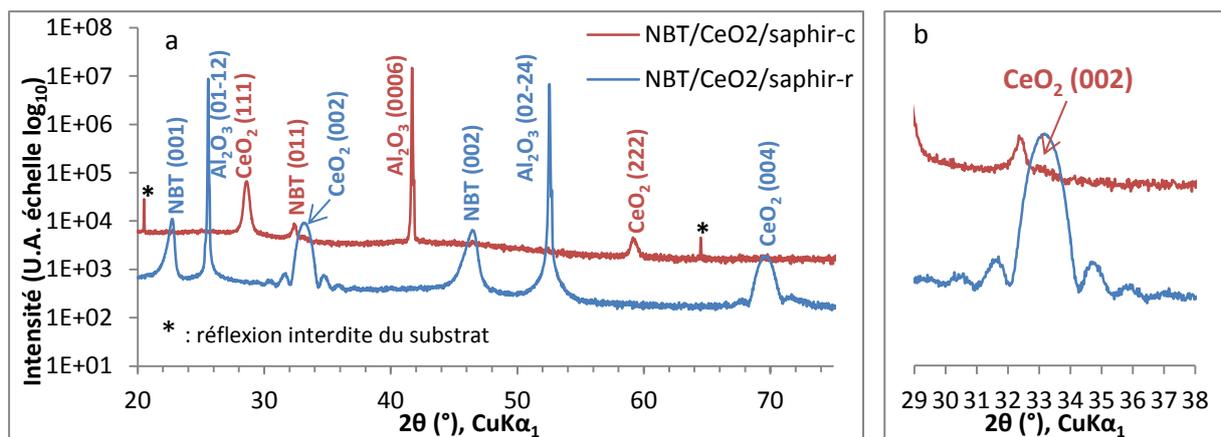


Figure 41 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  collectés pour des hétérostructures NBT/ $\text{CeO}_2$ /saphir pour les deux orientations des substrats de saphir. (b) Zoom sur les oscillations de Laue du pic (002) de  $\text{CeO}_2$ .

Les hétérostructures NBT/CeO<sub>2</sub>/saphir-*c* et -*r* ont été réalisées entièrement par ablation laser pulsée. Les films de NBT sont déposés sur les couches de CeO<sub>2</sub> (élaborées dans les mêmes conditions que précédemment), et préalablement recuites (voir parties I et II.2.1).

Les analyses par diffraction des rayons X délivrent plusieurs informations. Tout d'abord, une modification drastique de l'orientation de croissance hors du plan des films de NBT, dépendant de l'orientation du substrat, est observée sur la **Figure 41** suite à l'insertion de la couche tampon de CeO<sub>2</sub>. De plus, la couche tampon de CeO<sub>2</sub> n'a pas suivi la même direction de croissance sur saphir-*r* que sur substrat de saphir-*c*. Les paramètres de maille hors du plan des films de NBT et de CeO<sub>2</sub>, pour les deux orientations des substrats de saphir, ont été extraits de cette même figure et sont présentés dans le **Tableau 5**. Ils indiquent que les films de NBT et de CeO<sub>2</sub> sont relaxés (en considérant la précision de la mesure).

	NBT/CeO <sub>2</sub> /saphir- <i>r</i>		NBT/CeO <sub>2</sub> /saphir- <i>c</i>	
	NBT	CeO <sub>2</sub>	NBT	CeO <sub>2</sub>
Paramètre de maille théorique	3,890 Å	5,412 Å	3,890 Å	5,412 Å
Paramètre de maille calculé	3,904 Å	5,398 Å	3,910 Å	5,403 Å

**Tableau 5 : Paramètres de maille des couches de NBT et CeO<sub>2</sub> pour les deux orientations des substrats de saphir extraits des données de diffraction des rayons X collectées en mode  $\theta$ - $2\theta$ .**

Concernant l'hétérostructure déposée sur substrat de saphir-*c*, on observe maintenant sur la **Figure 41** une texturation (011) de la couche de NBT (seuls pics visibles). En effet, les raies (111) et (112) de NBT qui apparaissaient pour les films sans couche tampon (**Figure 34**) ont disparu. Cependant, il s'agit bien d'une simple texturation et non d'une croissance épitaxiale de la couche de NBT, car aucun ordre dans le plan n'a pu être mis en évidence. On observe également une croissance très majoritaire de CeO<sub>2</sub> (111) avec quelques traces de CeO<sub>2</sub> (002) (**Figure 41b**). Suite au dépôt de la couche de NBT, l'organisation de la couche de CeO<sub>2</sub> est modifiée puisque les pics (001) de cette dernière présents sur la **Figure 38** ont presque disparu. La **Figure 42** indique que la couche tampon de CeO<sub>2</sub> croît de façon épitaxiale selon la direction [111]. On retrouve six pics de diffraction espacés les uns des autres de 60°, ce qui correspond à une symétrie d'ordre 6<sup>\*\*\*</sup> caractéristique d'une telle croissance. La qualité de cette épitaxie est néanmoins très médiocre, les pics présentant une largeur à mi-hauteur ( $\Delta\phi$ ) en moyenne égale à 11°.

\*\*\* La symétrie attendue est en réalité d'ordre 3, mais la croissance des cristallites se faisant équiprobablement dans les deux directions opposées par rapport au point de nucléation, un élément de symétrie supplémentaire (miroir) fait son apparition, doublant ainsi la symétrie d'ordre 3.

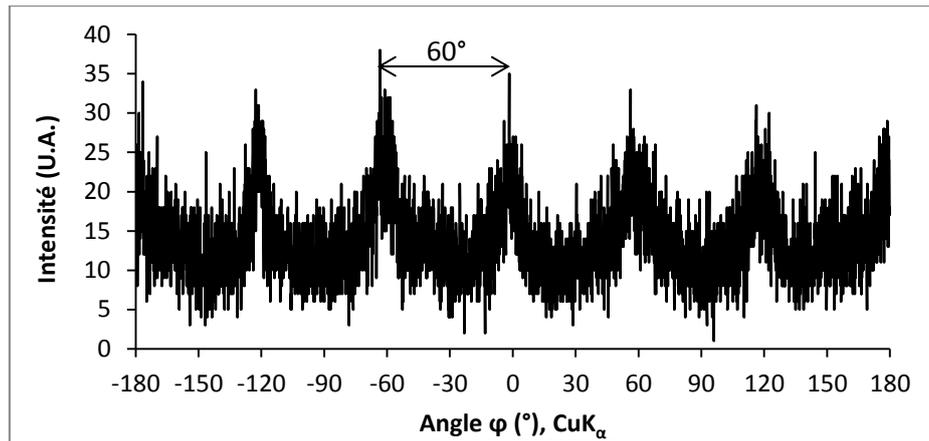


Figure 42 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\varphi$ -scan collecté sur l'hétérostructure NBT/ $\text{CeO}_2$ /Saphir-c et enregistré pour la réflexion (002) de  $\text{CeO}_2$  ( $\chi \sim 55^\circ$ ).

En revanche, concernant l'hétérostructure NBT/ $\text{CeO}_2$  déposée sur substrat de saphir-r, la **Figure 41** indique que les oscillations de Laue du pic (002) de l'oxyde de cérium sont plus prononcées, signe d'une amélioration de la qualité de croissance de la couche tampon de  $\text{CeO}_2$ . Cette amélioration peut s'expliquer par le chauffage supplémentaire sous pression partielle d'oxygène lors du dépôt du film de NBT menant à une interface plus cohérente. L'interprétation de l'espacement des oscillations conduit à calculer une valeur de 9 nm pour l'épaisseur de la couche de  $\text{CeO}_2$ . Cette diminution de l'épaisseur de la couche de  $\text{CeO}_2$  passant de 12 nm à 9 nm peut être expliquée par une « réorganisation » de celle-ci avec un comblement partiel des « cratères ». La **Figure 43**, quant à elle, indique une symétrie d'ordre 4 pour les films de NBT et de  $\text{CeO}_2$  (c'est-à-dire quatre pics de Bragg séparés de  $90^\circ$ ) en accord avec une croissance selon la direction [001]. Le film de NBT et la couche tampon de  $\text{CeO}_2$  ont donc crû de façon épitaxiale selon la direction [001]. La qualité de l'épitaxie de la couche tampon de  $\text{CeO}_2$  est cette fois-ci de bien meilleure qualité ( $\Delta\varphi = 2,6^\circ$ ).

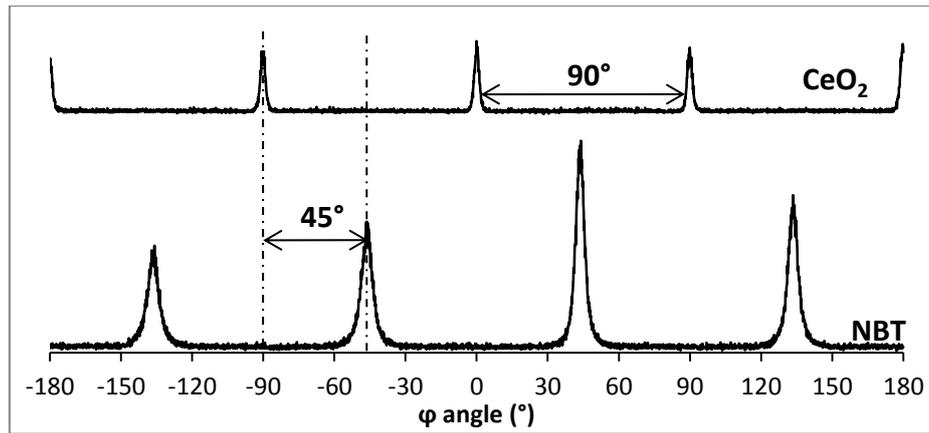


Figure 43 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\varphi$ -scan collectés sur l'hétérostructure NBT/CeO<sub>2</sub>/Saphir-*r* et enregistrés pour les réflexions (022) de CeO<sub>2</sub> ( $\chi = 45^\circ$ ) et (011) de NBT ( $\chi = 45^\circ$ ).

De plus, on observe sur la **Figure 43** que les pics de diffraction (011) du film de NBT sont placés à  $45^\circ$ , en azimut, des pics (022) de la couche tampon de CeO<sub>2</sub>. Ceci traduit une rotation de  $45^\circ$  de la maille de NBT par rapport à celle de CeO<sub>2</sub>, dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon. Cette rotation se produit de manière à minimiser la valeur du misfit. En effet, à partir de paramètres de mailles égaux à  $3,890 \text{ \AA}$  pour NBT et  $5,412 \text{ \AA}^{\dagger\dagger\dagger}$  pour CeO<sub>2</sub>, la croissance du film de NBT avec une désorientation dans le plan d'un angle de  $45^\circ$  par rapport au film de CeO<sub>2</sub>, permet d'obtenir une valeur de misfit égale à 1,6%. Cette rotation est schématisée sur la **Figure 44**.

$$\text{misfit} = \frac{a_{\text{NBT}} \times \sqrt{2} - a_{\text{CeO}_2}}{a_{\text{CeO}_2}} \times 100 = \frac{3,890 \times \sqrt{2} - 5,412}{5,412} \times 100 = 1,6\%$$

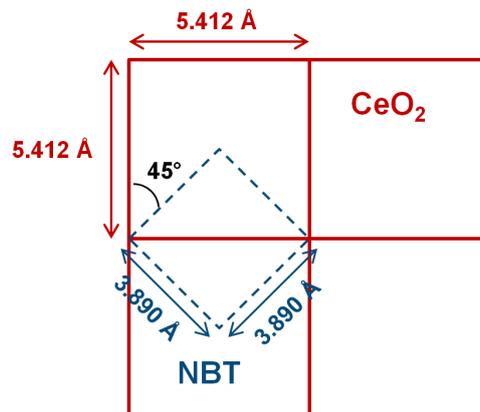
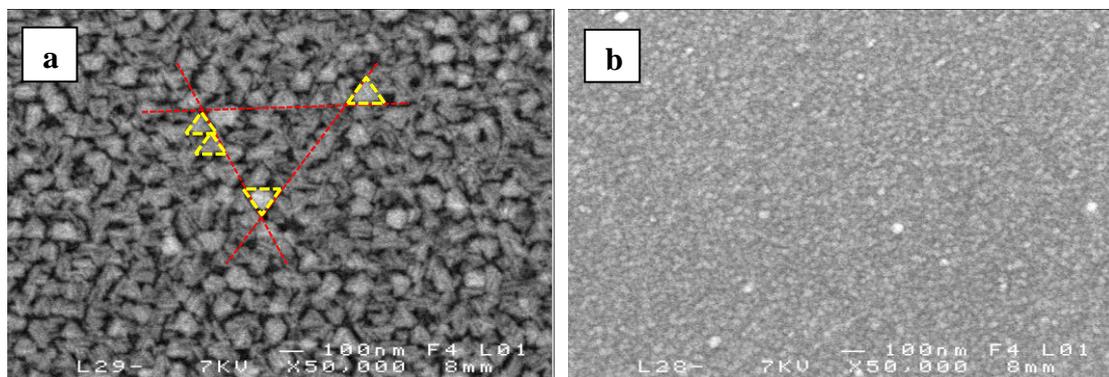


Figure 44 : Schéma expliquant la manière dont la maille de NBT croît avec une rotation de  $45^\circ$  par rapport à celle de CeO<sub>2</sub>.

<sup>†††</sup> Wolcyrz, M., Kepinski, L., J. Solid State Chem., 99, 409 (1992) (pattern 81-0792)

Les observations par microscopie électronique à balayage mettent en évidence des microstructures très différentes en fonction de l'orientation du substrat. Tout d'abord, le film de NBT déposé sur CeO<sub>2</sub>/saphir-*c* présente des grains de tailles nettement supérieures à celles observées pour le film déposé sur CeO<sub>2</sub>/saphir-*r*. Par ailleurs, on remarque que contrairement aux films de NBT déposés directement sur substrats de saphir-*c*, aucune des hétérostructures ne présente de craquelures.

Concernant l'hétérostructure NBT/CeO<sub>2</sub>/saphir-*c*, lorsque l'on compare les **Figure 35a** et **Figure 45a**, on s'aperçoit que l'insertion de la couche tampon de CeO<sub>2</sub> modifie fortement la microstructure du film de NBT. Celui-ci est alors composé de gros grains dont certains semblent présenter une forme triangulaire et aussi s'arranger en respectant une certaine symétrie (**Figure 45a**). Cependant, comme nous l'avons dit précédemment, les mesures par diffraction des rayons X en mode  $\phi$ -scan indiquent clairement l'absence de croissance épitaxiale pour le film de NBT. L'arrangement observé ne s'explique donc pas par une croissance épitaxiale du film de NBT mais plus probablement par la qualité médiocre de la croissance épitaxiale du film de CeO<sub>2</sub> qui empêche la croissance épitaxiale du film de NBT mais provoque localement l'organisation de certains grains.



**Figure 45 : Observation par MEB de la microstructure des hétérostructures NBT/CeO<sub>2</sub> déposées sur substrats de (a) saphir-*c* et (b) saphir-*r*. Les pointillés jaunes indiquent des grains de formes triangulaires, les rouges soulignent un éventuel arrangement des grains.**

La modification de la microstructure du film de NBT avec l'insertion de la couche tampon de CeO<sub>2</sub> n'est pas aussi flagrante pour l'hétérostructure déposée sur substrat de saphir-*r* : en effet, il faut se rappeler que le film directement déposé sur substrat de saphir-*r* présentait déjà une texturation (001) (voir commentaire de la **Figure 34** en p.71). Le film semble néanmoins plus lisse lorsqu'il croît sur CeO<sub>2</sub> (**Figure 45b**) que lorsqu'il croît directement sur le substrat de saphir-*r* (**Figure 35b**).

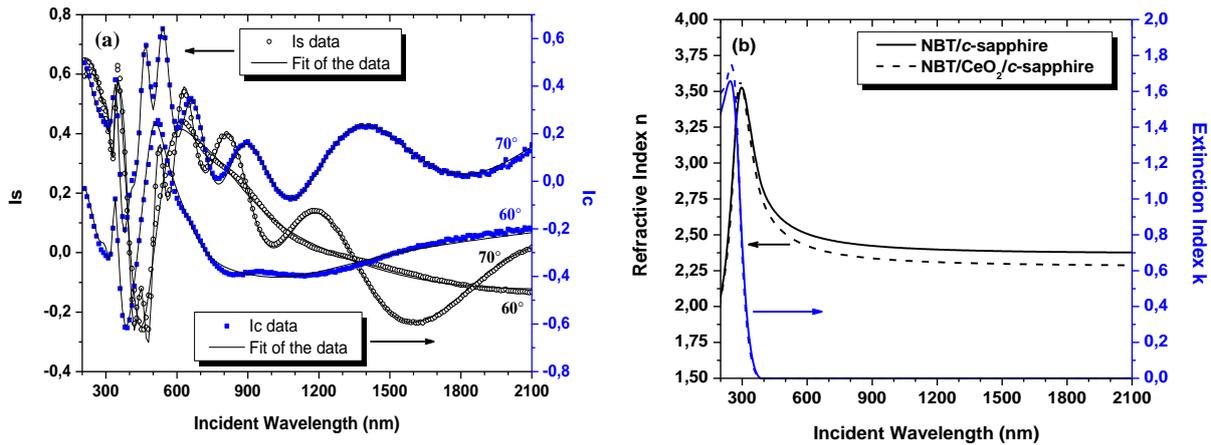


Figure 46 : Données obtenues par ellipsométrie spectroscopique pour l'hétérostructure NBT/CeO<sub>2</sub>/saphir-*c* : (a) : données brutes. (b) : dispersion de l'indice de réfraction *n* et évolution du coefficient d'extinction *k* dans la gamme 200 – 2100 nm

L'hétérostructure NBT/CeO<sub>2</sub>/saphir-*c* a également été analysée par ellipsométrie spectroscopique (Figure 46). Seule l'hétérostructure déposée sur saphir-*c* a été analysée par cette technique, car dans le plan perpendiculaire à l'axe *c* du saphir, les propriétés sont isotropes. Les données ont été traitées à l'aide d'une fonction de Tauc-Lorentz en se basant sur les mesures précédentes réalisées sur les films de NBT et CeO<sub>2</sub> déposés seuls sur saphir-*c* ainsi que sur les observations de la microstructure de la couche CeO<sub>2</sub>. Un modèle composé de quatre couches a ainsi été élaboré (Figure 47) : une couche supérieure de rugosité du film de NBT (50% air - 50% NBT), une couche poreuse de NBT (16% air - 84% NBT), une couche continue de NBT et, enfin, une couche composée de 50% de CeO<sub>2</sub> et de 50% de NBT. En effet, nous supposons que les « cratères » observés dans la couche de CeO<sub>2</sub> sont comblés par le matériau NBT lors du dépôt de ce dernier. Ainsi, une épaisseur égale à 8 nm est mesurée pour la couche de CeO<sub>2</sub>, résultats en bon accord avec l'épaisseur de 9 nm déterminée par diffraction des rayons X. Le film de NBT mesure, quant à lui, environ 125 nm d'épaisseur (en cumulant les 3 couches), ce qui est proche de la valeur mesurée pour le film de NBT déposé directement sur substrat de saphir-*c*.

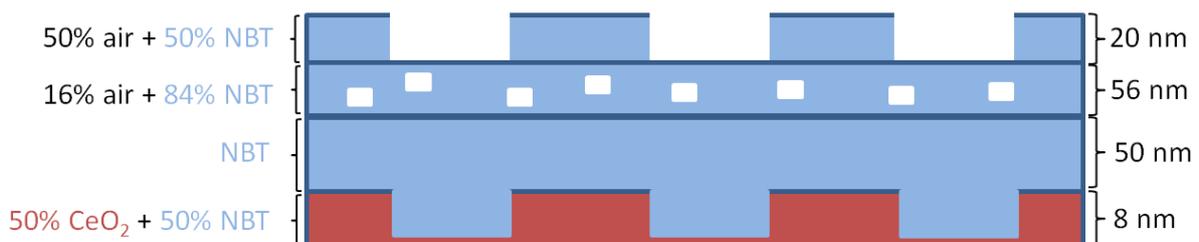


Figure 47 : Schéma du modèle « à quatre couches » employé pour reproduire les données d'ellipsométrie

Concernant les propriétés optiques issues de ces mesures, un gap optique égal à 3,27 eV est extrait, en bon accord avec la valeur de 3,18 eV mesurée pour un film mince épitaxié de NBT déposé sur un substrat de MgO(001) ([57]). La dispersion de l'indice de réfraction ainsi que l'évolution du coefficient d'extinction  $k$  sont, quant à eux, présentés dans la **Figure 46b**. De même, les courbes obtenues sont très similaires à ce qui a été observé par Bousquet *et al.* [57]. On observe notamment une valeur de l'indice de réfraction égal à 2,29 (contre 2,35) pour une longueur d'onde de 2100 nm (longueur d'onde maximale pour les mesures).

L'analyse par SIMS du profil chimique de l'hétérostructure élaborée sur substrat de saphir- $r$  (**Figure 48**) révèle malheureusement la persistance d'une diffusion importante de l'aluminium au sein du film de NBT. Cette perméabilité de la couche de CeO<sub>2</sub> peut être expliquée par sa faible épaisseur (environ 9 nm) et le fait qu'elle semble toujours discontinue (**Figure 39b**). On comprend aisément que l'aluminium puisse toujours diffuser dans la couche de NBT, si au départ, la couche de CeO<sub>2</sub> est discontinue. Une couche tampon d'épaisseur légèrement plus importante serait évidemment plus efficace en tant que barrière de diffusion.

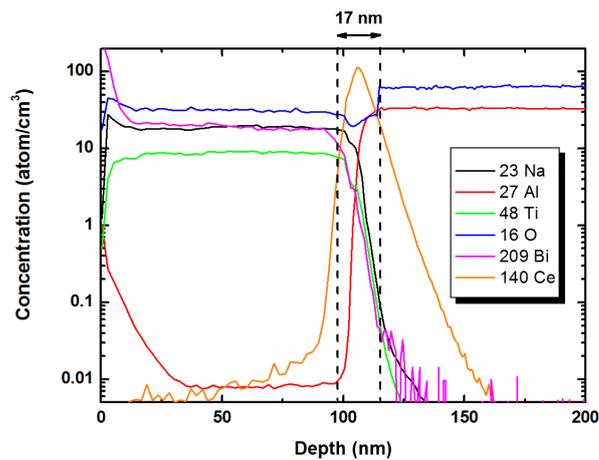


Figure 48 : Analyse par SIMS du profil des concentrations des différents éléments chimiques présents dans l'hétérostructure NBT/CeO<sub>2</sub>/saphir- $r$ .

Ces résultats concernant la croissance épitaxiale de films minces de NBT sur couches tampons de CeO<sub>2</sub>, déposées sur substrats de saphir et elles aussi épitaxiées, sont à ce jour inédits et ont fait l'objet d'un proceeding [168].

### **III. Dépôts de films de NBT sur substrats de STO(001) avec et sans électrode inférieure de LNO**

*Dans cette partie, des films de NBT ont été déposés par ablation laser pulsée sur des substrats monocristallins de SrTiO<sub>3</sub>(001) (STO). Dans un premier temps, les films ont été déposés directement à la surface du substrat. Dans un second temps, les films de NBT ont été déposés sur des couches de LaNiO<sub>3</sub> (LNO) recouvrant les substrats de STO, le tout étant élaboré par ablation laser pulsée. Ces couches font office d'électrode inférieure nécessaire à la mesure ultérieure des propriétés électriques (diélectriques et ferroélectriques) des films de NBT. L'influence d'un dopage par le manganèse sur la structure cristalline et les propriétés diélectriques du film de NBT est également discutée brièvement.*

#### **III.1. Dépôts de films minces de NBT sur substrats de STO(001)**

Un film de NBT a été déposé par ablation laser pulsée sur un substrat de STO(001). Les paramètres de dépôt sont identiques à ceux indiqués dans la partie I de ce chapitre avec une durée de dépôt de 5 minutes permettant d'obtenir une épaisseur d'environ 100 nm. A la vue de la faible différence entre les paramètres de mailles de NBT et de STO (respectivement 3,890 Å et 3,905 Å<sup>†††</sup>), le désaccord de paramètre de maille calculé est de - 0,4%, ce qui est très faible. On peut donc s'attendre à une croissance de bonne qualité, voire épitaxiale, comme cela a déjà été constaté pour des films de NBT élaborés par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'organo-métalliques [81,82].

L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure 49**) indique que le film de NBT déposé sur substrat de STO(001) est monophasé. La faible différence des paramètres de mailles se visualise également par la quasi superposition des pics de Bragg de STO et de NBT. En effet, pour pouvoir détecter clairement le signal provenant de la couche de NBT, il est nécessaire d'aller observer les pics de diffractions d'ordre 3 et 4.

---

<sup>†††</sup> Swanson, H., Fuyat, Natl. Bur. Stand. (US), Circ. 539, 3, 44 (1954) (pattern 35-0734)

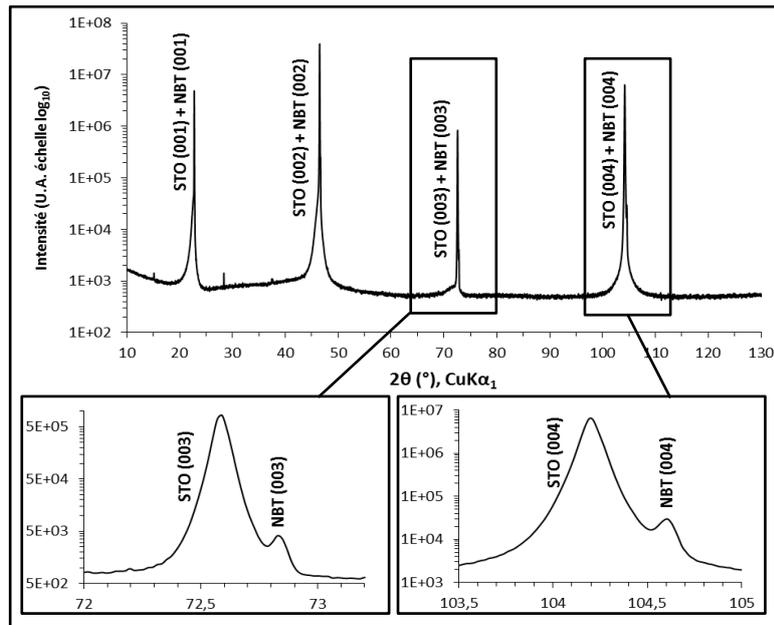


Figure 49 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  du film de NBT déposé sur STO(001). Les deux encarts mettent clairement en évidence les réflexions (003) et (004) du film de NBT.

Le paramètre de maille de NBT hors du plan a été calculé à partir des positions angulaires des pics de Bragg de NBT en utilisant les pics de diffraction du substrat comme référence. Un paramètre de maille moyen égal à 3,89 Å a été obtenu. Le film de NBT peut donc être considéré comme étant complètement relaxé.

Le caractère épitaxial de la croissance est confirmé par le cliché ECP (Figure 50). On observe une figure de canalisation présentant une symétrie d'ordre 4, caractéristique d'une croissance épitaxiale selon la direction [001].

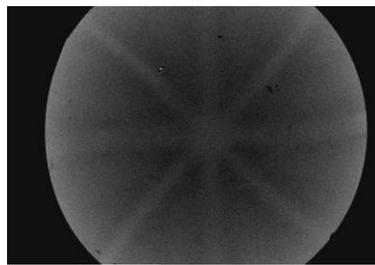


Figure 50 : Cliché ECP obtenu pour un film de NBT déposé sur STO(001).

La Figure 51 indique que le film de NBT déposé sur substrat de STO(001) est composé de très petits grains d'environ 20 nm fortement agglomérés et clairement organisés à la surface du substrat, ce qui est en accord avec le caractère épitaxial du film. Enfin, la microstructure est très régulière, le film ne présente aucune fissure et a l'air d'être assez lisse.

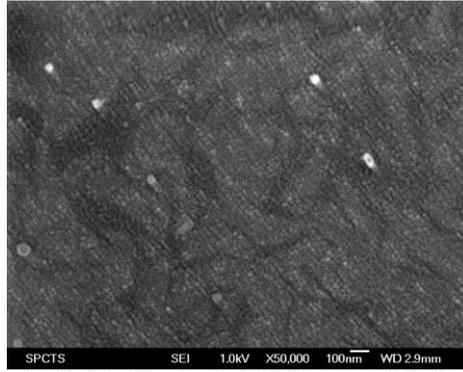


Figure 51 : Observation par MEB de la microstructure du film de NBT déposé sur substrat de STO(001).

Remarque : Un film de NBT dopé au manganèse a également été déposé sur STO(001). Aucune différence n'est constatée, que ce soit d'un point de vue structural ou microstructural.

### III.2. Hétérostructure NBT/LNO/STO(001)

Des films de NBT ont, été déposés par ablation laser pulsée sur un substrat de STO(001) préalablement recouvert d'une couche de LNO faisant office d'électrode inférieure. Deux films différents ont été étudiés ; l'un non dopé et l'autre dopé par le manganèse.

#### III.2.1. Etat de l'art sur l'influence du dopage par le manganèse dans les matériaux ferroélectriques

Plusieurs études concernant le dopage de matériaux ferroélectriques sans plomb (notamment sur NBT ou sur NBT-BT) par le manganèse ont déjà été réalisées. Ces études ont majoritairement porté sur des monocristaux et, de façon plus restreinte, sur des céramiques massives ou des films minces.

Ces études ont indiqué une augmentation de la valeur de la constante diélectrique [169–171] et une diminution des pertes diélectriques [170,172,173]. D'après Zhang *et al*, ces pertes sont en partie dues à la présence de lacunes d'oxygène au sein de la structure [172]. La diminution de la concentration des lacunes d'oxygène observée [169,171] lors de l'insertion du manganèse pourrait donc être à l'origine de l'amélioration des propriétés diélectriques.

Plusieurs équipes ont également observé une diminution de la température de Curie avec l'insertion de manganèse [50,171], phénomène dû à la diminution de la température de

transition de la phase rhomboédrique vers la phase tétragonale observée par Ge *et al* [169,174].

Une amélioration des propriétés ferroélectriques a été rapportée pour des films minces épitaxiés de  $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,84}Ta_{0,10}Sb_{0,06})O_3$  [175], des céramiques massives de NBT [176] et des cristaux de NBT [169,170]. Concernant ces derniers, l'amélioration des propriétés ferroélectriques est interprétée par la diminution observée de la taille des domaines ferroélastiques qui facilite leur basculement lors de la polarisation des échantillons.

D'un point de vue structural, des travaux mettent en avant la substitution du titane par le manganèse [50,175,177]. Plusieurs états de valence du manganèse sont également observés simultanément, notamment  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$  [174,176,177] voire  $Mn^{4+}$  [178]. Concernant la modification des paramètres de maille à température ambiante avec l'insertion du manganèse, la littérature est assez hétérogène. Tu *et al* ont observé une légère diminution de la taille du paramètre de maille de NBT :Mn qu'ils ont associé à la taille de l'ion manganèse, plus petite que celle de l'ion titane (0,50 Å contre 0,68 Å) [171]. Ge *et al*, quant à eux, ont mis en avant une diminution de la distorsion rhomboédrique avec l'insertion du manganèse [169]. Enfin, d'autres études indiquent qu'il n'y a pas de modification des paramètres de maille lors du dopage de NBT [170,176].

Concernant le dopage de films minces de NBT par le manganèse à proprement parler, Sakamoto *et al.* ont observé une diminution des courants de fuites, notamment pour des champs électriques supérieurs à  $100 \text{ kV.cm}^{-1}$  pour des films élaborés par dépôt chimique en solution sur des substrats de silicium platinés commerciaux [179]. Une amélioration des propriétés ferroélectriques est également observée, la valeur de polarisation rémanente étant égale à  $22 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$  pour le film dopé avec 1% de Mn, contre  $14 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$  pour le film non dopé. De plus, le dopage par le manganèse permet la possibilité d'appliquer des champs électriques plus importants. Enfin, une augmentation de la taille moyenne des grains avec le dopage est également observée.

Globalement, la concentration en manganèse a été fixée à 1% molaire pour réaliser le dopage et les précurseurs utilisés, lorsqu'ils sont détaillés, sont soit  $MnCO_3$  ( $Mn^{2+}$ ) [50,176] soit  $MnO_2$  ( $Mn^{4+}$ ) [169,170,172,174,180]. Nous effectuerons pour notre part un dopage par des cations  $Mn^{2+}$ , mais dans notre cas le précurseur sera MnO. Nous fixerons la concentration en manganèse à 1% molaire en considérant que celui-ci substitue le titane.

### III.2.2. Etude de la croissance de films de NBT sur substrats de STO(001) avec une électrode inférieure de LNO

L'électrode inférieure de LNO a été déposée par ablation laser pulsée sur des substrats de STO(001), à partir d'une cible de  $\text{LaNiO}_3$  stœchiométrique préparée à l'ISCR. Les conditions de dépôt sont indiquées dans le **Tableau 6**. Après dépôt, le substrat est retiré de l'enceinte avant le dépôt du film de NBT, afin de pouvoir masquer une partie du film de LNO qui servira d'électrode inférieure pour de futures mesures électriques. Les films de NBT sont déposés dans les mêmes conditions que précédemment (**Partie III.1**). Deux films de NBT ont été élaborés. Le premier à partir d'une cible enrichie avec 10% molaire de sodium et le deuxième à partir d'une cible de la même composition mais dopée avec 1% molaire de manganèse à partir de  $\text{MnO}$ . Chaque hétérostructure présente une épaisseur d'environ 130 nm pour l'électrode de LNO et d'environ 550 nm pour le film de NBT.

En se basant sur un paramètre de maille égal à 3,861 Å pour  $\text{LaNiO}_3$ <sup>§§§</sup> et 3,905 Å pour STO, la valeur du désaccord de paramètre de maille calculée entre LNO et STO est égale à - 1,1% et celle entre NBT et LNO est égale à 0,8% ce qui devrait permettre une croissance de bonne qualité pour l'hétérostructure NBT/LNO/STO.

Laser, longueur d'onde	Excimère KrF, $\lambda = 248$ nm
Fréquence d'impulsions	2 Hz
Fluence	3 J/cm <sup>2</sup>
Cibles de départ	$\text{LaNiO}_3$
Distance cible-substrat	5 cm
Température de dépôt	700°C
Atmosphère de dépôt	$\text{PO}_2 \sim 0,3$ mbar
Atmosphère de refroidissement	$\text{PO}_2 \sim 200$ mbar

**Tableau 6 : Conditions de dépôt de l'électrode de LNO par ablation laser pulsée.**

La **Figure 52** indique que des films monophasés de NBT et de LNO sont obtenus. De plus, les couches croissent selon la direction [001]. L'hétérostructure constituée du film de NBT dopé au manganèse délivre un diagramme de diffraction strictement identique.

<sup>§§§</sup> Wustenberg, H., Hahn, Inst. Fur Kristallogr., Technische Hochschule, Aachen, Germany., ICDD Grant-in-Aid (1981) (pattern 00-033-0710)

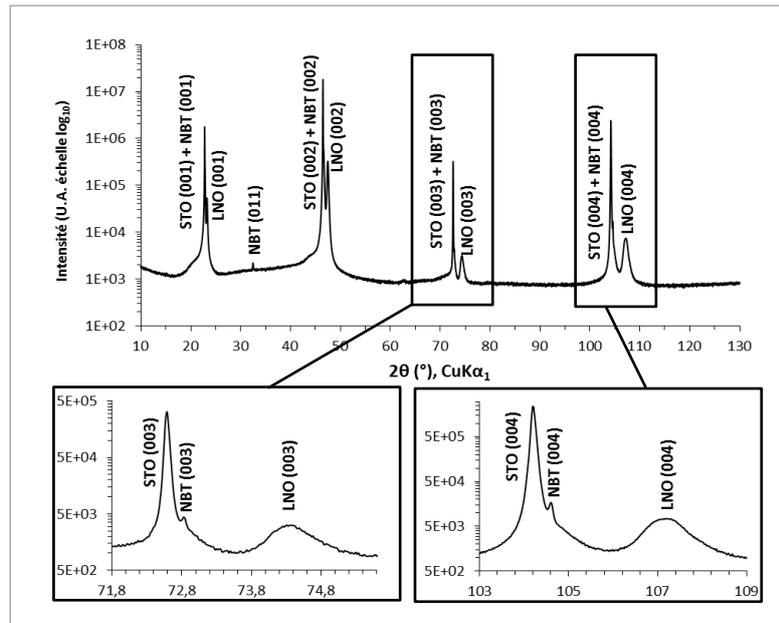


Figure 52: Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  de l'hétérostructure NBT/LNO/STO(001). Les deux encarts mettent clairement en évidence les réflexions (003) et (004) de NBT.

Le caractère épitaxial de la croissance des films de LNO et de NBT est prouvé par l'analyse par canalisation des électrons. En effet, la **Figure 53** montre que le cliché ECP présente une symétrie d'ordre 4, caractéristique d'une croissance épitaxiale des plans (001) de LNO et NBT. En outre, les informations relatives à la croissance épitaxiale de films de NBT sur électrode épitaxiée de LNO n'ont, à notre connaissance, jamais été publiées.

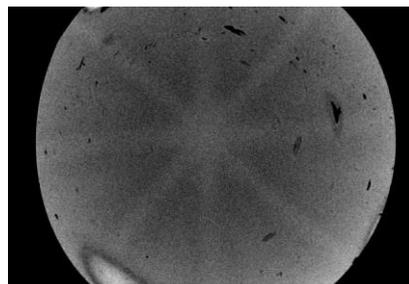


Figure 53 : Cliché ECP du film de NBT déposé sur LNO/STO(001).  
Le film de NBT dopé par le manganèse délivre le même type de cliché.

Outre la confirmation de la croissance épitaxiale dans la bicouche NBT/LNO, l'analyse par diffraction des rayons X à l'aide du montage spécifique dédié à l'étude des films minces (**Figure 54**) a surtout permis d'extraire les paramètres de maille dans le plan et hors du plan pour les films de LNO et de NBT. Les valeurs obtenues sont résumées dans le **Tableau 7**. On constate que le film de LNO subit une contrainte en tension dans le plan ( $a = 3,90 \text{ \AA}$  contre  $3,86 \text{ \AA}$  en théorie) et en compression hors du plan ( $c = 3,83 \text{ \AA}$  contre  $3,86 \text{ \AA}$  en

théorie) pour s'accommoder avec le paramètre de maille du substrat ( $a = 3,905 \text{ \AA}$ ). Ceci est observé pour les deux hétérostructures. Cependant, dans le cadre de l'hétérostructure réalisée avec NBT dopé, le film de LNO est moins contraint ( $a = 3,89 \text{ \AA}$  et  $c = 3,85 \text{ \AA}$ ). Le film de NBT est pour sa part relaxé pour les deux hétérostructures. Le dopage par le manganèse ne semble donc pas avoir de répercussion sur la structure cristalline du film de NBT (résultat déjà observé sur des cristaux de NBT [170,176], mais de façon étonnante, semble au contraire en avoir une sur la couche de LNO.

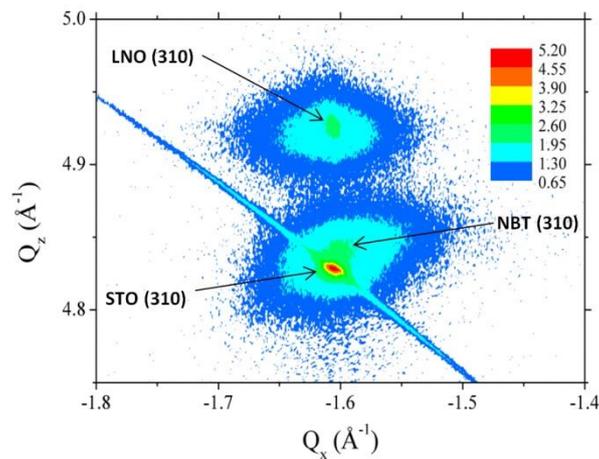


Figure 54 : Cartographie de l'espace réciproque acquise par diffraction des rayons X sur l'hétérostructure NBT/LNO/STO non dopée, autour du nœud (310), à l'aide d'un montage spécifique à l'étude des films minces. L'analyse de l'hétérostructure avec NBT dopé au Mn fournit une cartographie très similaire.

Paramètre de maille	Hétérostructure avec NBT non dopé		Hétérostructure avec NBT dopé au Mn	
	LNO	NBT	LNO	NBT :Mn
Théorique	3,861	3,890	3,861	3,890
$a$ (dans le plan)	3,902	3,902	3,891	3,890
$c$ (hors du plan)	3,830	3,899	3,855	3,905

Tableau 7 : Paramètres de maille calculés à partir des cartographies de l'espace réciproque des réflexions asymétriques (310) de NBT, LNO et STO.

Les observations par microscopie électronique à balayage (Figure 55) indiquent un changement drastique de la microstructure des films de NBT (dopés ou non) avec l'insertion de la couche de LNO, comparativement à ce qui était observé lors de la croissance directe sur le substrat de STO (Figure 51). En effet, la microstructure du film est maintenant constituée de petites plaquettes de forme carrée. La forme des grains est complètement en accord avec la notion de croissance épitaxiale le long de la direction [001] et avec la symétrie d'ordre 4 du

cliché ECP observé précédemment. Le dopage du film de NBT par le manganèse semble, quant à lui, avoir une réelle incidence sur la microstructure. En effet, le film dopé (**Figure 55b**) semble clairement présenter une porosité plus faible, et donc un film plus dense.

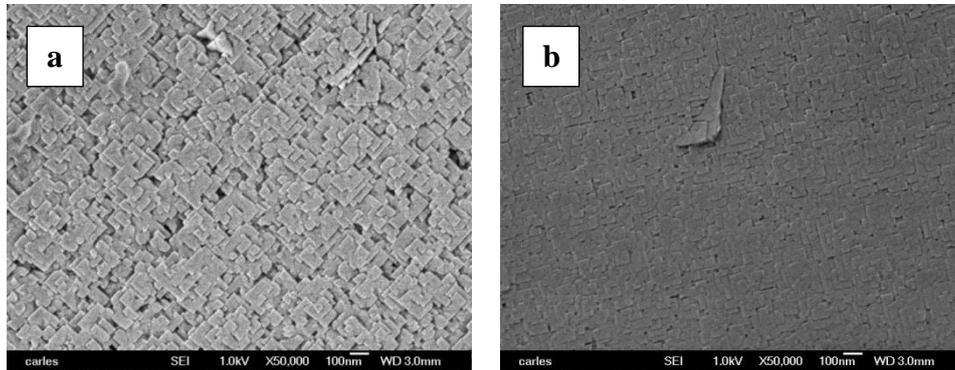


Figure 55 : Observation par MEB des microstructures des films de NBT déposés sur LNO/STO(001) par ablation laser pulsée : (a) sans dopage par Mn et (b) avec dopage par Mn.

### III.2.3. Propriétés électriques des films de NBT déposés sur substrats de STO(001) recouverts d'une électrode de LNO

Les propriétés diélectriques et ferroélectriques des films de NBT ont été mesurées. Pour ce faire, des électrodes supérieures de différentes natures, de forme circulaire avec un diamètre de 200  $\mu\text{m}$  ont été déposées à la surface des échantillons afin de réaliser des condensateurs de type électrode/NBT/LNO.

#### a. Nature des électrodes

Des électrodes de différentes natures, déposées par différentes techniques ont été testées. A l'origine, des électrodes de platine étaient déposées par pulvérisation cathodique continue à travers un masque en laiton plaqué sur la surface des échantillons [159]. Malheureusement, la dimension des électrodes pouvait varier et était donc insuffisamment contrôlée, en raison de bavures dues à l'ombrage fait par le masque métallique. Pour le même échantillon, d'importantes variations des caractéristiques diélectriques étaient également constatées, d'une électrode testée à l'autre.

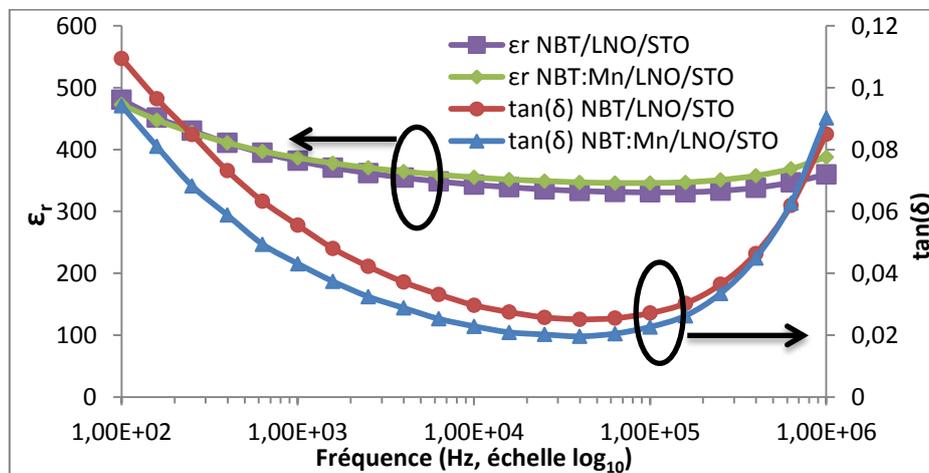
Nous nous sommes donc orientés vers la réalisation de masques par photolithographie dans le but premier de contrôler la dimension des électrodes. Après réalisation du masque, des électrodes de platine ont été déposées, toujours par pulvérisation cathodique continue. Les

électrodes réalisées de cette manière présentent des tailles régulières et aucune bavure. Cependant, d'importantes variations des caractéristiques diélectriques d'une électrode à l'autre étaient toujours constatées.

De ce fait, une autre technique de dépôt des électrodes a été explorée : le dépôt par évaporation sous faisceau d'électrons. Le dépôt direct d'électrodes de platine par cette technique a rapidement été abandonné en raison d'une mauvaise accroche du platine due à de trop fortes contraintes. Des électrodes constituées d'une couche d'accroche en chrome de 10 nm d'épaisseur sur laquelle est superposée une couche d'or de 100 nm d'épaisseur ont été testées. Celles-ci se maintiennent à la surface de l'échantillon. De plus, une bonne répétabilité des mesures est observée d'une électrode à l'autre. Ces électrodes ont donc été retenues pour l'ensemble des mesures.

#### b. Mesures diélectriques

La constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) ainsi que les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) ont été mesurées à l'aide d'un impédancemètre Agilent 4294A (**Figure 56** et **Figure 58**).



**Figure 56:** Mesures à température ambiante de la dispersion en fréquence de la constante diélectrique et des pertes diélectriques pour des films de NBT déposés sur substrats de STO(001) recouverts d'une électrode inférieure de LNO : effet du dopage par le manganèse.

Sur la **Figure 56** sont représentées d'une part, la dispersion à température ambiante de la constante diélectrique, ainsi que les pertes diélectriques, en fonction de la fréquence de mesure pour les deux films de NBT (dopé par Mn et non dopé). Cette figure indique, pour le film de NBT non dopé, des valeurs de permittivité relatives tout à fait classiques pour les films de NBT mesurés dans la littérature [72,80,88]. On notera par exemple une valeur de

permittivité relative égale à 330 pour une fréquence de 100 kHz. Cette fréquence particulière est retenue car il est alors possible de s'affranchir des contributions parasites des électrodes et des joints de grains qui se font ressentir à plus basse fréquence (principalement celles des joints de grains dans notre gamme fréquentielle de mesures). Toujours à cette fréquence, une légère augmentation de la permittivité est observée pour le film de NBT dopé ( $\epsilon_r \sim 350$ ). Ce résultat est en accord avec la littérature [170]. Cependant, l'augmentation de la valeur de la permittivité relative alors constatée était plus conséquente (augmentation de la valeur de la permittivité relative de 100 contre 20 pour nos résultats) [170].

L'influence, sur les pertes diélectriques, du dopage par le manganèse est en fait surtout visible en dessous de 10 kHz et tend à s'atténuer à plus haute fréquence. En effet, à 1 kHz, l'ajout du manganèse conduit à une diminution de la valeur de  $\tan\delta$  de 0,05 à 0,04. La diminution de la valeur des pertes diélectriques avec le dopage de NBT par le manganèse a déjà été observée par Liu *et al.* mais leur résultats indiquaient une diminution plus importante de la valeur des pertes diélectriques à 1 kHz (de 0,04 à 0,02 [170]). Néanmoins, ces travaux concernaient des mesures réalisées sur monocristaux de NBT et non sur film minces. La différence pourrait également s'expliquer éventuellement par la provenance et le degré d'oxydation du manganèse (MnO en ce qui nous concerne contre MnO<sub>2</sub> ou MnCO<sub>3</sub> pour les travaux rencontrés dans la littérature) mais surtout par la quantité de manganèse réellement incorporée au sein des films minces. Le dopage a donc un effet plus important à basse fréquence ; gamme de fréquence où la contribution des joints de grains se fait le plus ressentir. Or, certains travaux ont mis en avant que la totalité du manganèse ne pénétrait pas dans la structure et que la majeure partie se concentrait dans les joints de grains [50,170], fournissant ainsi une possible explication à l'effet du manganèse plus marqué dans cette gamme fréquentielle.

Enfin, l'augmentation brutale des pertes diélectriques au-delà de 100 kHz pourrait être attribuée à l'électrode de LNO ou à l'interface LNO/NBT. En effet, un tel phénomène a déjà été observé pour des films de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> élaborés par voie chimique et des films de NBT-BT déposés tous deux sur des électrodes de LNO(001), respectivement [106,107]. Cette remontée des pertes diélectriques est un phénomène couramment rencontré pour les films ferroélectriques et résultant d'une résonance extrinsèque [107]. Cette dernière peut être diminuée via l'optimisation des paramètres de dépôts.

Dans le but d'éclaircir pour partie le comportement particulier constaté pour l'hétérostructure NBT/LNO/STO, avec la remontée des pertes diélectriques au-delà de 100 kHz, des mesures par spectroscopie XPS ont été réalisées (**Figure 57**) sur la zone de LNO laissée à nue (pour la prise de contact électrique). Ces données sont représentées plus lisiblement en **Annexe 2**. Sur la **Figure 57a**, les données collectées autour du doublet spin-orbite 3/2 et 5/2 du La3d montrent deux informations cruciales :

- chaque composante du doublet spin-orbite du La3d devrait être unique. Or, on constate clairement que deux contributions sont nécessaires afin de modéliser convenablement chaque composante. L'analyse de la valeur de l'énergie de liaison des raies confirme que chacune des deux raies correspond bien à du  $\text{La}^{3+}$ , comme il est effectivement espéré dans le cas de  $\text{LaNiO}_3$ . Ainsi, la présence de chaque contribution peut se justifier seulement si l'on accepte le fait que le  $\text{La}^{3+}$  soit impliqué dans deux environnements chimiques, voire deux composés chimiques différents. Or, les données de diffraction des rayons X ne suggèrent en aucun cas la présence de deux phases qui contiendraient du La. Néanmoins, une interdiffusion entre les éléments provenant du substrat et ceux issus du film (phénomène déjà constaté par le passé dans le cas de nos films minces élaborés par PLD) pourrait conduire à modifier les environnements chimiques. Des analyses complémentaires par SIMS devront être effectuées afin de confirmer l'existence d'éventuelles interdiffusions. En dehors de l'identification précise de l'origine de ce dédoublement de chaque composante spin-orbite du La3d, il s'agit là de quelque chose d'inhabituel au niveau de l'électrode de LNO : la question demeure également ouverte de savoir si cette « particularité » constatée pour LNO influence sur les mesures diélectriques de la couche de NBT. Enfin, il est important de souligner qu'en dehors de l'information provenant de la surface même, cette observation se répète plus profondément au sein de la couche de LNO. En effet, en décapant la couche par un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ , la même nécessité de venir modéliser chaque composante à l'aide de deux contributions est constatée.

- une raie Auger du Mn est détectée, confirmant la présence de Mn effectivement incorporé au sein de la couche. Même si la technique de PLD est connue pour sa congruence, la preuve de l'incorporation effective des éléments au sein de la couche constitue un autre problème : par exemple, certains éléments volatils sont susceptibles de se re-évaporer à la surface du substrat, conduisant alors à un déficit en ces éléments. Finalement, la preuve de l'incorporation de Mn au sein de la couche mince de NBT est définitivement confirmée à travers la détection de la raie XPS 2p du Mn (**Figure 57b**).

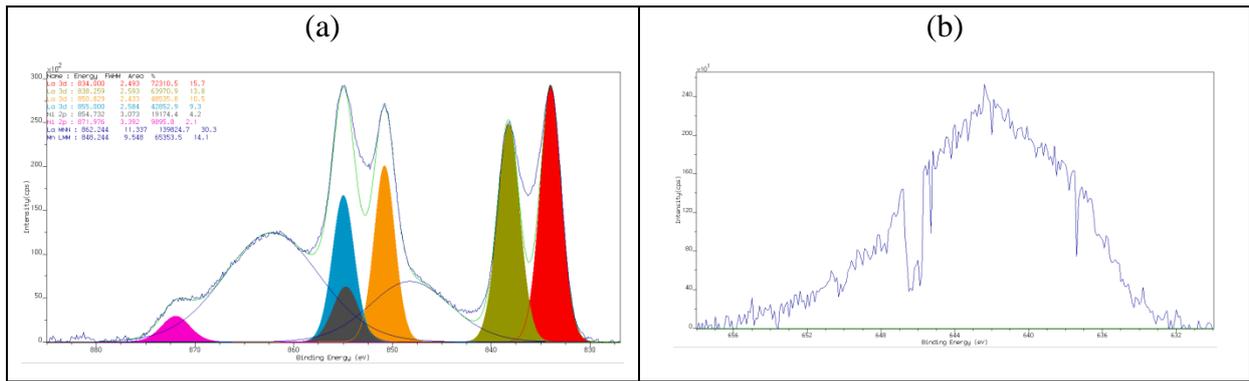


Figure 57 : Spectres XPS enregistrés sur la partie de la couche de LNO laissée à nue : (a) Autour du doublet spin-orbite du La3d, (b) Autour de la raie Auger 2p du Mn.

Pour essayer d’obtenir davantage d’informations, des films de NBT dopés et non dopés par le manganèse ont été déposés dans les mêmes conditions sur des substrats de silicium platiné commerciaux (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) (Figure 58). On observe toujours un effet plus important du dopage par le manganèse sur les pertes diélectriques à basse fréquence. A 100 kHz, la valeur des pertes diélectriques est identique pour les films de NBT (dopés et non dopés) déposés sur substrats de STO recouverts de LNO et de silicium platinés. Cependant, on n’observe plus l’augmentation brutale des valeurs des pertes diélectriques au-delà de 100 kHz, ce qui semble confirmer que celle-ci est bien due à l’électrode de LNO pour l’échantillon précédent. Le comportement de la permittivité relative est le même pour les deux échantillons, avec, tout de même, des valeurs plus importantes pour l’échantillon déposé sur silicium platiné (à 100 kHz la permittivité relative du film de NBT déposé sur substrats de Pt/Si est égale à 377 contre 330 pour le film de NBT déposé sur l’électrode de LNO).

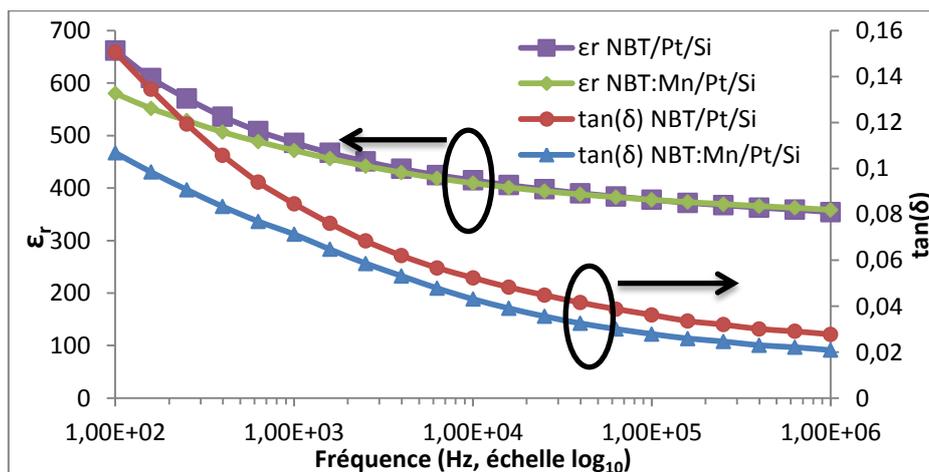


Figure 58 : Mesures à température ambiante de la dispersion en fréquence de la constante diélectrique et les pertes diélectriques pour NBT les films de NBT déposés sur substrats de silicium platiné commerciaux : effet du dopage par le manganèse.

### c. Mesures ferroélectriques

Les cycles macroscopiques ferroélectriques (**Figure 59**) ont, quant à eux, été enregistrés à l'aide d'un montage dit « à masse virtuelle ». Les mesures sont réalisées à température ambiante, sur les couches dopées et non dopées par le manganèse et déposées sur les substrats de STO(001) recouverts de LNO. Les électrodes supérieures sont en chrome-or.

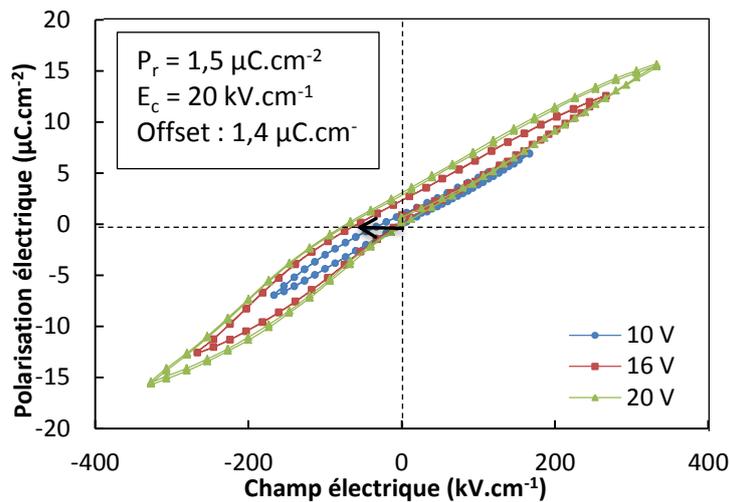


Figure 59 : Cycle ferroélectrique obtenu pour un film mince de NBT non dopé, de 550 nm d'épaisseur, déposé sur substrat de STO (001) recouvert de LNO. La flèche noire met en évidence le décalage du cycle le long de l'axe des abscisses (axe du champ électrique).

On observe sur la **Figure 59** que les propriétés ferroélectriques sont très médiocres ( $P_r < 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Tout d'abord, la forme du cycle n'est pas du tout satisfaisante, ce qui implique que l'on ne puisse plus rigoureusement dire que le matériau ait réellement un comportement ferroélectrique [181]. En outre, en dehors de la forme décevante du cycle, nous constatons une asymétrie de ce dernier qui peut découler de l'asymétrie de l'hétérostructure électrode supérieure métallique en Cr-Au/matériau ferroélectrique/électrode inférieure oxyde en LNO. On observe également un décalage du cycle le long de l'axe des champs électriques symbolisé par la flèche noire. Ce décalage reflète l'existence d'un champ électrique interne résultant des charges d'espace existantes, en raison du piégeage des porteurs électroniques aux voisinages des interfaces film/électrodes [84]. Comme les deux interfaces sont différentes, il existera donc une asymétrie au niveau du piégeage. Enfin, les cycles ne montrent aucune saturation, ce qui suggère l'existence de courants de fuite non négligeables au sein de l'échantillon [84].

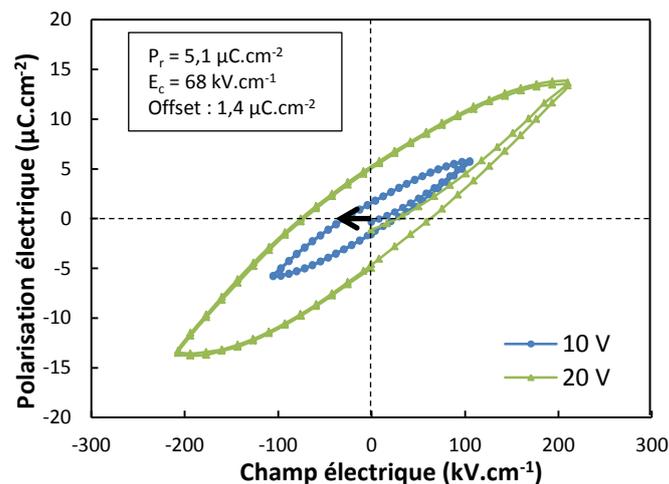
Les mêmes mesures ont été effectuées sur un film de NBT dopé au manganèse et déposé sur une électrode de LNO. Il s'avère que le dopage par le manganèse ne modifie malheureusement en rien ni les performances électriques, ni l'aspect décevant du cycle.

Afin d'obtenir davantage d'informations concernant les propriétés électriques de nos échantillons, les films de NBT dopés et non dopés par le manganèse ont été déposés dans les mêmes conditions sur des substrats de silicium platiné commerciaux (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) (**Figure 60**). En effet, l'électrode de LNO peut :

- éventuellement présenter un niveau de conductivité électronique insuffisant (nous n'avons pour l'heure pas mesuré la valeur de la conductivité électrique de nos couches de LNO) : si tel était le cas, cela impliquerait une chute ohmique qui conduirait à abaisser le champ électrique réellement appliqué aux films minces de NBT.

- les mesures XPS ont suggéré qu'il y avait quelque chose d'anormal au niveau de la signature spectroscopique du La et que des analyses complémentaires par SIMS seraient nécessaires afin de confirmer (ou d'infirmer) l'existence d'éventuelles interdiffusions.

Il est donc pertinent de tester une électrode inférieure, autre que LNO, et si possible métallique : d'où un retour vers l'utilisation du platine.



**Figure 60 : Cycle ferroélectrique obtenu pour un film mince de NBT non dopé de 950 nm d'épaisseur déposé sur substrat de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. La flèche noire met en évidence le décalage du cycle le long de l'axe des abscisses (axe du champ électrique).**

On observe sur la **Figure 60** une amélioration nette, à la fois des performances ferroélectriques (avec une valeur de la polarisation rémanente aux alentours de 5,0 µC.cm<sup>-2</sup>) mais aussi de la forme du cycle d'hystérésis qui est déjà plus satisfaisante. Ces propriétés sont à comparer à celles obtenues par M. Bousquet pour des films de NBT pur, d'épaisseur annoncée de 620 nm, et également déposés sur des substrats de Pt/Si [159]. Une valeur de P<sub>r</sub> de 6,7 µC/cm<sup>2</sup>, associée à un champ coercitif de 77 kV/cm, avaient alors été mesurées. Nos valeurs actuelles sont relativement proches de ces anciennes valeurs, ce qui est pour partie « rassurant ». L'allure des anciens cycles d'hystérésis était cependant plus satisfaisante. Enfin, la forme arrondie du cycle actuel et l'absence de saturation du cycle confirment bien les

caractéristiques de matériau ferroélectrique à fortes pertes de nos couches minces. Le décalage le long de l'axe des champs électriques est toujours présent, mais dans une moindre mesure : l'hétérostructure électrode supérieure métallique en Cr-Au / matériau ferroélectrique / électrode inférieure oxyde en Pt est plus symétrique que la précédente. Enfin, le dopage par le manganèse ne modifie toujours pas les propriétés ferroélectriques.

Les propriétés ferroélectriques des films de NBT déposés sur substrats de LNO/STO (001) sont médiocres. Plusieurs hypothèses sont avancées, pour en expliquer la raison :

- les films minces pourraient simplement être de « mauvaise qualité », c'est-à-dire avoir une composition ou des tailles de grains incompatibles avec de bonnes propriétés ferroélectriques. Cette hypothèse est peu probable à la vue des caractérisations structurales (absence de phases secondaires) et microstructurales (pas de fissures, grains suffisamment gros) satisfaisantes. Il est néanmoins possible que les films présentent des teneurs en lacunes en oxygène trop importantes, ce qui pourrait expliquer les difficultés rencontrés pour polariser le matériau.
- La surface du film pourrait avoir été détériorée lors du dépôt des électrodes Cr-Au. En effet, lors de l'étape de photolithographie, un produit révélateur est utilisé. Celui-ci pourrait s'avérer agressif vis-à-vis du matériau NBT. Cependant, cette hypothèse est peu probable car les hétérostructures Pt/NBT/LNO/STO montrent des comportements électriques similaires (distorsion du cycle d'hystérésis...).
- Les électrodes supérieures en elles-mêmes, peuvent également être la cause de ces propriétés ferroélectrique médiocres. En effet, des études ont montré que la nature des électrodes utilisées avait une influence sur les propriétés électriques. Plus précisément, il a été montré que, pour des films de PZT épitaxiés, les valeurs de capacité mesurées étaient dominées par les interfaces et n'avaient rien à voir avec le matériau en lui-même : tout ceci étant alors en rapport avec la différence de hauteur de barrière de potentiel de la jonction métal/oxyde ferroélectrique [182].
- L'hypothèse la plus probable demeure que l'électrode de LNO soit la source de ces propriétés médiocres. En effet, l'utilisation d'une électrode de platine permet une amélioration claire des propriétés ferroélectriques, avec des résultats proches de ce qui avait été observé pour des films élaborés précédemment au laboratoire [159]. Il se peut donc que le niveau de conductivité de l'électrode de LNO soit insuffisant ou qu'il y ait des phénomènes d'interdiffusion importants, suggérés par les analyses XPS et détériorant les propriétés ferroélectriques.

#### IV. Dépôts de films de NBT sur substrats de LAO(001)

Dans cette partie, des films épitaxiés de NBT ont été déposés par ablation laser pulsée sur des substrats monocristallins d'aluminate de lanthane  $\text{LaAlO}_3(001)$  (LAO). Ces substrats ont été sélectionnés en raison de leurs bonnes propriétés diélectriques dans le domaine des micro-ondes (300 MHz à 300 GHz). Deux films différents ont été déposés : l'un pur et l'autre dopé par le manganèse. L'agilité en fréquence des films, dans le domaine des micro-ondes, est également présentée.

##### IV.1. Croissance des films de NBT dopés et non dopés par le manganèse sur des substrats de LAO(001)

Le calcul du désaccord de paramètre de maille fournit une valeur égale à + 2,6% (en se basant sur un paramètre de maille pseudo-cubique égale à 3,791 Å pour LAO \*\*\*\*) laissant espérer une croissance de bonne qualité pour les films de NBT. De plus, le matériau LAO présente de très faibles pertes diélectriques dans le domaine des micro-ondes ( $\tan \delta = 7,6 \cdot 10^{-6}$  à 10 GHz), associées à une constante diélectrique égale à  $\sim 24,5$ . Les films déposés possèdent une épaisseur égale à 550 nm. L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure 61**) indique l'obtention de films de NBT monophasés, avec une croissance hors du plan selon la direction [001] : ceci confirme les premières observations effectuées par M. Bousquet dans [159]. De plus, une croissance avec la même orientation hors du plan a déjà été observée dans le cas de films minces de NBT-BT déposés sur LAO [183]. Les deux diagrammes de diffraction des rayons X étant strictement identiques, seul celui du film de NBT pur est présenté.

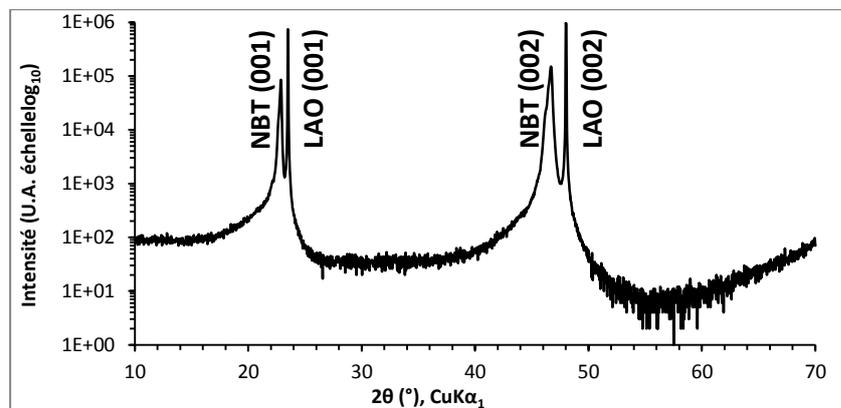
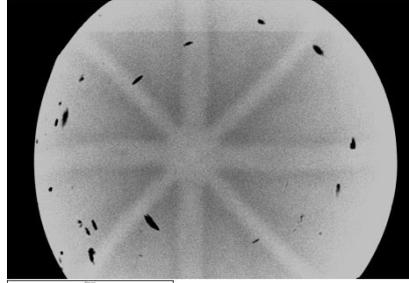


Figure 61 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  du film mince de NBT pur déposé sur substrat monocristallin de LAO(001).

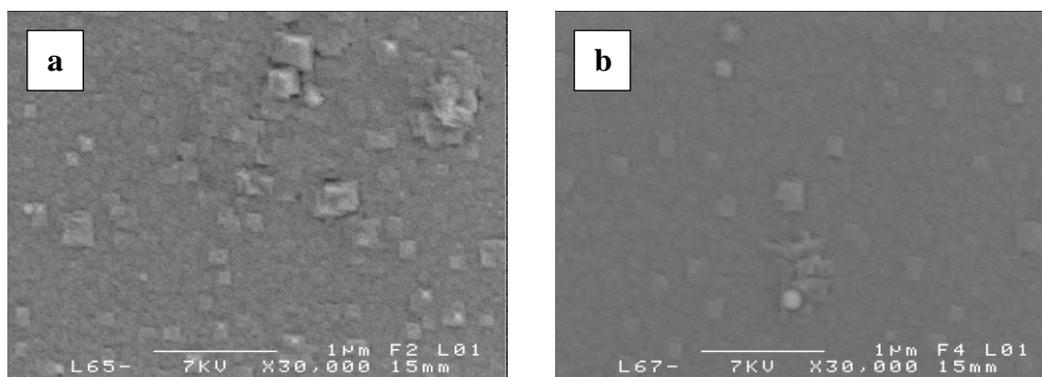
\*\*\*\* Yu, Y.-D., Xie, S.-H., Boysen, H., Acta Phys. Sinica; Wuli Xuebao, volume 42, p605 (1993) n°01-082-0478

L'analyse par canalisation des électrons (**Figure 62**) indique que le film de NBT croît de manière épitaxiale le long de la direction [001]. En effet, la symétrie d'ordre 4 observée sur le cliché ECP est en accord avec l'orientation de croissance (001).



**Figure 62 :** Cliché ECP du film de NBT déposé sur LAO(001).  
Le film de NBT dopé par le manganèse délivre le même cliché.

Les films déposés présentent une microstructure homogène, sans fissure avec des grains de forme carrée. Cette forme est complètement en accord avec la notion de croissance épitaxiale le long de la direction [001] et avec la symétrie d'ordre 4 du cliché ECP observée précédemment. Le film de NBT dopé au manganèse (**Figure 63b**) semble posséder une densité supérieure à celle du film de NBT pur, ainsi qu'un aspect plus lisse (**Figure 63a**), comme cela a déjà été observé pour les hétérostructures NBT/LNO/STO (**Figure 55**)



**Figure 63 :** Observation par MEB des microstructures des films de NBT déposés sur LAO(001) par ablation laser pulsée : (a) sans dopage par Mn et (b) avec dopage par Mn.

#### **IV.2. Agilité des films de NBT déposés sur substrats de LAO(001) : effet du dopage par le manganèse**

Dans cette dernière partie du Chapitre III, nous avons cherché à explorer les propriétés diélectriques des films de NBT purs dans le domaine des hyperfréquences, et notamment le caractère d'agilité (ou d'accordabilité) en fréquence des échantillons élaborés sur substrats monocristallins de  $\text{LaAlO}_3(001)$ . A l'instar de  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ces substrats sont parfaitement

adaptés pour être utilisés dans le domaine des hyperfréquences, car ils présentent peu de pertes diélectriques (voir introduction de cette partie). Dans une optique future d'intégration de couches minces de tels matériaux ferroélectriques sans plomb dans des dispositifs tels que des filtres ou des antennes, la connaissance des propriétés diélectriques dans ces gammes de fréquences est impérativement requise.

#### IV.2.1. Bibliographie spécifique

Dans la littérature, il est possible de trouver quelques articles tournant autour de ces problématiques. Les différents articles abordant ces sujets concernent quasi systématiquement des solutions solides à base de NBT, que ce soit sous formes de céramiques massives et de cristaux [184,185], ou sous forme de films minces [80,186–188].

On notera effectivement les travaux de Martinez *et al.* sur les céramiques de  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Ba}_{0,04}\text{TiO}_3$  [184]. Dans cette publication, les auteurs soulignent le caractère agile prometteur de la constante diélectrique, dans la gamme 100 MHz – 3 GHz, et ce pour l'application de champs électriques modérés. De plus, Ge *et al.* ont publié sur l'accordabilité diélectrique en température et en fréquence de cristaux  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ -5,6% $\text{BaTiO}_3$  orientés [001] et [011]. Une accordabilité de la constante diélectrique aussi haute que 58 % et 46 %, respectivement, a été obtenue sous un champ électrique  $E = 20$  kV/cm appliqué le long des deux directions mentionnées précédemment [185].

En outre, concernant les recherches sur les films de solutions solides à base de NBT, nous pouvons tout d'abord lister les travaux de Fu *et al.* [186] portant sur les couches épaisses texturées de  $0,98(0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3)-0,02\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ , préparées par croissance à partir de « templates ». Ces derniers évoquent simplement la dépendance de l'accordabilité avec la température. Puis, Kunej *et al.* ont récemment publié leurs travaux traitant des propriétés électriques de films minces de  $(1-x)\text{NBT}-x\text{NaTaO}_3$  (avec  $0,05 < x < 0,3$ ) déposés par voie sol-gel [187]. Ils ont montré que les films avec  $x = 5$  mol % présentaient une accordabilité de 42 %, sous 370 kV/cm et à 1 MHz, alors que l'accordabilité chutait à 23 % pour les films avec  $x = 30$  mol %. Les mêmes auteurs ont également mesuré la permittivité et les pertes diélectriques à 15 GHz uniquement pour les films présentant la composition 70 mol %  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  + 30 mol %  $\text{NaTaO}_3$  [188]. En fonction de la température de recuit des films, la permittivité variait entre 90 et 130, pour des pertes oscillant entre 0,08 et 0,1.

Enfin, à notre connaissance, il existe une seule publication parlant de l'accordabilité de films minces de NBT pur, mais il s'agit d'une mesure réalisée à 1 MHz, où les auteurs ont rapporté une valeur d'agilité de 14 %, sous un champ de 250 kV/cm [80].

Ainsi, nous constatons qu'il n'existe aucune mesure de l'accordabilité en fréquence réalisée dans le domaine des hyperfréquences, sur des films minces de NBT pur.

#### IV.2.2. Description sommaire des capacités inter-digitées

Les capacités inter-digitées sont très souvent utilisées dans la littérature pour la réalisation de dispositifs agiles en fréquence à l'aide de matériaux ferroélectriques [189,190]. En général, elles sont fabriquées sur des structures en couches minces [191] ou multicouches. Dans cette thèse, les capacités inter-digitées sont directement déposées sur les couches minces de NBT.

Les capacités inter-digitées sont constituées d'électrodes en forme de doigts qui se croisent et de plots pour faciliter leur report sur le dispositif final. La **Figure 64** schématise une capacité inter-digitée.

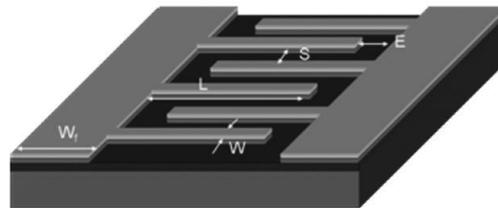


Figure 64 : Schéma d'une capacité inter-digitée réalisée sur une couche mince, indiquant les différentes dimensions caractéristiques.

La valeur de la capacité dépend à la fois du nombre de doigts, de leur longueur ( $L$ ), de leur largeur ( $W$ ), du gap qui sépare chacun des doigts ( $S$ ), de la distance entre les doigts et les plots ( $E$ ), de la largeur des plots ( $W_1$ ) et aussi du substrat sur lequel sont gravées les électrodes.

Les capacités inter-digitées ont été fabriquées au sein de l'institut XLIM, en salle blanche, par le Dr. A. Crunteanu-Stanescu. La description détaillée de la procédure de fabrication des capacités inter-digitées est donnée en **Annexe 3**.

La **Figure 65** représente quant à elle les photographies prises lors de l'observation par microscopie optique de capacités inter-digitées. La **Figure 65b** correspond plus

particulièrement à la capacité inter-digitée dont les caractéristiques sont reportées dans ce manuscrit de thèse : d'autres capacités ont bien entendu été testées mais c'est pour celle-ci que les meilleures performances furent obtenues.

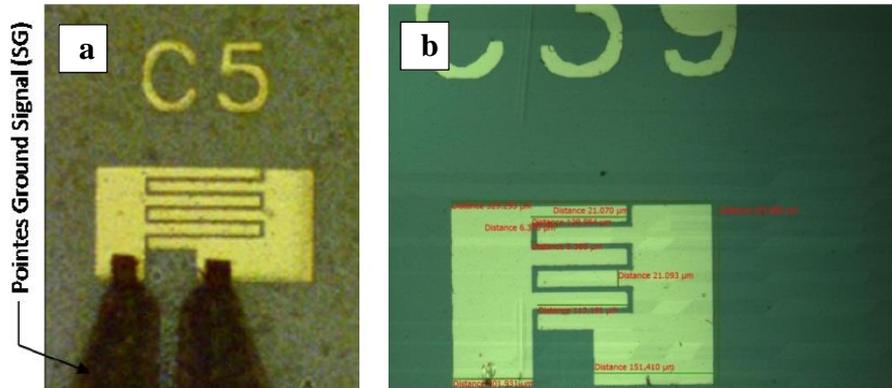


Figure 65 : Photos prises lors de l'observation par microscopie optique : (a) d'une capacité inter-digitée sous test, (b) de la capacité inter-digitée ayant servi pour les mesures reportées dans cette thèse.

Les dimensions de la capacité inter-digitée sont donc mises en évidence sur la **Figure 65**. Nous pouvons notamment repérer les grandeurs utiles pour les calculs ultérieurs de la permittivité diélectrique, c'est-à-dire :

- la largeur des doigts :  $W = 21,09 \mu\text{m}$
- l'espacement entre les doigts :  $S = 6,39 \mu\text{m}$
- la longueur de recouvrement des doigts :  $l = L-E = 113,19 \mu\text{m}$

#### IV.2.3. Mesures des capacités inter-digitées

La mesure du paramètre en réflexion ( $S_{11}$ ) du dispositif est réalisée à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel et de pointes Ground-Signal GS (**Figure 65a**) sur lesquelles peuvent transiter la tension de polarisation. Cette mesure permet d'extraire la valeur de la capacité, la résistance série équivalente en appliquant les relations suivantes :

$$Z = R - j \times \frac{1}{C \times 2\pi f}, \quad \text{Equation 1}$$

où  $Z$ ,  $R$  et  $C$  correspondent respectivement à l'impédance, la résistance série équivalente et la capacité de la capacité inter-digitée, tandis que  $f$  est la fréquence de mesure.

La capacité  $C$  est déterminée à partir de la partie imaginaire de l'impédance, comme indiqué ci-après :

$$C = \frac{-1}{2\pi f \times \text{Im}(Z)}, \quad \text{Equation 2}$$

Enfin, il s'agit de définir la manière de calculer l'agilité en fréquence. Ceci est expliqué par la relation suivante :

$$\text{Agilité (\%)} = \frac{C(0) - C(V)}{C(0)} \times 100, \quad \text{Equation 3}$$

avec :  $C(0)$  = valeur de la capacité sans tension appliquée (capacité maximale)

$C(V)$  = valeur de la capacité sous une tension  $V$  appliquée (capacité minimale)

La **Figure 66** retrace l'évolution de la capacité en fonction de la fréquence de mesure, comprise entre 1 et 20 GHz. Nous pouvons effectivement constater que la capacité mesurée varie légèrement en fonction du champ électrique appliqué, permettant ainsi d'en déduire les performances atteintes en termes d'agilité. Ces dernières apparaissent clairement meilleures dans le cas de l'échantillon contenant du Mn, par rapport à celui n'en contenant pas. En effet, dans le premier cas, il n'est pas possible d'obtenir plus de 3 % d'accordabilité à 20 GHz, tandis que dans le second cas, la valeur de 10 % d'accordabilité, toujours pour la même fréquence, est quasiment atteinte.

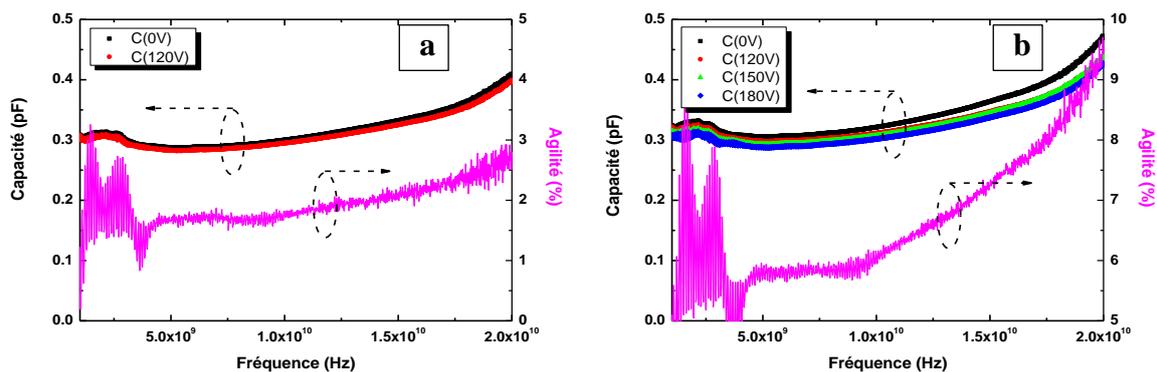


Figure 66 : Capacités mesurées (en pF) pour diverses tensions appliquées et agilités déduites (en %), dans la gamme de fréquences 1 – 20 GHz. (a) Film mince de NBT/LAO ne contenant pas de Mn, (b) Film mince de NBT/LAO dopé par du Mn. Noter que les mesures sont fortement bruitées en-dessous de 4 GHz.

En outre, le fait de pouvoir appliquer une tension maximale plus importante dans le cas de l'échantillon dopé au Mn (180 V contre seulement 120 V seulement dans le cas de l'échantillon non dopé) suggère donc une meilleure tenue au champ électrique, ce qui pourrait éventuellement se justifier par de plus faibles courants de fuite.

Il est cependant difficile de conclure de façon catégorique quant à l'impact direct provoqué par l'incorporation du Mn sur l'amélioration des propriétés électriques. En effet, dans le même temps, la morphologie des échantillons semble affectée par la présence du Mn (voir **Figure 63**). L'aspect de la surface du film de NBT ne contenant pas de Mn a un aspect clairement plus rugueux que celui du film en contenant, qui lui, semble plus dense et lisse.

#### IV.2.4. Facteurs de qualité

Le facteur de qualité  $Q$  peut se calculer à l'aide de l'équation 4. Il correspond au rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle mesurée.

$$Q = \frac{-Im(Z)}{Re(Z)}, \quad \text{Equation 4}$$

La **Figure 67** retrace ainsi l'évolution de  $Q$  dans la gamme de fréquences de mesure, pour les différentes tensions appliquées.

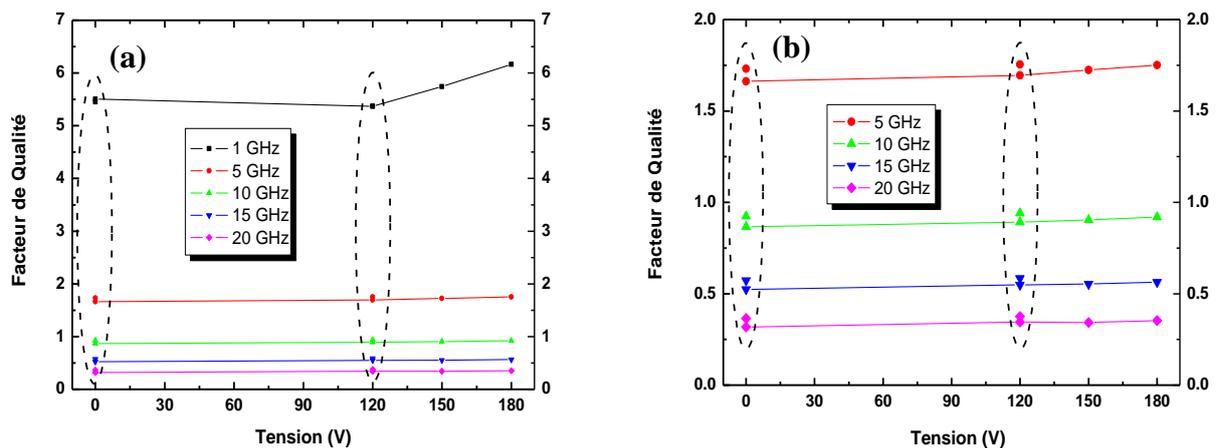


Figure 67 : (a) Evolution du facteur de qualité en fonction de la tension appliquée, pour 5 fréquences de mesure sélectionnées dans la gamme 1 – 20 GHz, et ce, pour les deux types de films. (b) Zoom montrant que les deux types de films présentent les mêmes facteur

Les facteurs de qualité extraits des mesures de capacité reflètent tout d'abord le fait que les échantillons présentent des pertes diélectriques importantes (voir plus loin). En effet,

sans polarisation de la capacité, on constate que la valeur de  $Q$  oscille autour de 5,5, pour une fréquence de 1 GHz. Ces valeurs sont relativement comparables (mais néanmoins moins bonnes) à celles mesurées par F. A. Houndonougbo [192], dans le cas de matériaux  $\text{BaSrTiO}_3$  (BST) composites constitués de 40 % de volume de poudres de BST (dopées à hauteur de 1 % molaire en Manganèse et Magnésium) et 60 % de volume de poudres de  $\text{MgO}$  (99 % massique de  $\text{MgO}$  + 1 % massique de  $\text{TiO}_2$ ), faisant 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Dans cette thèse, il était effectivement établi que ces matériaux composites présentaient beaucoup de pertes. Nos valeurs de  $Q$  sont également comparables (mais là encore inférieures) à celles mesurées par Laur *et al.*, dans les mêmes gammes de fréquence, sur des films de  $\text{KTa}_{0,6}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_3$  (autre matériau sans plomb intéressant) déposés par PLD sur divers substrats ( $\text{MgO}$ , alumine, saphir et notamment  $\text{LaAlO}_3$ ) [193]. En effet, ils rapportent une valeur de  $Q$  de 10,7 mesurée à 1 GHz pour leurs films élaborés sur LAO, tandis que nous mesurons une valeur plus basse d'environ 5,5.

Par ailleurs, nous constatons que les échantillons avec ou sans Mn présentent les mêmes facteurs de qualité. Le zoom représenté à la **Figure 67b** montre en effet que les valeurs de  $Q$  sont extrêmement proches pour les deux couches minces testées. L'échantillon contenant du Mn présenterait même des valeurs de  $Q$  légèrement inférieures, mais en tenant compte de l'erreur expérimentale, ces valeurs sont considérées comme identiques.

Enfin, le facteur de qualité augmente avec la tension appliquée, ce qui est de façon générale observé dans le cas des matériaux ferroélectriques, qui voient effectivement leurs pertes diélectriques diminuer avec l'augmentation de la tension.

Bien évidemment, les performances atteintes en terme d'agilité sont moindres que celles rencontrées dans le cas de films de BST, où des agilités de l'ordre de 30 à 50% sont classiquement mesurées [194–196]. Ceci étant, BST peut être considéré comme le matériau « phare » parmi les oxydes sans plomb, dont les propriétés diélectriques ont déjà été fréquemment étudiées dans le domaine des micro-ondes. Nos valeurs d'agilités sont également éloignées des valeurs mesurées pour des films de  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  (32 % à 10 GHz [197]) mais assez proches de ce qui a déjà été observé pour des films de  $\text{KNbO}_3$  (6,4 % à 2,5 GHz [198]). Les mesures réalisées ici sur films minces épitaxiés de NBT pur sur substrats monocristallins de LAO demeurent pionnières. Ces dernières devront évidemment être optimisées à l'avenir : par exemple, des recuits post-dépôts et/ou des dopages de différentes natures pourraient être envisagés.

#### IV.2.5. Extraction de la permittivité diélectrique

En appliquant des modèles développés dans le cadre de films minces (ce qui est notre cas ici), il est possible d'extraire la permittivité diélectrique des mesures de capacité. Ainsi, le modèle présenté par Vendik *et al.* apparaît particulièrement adapté dans notre cas de figure [199].

De façon simple et résumée, ce modèle consiste à décomposer la capacité  $C$  totale mesurée expérimentalement en une somme de trois capacités partielles, telles que :

$$C = C_1 + C_2 + C_3 \quad \text{Equation 5}$$

Dans ce cas :

-  $C_1$  correspond à la capacité parasite de l'air (permittivité  $\varepsilon_1$ ), provenant du fait qu'il existe un gap d'air entre les électrodes et que les lignes de champ électrique fuient un peu dans l'air (champs électriques parasites).

-  $C_3$  correspond à la capacité parasite du substrat (permittivité  $\varepsilon_3$ ), là encore car les lignes de champ électrique fuient également dans le substrat.

-  $C_2$  représente la capacité réellement associée au film ferroélectrique (permittivité  $\varepsilon_2$ ), que l'on souhaite justement extraire en appliquant ce modèle.

NB : A chaque fois, toutes les capacités sont exprimées en pF !

Ainsi, dans [199], on trouve les expressions suivantes pour les calculs de  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  :

$$C_1 = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot F(k_1) \cdot l, \text{ avec } k_1 = \frac{S}{(S+2W)} \text{ et } \varepsilon_1 = 1, \quad \text{Equation 6}$$

$$C_2 = 0,5 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_2^* \cdot F(k_2) \cdot l, \text{ avec } k_2 = \tanh\left(\frac{\pi \cdot S}{4h_2}\right) / \tanh\left(\frac{\pi \cdot (S+2W)}{4h_2}\right), \text{ et où } \varepsilon_2^* = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \quad \text{Equation 7}$$

$$C_3 = 0,5 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_3^* \cdot F(k_3) \cdot l, \text{ avec } k_3 = \tanh\left(\frac{\pi \cdot S}{4(h_3+h_2)}\right) / \tanh\left(\frac{\pi \cdot (S+2W)}{4(h_3+h_2)}\right), \text{ et où } \varepsilon_3^* = \varepsilon_3 - \varepsilon_1 \quad \text{Equation 8}$$

Ici,  $h_2$  et  $h_3$  représentent respectivement les épaisseurs du film de NBT et du substrat de LAO.

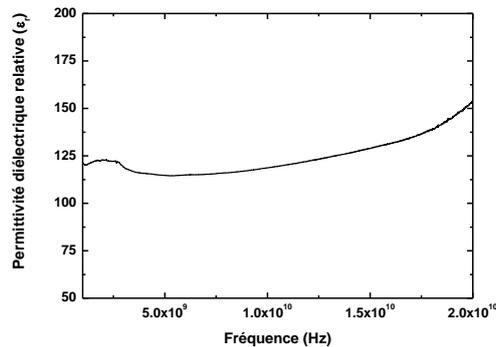
NB : Nous présentons les calculs de la permittivité relative uniquement dans le cas du film de NBT pur car, seulement pour cet échantillon, nous avons observé la section transverse

du film par MEB afin d'en déterminer rigoureusement son épaisseur : 0,55  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur du substrat est égale quant à elle à 506  $\mu\text{m}$ .

Il reste à définir les expressions de  $F(k_i)$  ; ces dernières dépendant de la valeur prise par  $k_i$ . En réalité, dans leur article [199], les auteurs ont malheureusement commis une erreur dans la reproduction des formules originales de  $F(k)$  issues du livre de Gupta *et al.* [200]. Les formules correctes sont finalement :

$$F(k) = \begin{cases} \left[ \frac{1}{\pi} \times \ln\left(2 \times \frac{1+(1-k^2)^{0,25}}{1-(1-k^2)^{0,25}}\right) \right]^{-1}, & \text{pour } 0 \leq k \leq 0,7 & \text{Equation 9} \\ \frac{1}{\pi} \times \ln\left(2 \times \frac{1+k^{0,5}}{1-k^{0,5}}\right), & \text{pour } 0,7 \leq k \leq 1 & \text{Equation 10} \end{cases}$$

Tout ceci nous permet donc d'extraire  $C_2$ , puis d'en déduire la valeur de  $\epsilon_2$ . La **Figure 68** retrace ainsi l'évolution de  $\epsilon_2$  en fonction de la fréquence : la permittivité suit bien entendu strictement la même variation que la capacité totale  $C$ .



**Figure 68 : Evolution de la permittivité relative du film mince de NBT exempt de Mn, dans la gamme de fréquence 1 – 20 GHz, sans application de tension.**

Les valeurs de permittivité trouvées apparaissent tout à fait pertinentes. Tout d'abord, les données mesurées sur substrats de Pt/Si dans la gamme des basses fréquences, montrent qu'à  $10^6$  Hz, la permittivité diélectrique relative a déjà chuté à environ 350 : il semble donc logique de trouver des valeurs encore plus faibles à hautes fréquences. De plus, la seule publication que nous pouvons prendre en référence est celle de Kunej *et al.* [188], pour qui la permittivité diélectrique de films minces de 70 mol %  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  + 30 mol %  $\text{NaTaO}_3$ , mesurée à 15 GHz, est de l'ordre de 90 à 130. A cette même fréquence, la valeur que nous pouvons extraire est de  $\sim 130$ .

#### IV.2.6. Extraction des tangentes de pertes

Les pertes diélectriques correspondent quasiment à l'inverse du facteur de qualité. En réalité, il est préférable d'utiliser la capacité  $C_2$  du film ferroélectrique que nous venons d'extraire au paragraphe précédent, afin de pouvoir calculer plus correctement les valeurs des tangentes de pertes.

Ces valeurs de  $\tan\delta$  peuvent en effet se calculer à l'aide de l'équation 11 :

$$\tan \delta = R_s \times C_2 \times 2\pi f, \quad \text{Equation 11}$$

où :  $R_s$  est la résistance en série équivalente (c'est-à-dire la partie réelle de l'impédance  $Z$  :  $\text{Re}(Z)$ )

$C_2$  correspond à la capacité du film ferroélectrique extraite plus haut

$f$  est la fréquence de mesure

Les données de  $\tan\delta$  déduites à l'aide de cette équation 11 nous permettent de tracer l'évolution des tangentes de pertes dans la gamme de fréquence 1 – 20 GHz (**Figure 69**).

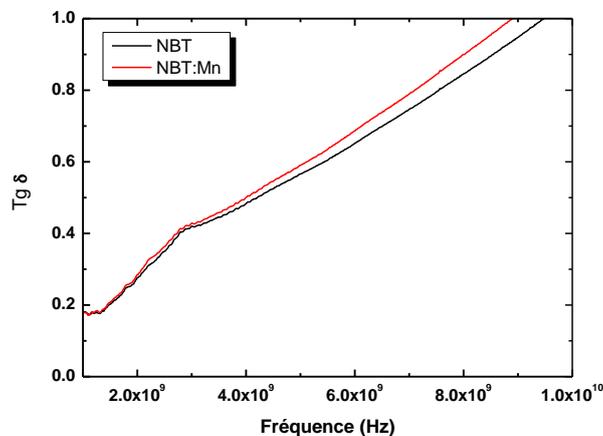


Figure 69 : Evolution des tangentes de pertes dans la gamme de fréquences de mesure 1 – 10 GHz, pour les deux types d'échantillons testés (avec et sans Mn).

On constate immédiatement que les échantillons étudiés présentent tous deux des pertes diélectriques très importantes, situées systématiquement au-dessus de 0,15. Ces mesures dans le domaine des hyperfréquences confirment bien que nos matériaux élaborés sont de mauvais « ferroélectriques » (en imaginant que l'on puisse encore les qualifier de la sorte d'un point de vue électrique [181]). Ce commentaire est bien entendu à rapprocher des piètres performances ferroélectriques déjà constatées à basses fréquences (voir partie

III.2.3.c). Enfin, si l'on compare aux autres matériaux tels que les BST composites évoqués précédemment, les tangentes de pertes sont évidemment plus importantes. Finalement, les comportements des deux types d'échantillons sont très similaires mais a contrario de ce qui était observé à basses fréquences, c'est cette fois-ci la couche mince contenant du Mn qui présente davantage de pertes diélectriques dans le domaine des micro-ondes.

## **V. Conclusion du chapitre III**

Le but de ce chapitre était d'étudier les problématiques de croissance hors du plan et les propriétés physiques de films minces de NBT sur divers substrats monocristallins nus ou recouverts de couches oxydes. Quatre substrats différents ont été utilisés : le saphir-*c*, le saphir-*r*, SrTiO<sub>3</sub>(001) et LaAlO<sub>3</sub>(001). Deux couches tampons différentes déposées par ablation laser pulsée ont été étudiées : CeO<sub>2</sub> (couche déposée sur substrats de saphir-*c* et -*r*) et LaNiO<sub>3</sub> (couche déposée sur substrat de SrTiO<sub>3</sub>).

Concernant les films minces de NBT élaborés sur les substrats de saphir-*c* et -*r*, il s'est avéré que l'orientation de ces derniers avait un impact sur la croissance et la microstructure des films. En effet, sur saphir-*c*, les films déposés sont polycristallins et présentent des fissures. Les films déposés sur saphir-*r* présentent quant à eux une orientation préférentielle (001) hors du plan et une microstructure homogène. L'insertion d'une couche tampon de CeO<sub>2</sub> modifie drastiquement la microstructure des films de NBT et améliore la qualité de croissance. En effet, pour le substrat de saphir-*r*, une croissance épitaxiale avec une orientation hors du plan (001) est atteinte pour la couche tampon de CeO<sub>2</sub> et pour le film de NBT (avec une rotation dans le plan de 45° de la maille de NBT par rapport à celle de CeO<sub>2</sub>). Enfin, les propriétés optiques mesurées indiquent que les films présentent des valeurs d'indice de réfraction et de gap optique parfaitement en adéquation avec ce qui pouvait être escompté dans le cas de NBT, confirmant ainsi la bonne qualité du matériau déposé.

Les films minces de NBT déposés sur substrats de SrTiO<sub>3</sub> croissent de façon épitaxiale selon la direction [001]. L'incorporation d'une électrode de LaNiO<sub>3</sub> épitaxiée entre le substrat et le film mince de NBT ne modifie par la croissance hors du plan de ce dernier. Le dopage par le manganèse a un impact sur la microstructure du film de NBT. En effet, le film dopé semble plus dense et présente une surface plus lisse. L'électrode inférieure de LaNiO<sub>3</sub> a

permis de réaliser des mesures des propriétés diélectriques et ferroélectriques des films de NBT dopés ou non par le manganèse. Concernant les propriétés diélectriques, le dopage par le manganèse ne semble pas avoir d'impact sur la permittivité mais diminue sensiblement la valeur des pertes diélectriques vers les basses fréquences. Le dopage par le manganèse n'a pas non plus d'influence sur les propriétés ferroélectriques qui se sont révélées médiocres. D'éventuelles interdiffusions entre  $\text{LaNiO}_3$  et la couche de NBT sont suspectées d'être à l'origine des propriétés électriques dégradées.

Enfin, les films de NBT dopés ou non par le manganèse sur substrats de  $\text{LaAlO}_3$  croissent de manière épitaxiale le long de la direction [001]. Comme pour les films déposés sur LNO/STO, le dopage par le manganèse impacte la microstructure des films de NBT. Des mesures des propriétés électriques des films de NBT purs et dopés ont pour la première fois été mesurées dans le domaine des micro-ondes. Il s'avère que le dopage par le manganèse augmente la valeur d'accordabilité des films de NBT : celle-ci passe de 3% à 10% à 20 GHz. Contrairement à ce qui est observé pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 100 kHz, le dopage par le manganèse augmente légèrement la valeur de  $\tan\delta$  dans le domaine des micro-ondes. Le facteur de qualité est, quant à lui, identique pour les films dopés et non dopés. Enfin, la valeur de la permittivité extraite dans le domaine 1 – 20 GHz à partir d'un modèle déjà établi dans la littérature est comprise entre 115 et 130 ; valeur estimée comme étant tout à fait pertinente par rapport aux données à basses fréquences.

***Chapitre IV - Réalisation  
d'objets de tailles  
nanométriques sous forme  
pulvérulente par voies  
chimiques et physique***



Ce chapitre traite dans une première partie de l'élaboration de nanoparticules de NBT sous forme pulvérulente par différentes voies de synthèse en solution. Nous avons tout d'abord élaboré nos propres étalons par voies sol-gel et hydrothermale à partir de protocoles connus et largement rencontrés dans la littérature. Nous avons par la suite élaboré des nanoparticules de NBT par des voies plus novatrices, telles que des voies solvothermales et hybrides, en nous inspirant de procédés utilisés pour la synthèse d'autres composés de type pérovskite. Enfin, dans une seconde partie, nous avons tenté de synthétiser des nanoparticules de NBT en suspension par voie physique : l'ablation laser en milieu liquide. A ce jour, aucune expérience, correspondant à un échec ou couronnée de succès, n'est reportée dans la littérature sur des matériaux oxydes de composition chimique aussi complexe (c'est-à-dire contenant 3 cations).

## **I. Généralités sur les grands principes de la synthèse de nanomatériaux en solution**

Les nanoparticules, par exemple d'oxydes métalliques  $M_xO_y$  (où M est un métal de transition), peuvent être obtenues par différentes techniques. Celles-ci consistent soit à diviser un solide massif mécaniquement (mécanosynthèse) ou thermo-électriquement (ablation laser), soit à condenser des ions ou des molécules. Les synthèses chimiques en solution se fondent sur cette seconde méthodologie et se proposent de générer *in situ* le précurseur de la phase solide et de précipiter ce précurseur afin d'obtenir une suspension de particules de morphologie, taille et distribution granulométrique contrôlées.

### **I.1. La chimie douce**

Depuis une quarantaine d'années, de nouveaux modes de préparation des matériaux oxydes ont été explorés et certains ont même été mis en œuvre industriellement. Parmi eux, les voies chimiques en solution, rassemblées sous la dénomination "chimie douce", sont des alternatives à la voie de synthèse traditionnelle de céramiques par voie solide. Contrairement à celle-ci, qui nécessite l'utilisation de températures de synthèse élevées conduisant au produit thermodynamiquement le plus stable, la chimie douce propose un mode de synthèse à relativement basse température (inférieure à 300°C) permettant d'obtenir des produits inorganiques, des matériaux hybrides combinant les fonctionnalités organiques et inorganiques et parfois même des phases cristallines métastables. Le contrôle de la microstructure du solide (morphologie de la poudre, distribution granulométrique, surface spécifique) est plus aisé que dans les synthèses classiques de chimie du solide réalisées à

haute température. La chimie douce est depuis longtemps utilisée dans de nombreux procédés industriels de production de poudres fines ou ultra-fines (par exemple, le procédé Bayer).

D'une manière générale, les procédés de chimie douce ont lieu dans un solvant ou un mélange de co-solvants et sont basés sur la précipitation d'un soluté. Celui-ci est lui-même généré *in situ* à partir de la transformation chimique d'un précurseur organométallique ou d'ions solvatés qui subissent des réactions similaires à celle du procédé sol-gel, à savoir une hydrolyse et/ou une condensation. La précipitation résulte donc d'un processus de polycondensation inorganique comparable à la polymérisation en chimie organique.

Même si les réactions chimiques engagées dans ces processus ont déjà lieu à température ambiante, il est fréquent de procéder au chauffage du milieu réactionnel afin d'accélérer la cinétique des diverses réactions. Cependant, ce procédé ne permet pas de chauffer le mélange réactionnel au-delà des températures d'ébullition des solvants utilisés (eau, alcool, alcène, cétone,...) à la pression atmosphérique de 1 bar. Des conditions hydro-ou solvothermales permettent néanmoins de s'affranchir de ce genre de limitations et de travailler à des pressions supérieures à 1 bar et à des températures nettement plus élevées que les points d'ébullition des solvants. Au laboratoire, de telles conditions sont obtenues lors du chauffage d'une solution ou d'une suspension en réacteur en téflon® scellé dans une enceinte close appelée autoclave. Si une faible évolution de la pression (jusqu'à quelques dizaines de bars) n'a que peu d'effets sur la nature des produits obtenus, les effets thermiques qui interviennent sur l'abaissement des barrières cinétiques (croissance granulaire sous contrôle cinétique) jouent surtout sur la modification des propriétés physico-chimiques du solvant, en favorisant les interactions électrostatiques (phénomène de solvation) et la formation de liaisons hydrogènes dans le cas de solvants protiques oxygénés, fluorés ou azotés.

## **I.2. La synthèse en solution**

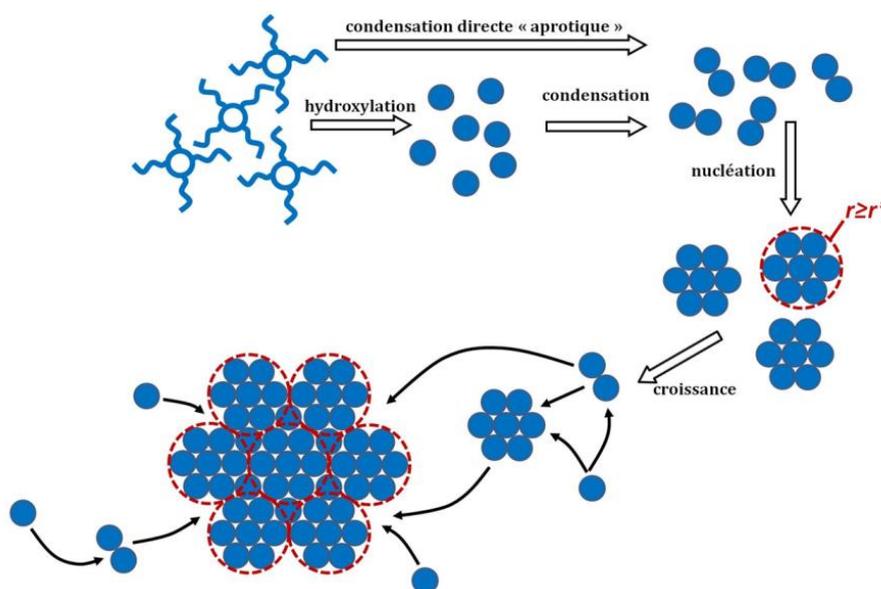
Il est possible de présenter le processus d'hydroxylation (hydrolyse entre autre) et de condensation à l'aide des étapes typiques d'un mécanisme cinétique [201–203]:

**(i) initiation** : L'hydroxylation ou l'hydrolyse consiste à la formation d'un groupement hydroxylé réactif  $\text{-OH}^-$  sur un métal électrophile M ;

**(ii) propagation** : Dès qu'un groupement hydroxylé apparaît en solution, la condensation peut débuter et entraîner la formation de ponts oxygénés (M-O-M) entre les cations métalliques ;

**(iii) terminaison** : La condensation s'arrête dès que le cation et les groupements hydroxylés perdent respectivement leur pouvoir électrophile et leur pouvoir nucléophile. Le schéma de la **Figure 70** présente ces différentes étapes d'une synthèse en solution.

Les espèces en solution réagissent entre elles afin de créer les précurseurs via des mécanismes de condensation, précédés ou non par une étape d'hydrolyse en fonction du solvant employé. Puis ces précurseurs engendrent la précipitation de germes qui deviennent stables lorsqu'ils dépassent un certain rayon critique  $r^*$ . Enfin, une étape de croissance granulaire intervient au travers de phénomènes de diffusion de matière dans le milieu.



**Figure 70 : Présentation schématique d'une synthèse en solution**

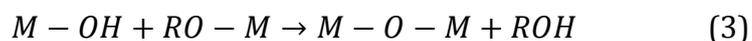
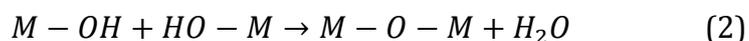
Dans les synthèses en solution, les précurseurs métalliques sont souvent de la forme  $ML_n$  où M représente le cation métallique de degré d'oxydation (+n) et n le nombre de ligands L engagés. Ces précurseurs peuvent être de deux natures : soit un sel métallique (L = chlorure, oxychlorure, nitrate...), soit un alcoxyde métallique (généralement un alcoolate métallique, ramifié ou non, mais on peut également partir de  $\beta$ -dicétonate ou de carboxylate métallique...).

La première étape est l'**hydrolyse** du cation métallique (1), qui consiste à former des groupements hydroxo, suivant le mécanisme de substitution nucléophile présenté ci-dessous (par souci de simplification le précurseur métallique n'est représenté qu'avec un seul de ses ligands de nature alcoolate) :



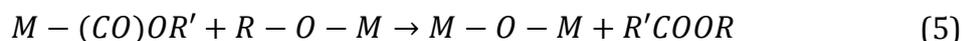
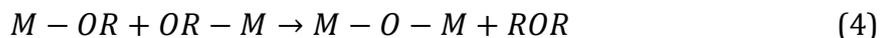
Cette hydrolyse peut être réalisée par ajout direct d'eau dans le mélange réactionnel, par l'effet d'une base retard libératrice d'eau, ou à l'aide d'une réaction organique d'hydroxylation. Dans certains procédés non-hydrolytiques aprotiques, l'étape d'hydrolyse n'a pas lieu et on assiste à une polycondensation directe des espèces initiales.

Deux réactions de **condensation** peuvent intervenir: une réaction d'oxolation (2) et/ou d'alcoxolation (3) qui permet d'obtenir des ponts M–O–M [204]. L'oxolation correspond à la réaction entre deux hydroxydes avec libération d'eau, alors que l'alcoxolation est la réaction entre un hydroxyde et l'alcoxyde avec libération d'un alcool.



Les réactions d'hydroxylation et de condensation peuvent intervenir simultanément une fois l'initiation déclenchée, formant ainsi une large variété d'espèces différentes qui sont difficilement identifiables.

Nous devons également citer d'autres mécanismes de condensation directe (sans hydroxylation préalable) qui peuvent avoir lieu en fonction du choix des réactifs de départ. Ils se traduisent par le produit éliminé à la fin de la réaction. Dans le cas de l'élimination d'un éther (réaction (4)), les ponts M-O-M sont formés à partir de la réaction entre deux alcoxydes métalliques. Enfin, lors d'une réaction entre un carboxylate métallique et un alcoxyde métallique, un ester est éliminé (réaction (5)).



### I.3. Précipitation d'une phase peu soluble

Lorsque l'édifice moléculaire est électriquement neutre, la condensation des précurseurs métalliques sur l'édifice polycondensé peut se poursuivre indéfiniment (au moyen des mêmes réactions (2) et (3)) jusqu'à ce que la précipitation intervienne et qu'un solide se forme. Le mécanisme de nucléation-croissance est schématisé sur le diagramme de La Mer (**Figure 71**) représentant le degré de sursaturation en fonction du temps [202].

Ce mécanisme cinétique est basé sur le postulat que la vitesse de génération du précurseur de la phase solide (aussi appelé monomère) est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme devant les vitesses de condensation ou de croissance granulaire. La vitesse de condensation du précurseur de la phase solide dépend généralement de la concentration en précurseur. Tant que celle-ci est faible, notamment en début d'étape d'hydroxylation et/ou de condensation, aucun phénomène hétérogène de nucléation n'intervient.

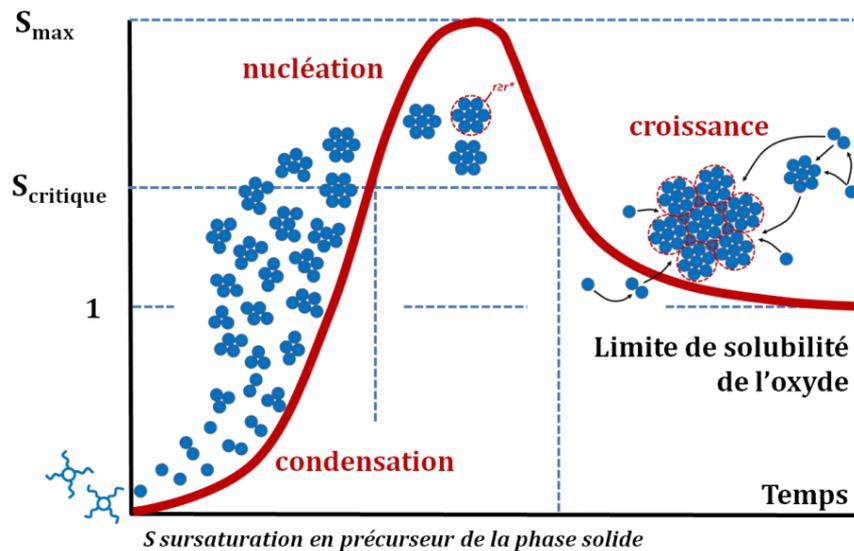


Figure 71 : Diagramme de La Mer relié au mécanisme de nucléation-croissance en régime cinétique.

A partir d'une certaine valeur de sursaturation dite critique,  $S_{\text{critique}}$ , la vitesse de condensation s'accroît subitement et l'on assiste à la formation de germes ou *nuclei* dans l'ensemble de la solution : c'est la **nucléation** dite "explosive". Ces germes sont des entités dont la taille a atteint une valeur critique à la température considérée et pour une valeur de sursaturation donnée : ces germes critiques sont en équilibre instable, si bien que les amas de précurseurs de taille inférieure se redissolvent instantanément et que les germes de taille supérieure croissent rapidement. Cela a pour effet de diminuer sensiblement la valeur de la sursaturation et donc d'affecter la vitesse de condensation.

La **croissance granulaire** est initiée dès que les germes apparaissent dans la solution et procède par diffusion. Cette croissance, ainsi que l'apparition de nouveaux germes dans la solution (nucléation homogène et/ou hétérogène effective tant que la sursaturation du milieu réactionnel est telle que  $S \geq S_{\text{critique}}$ ), entraînent irrémédiablement une diminution de la sursaturation, puisque la vitesse de génération du précurseur est telle que  $v_{\text{génération}} < v_{\text{condensation}}$ .

Lorsque la sursaturation revient au voisinage de  $S_{\text{critique}}$ , la nucléation ne peut plus avoir lieu. La croissance est alors le seul phénomène consommateur de molécules précurseur. Elle ne s'arrête qu'à partir du moment où la concentration en précurseur atteint la limite de solubilité de la phase solide à la température considérée.

Afin d'obtenir des particules monodisperses, il convient de découpler les étapes de nucléation et de croissance pour qu'une seule phase de formation de germes ait lieu et que leur croissance par apport de matière soit ensuite régulière.

Souvent obtenues dans le cadre d'un régime cinétique privilégiant le chemin réactionnel d'énergie d'activation la plus faible, les particules subissent ensuite une dernière étape dite de **vieillessement** qui leur permet de tendre vers l'état stable. Ce retour à l'état d'équilibre thermodynamique s'accompagne de modifications physico-chimiques importantes et peut s'opérer parallèlement aux étapes précédentes. Les effets les plus communs sont le mûrissement d'Ostwald, l'agrégation de particules et leur coalescence. Ces trois mécanismes aboutissent à l'augmentation globale de la taille des particules de solide, que ce soit via des considérations de dissolution-reprécipitation ou de minimisation de charges électrostatiques de surface et d'interface solide-liquide. Il est à noter que ces mécanismes peuvent être utiles pour orienter la morphologie finale des particules et obtenir des formes anisotropes (grains aciculaires, plaquettes, etc.).

Le modèle de nucléation-croissance de La Mer montre néanmoins un certain nombre de limites car il est basé sur une nucléation homogène et une croissance par diffusion du monomère précurseur. Or, ce genre de croissance n'est en définitif pas le seul rencontré en synthèse.

#### **I.4. Caractéristiques d'une synthèse hydro- ou solvothermale**

Selon G. Demazeau [205], la définition même d'un procédé solvothermal résulte de l'utilisation d'un ou plusieurs précurseurs dans une enceinte close, en présence d'un solvant porté à une température supérieure à celle d'ébullition. La synthèse hydrothermale n'est en définitive qu'un cas particulier, pour lequel le solvant utilisé est l'eau.

Le solvant intervient alors au travers (i) de ses propriétés physiques (constante diélectrique, densité, etc.), (ii) de ses propriétés chimiques (polarité, pouvoir de solvation et capacité à stabiliser des complexes), et (iii) les interactions mises en jeu vis-à-vis des réactifs.

Une de ses propriétés prépondérantes est donc le pouvoir solvatant qui influe sur l'activité chimique des réactifs. Les propriétés du solvant peuvent, par ailleurs, être ajustées en procédant à des synthèses dans un mélange de solvants compatibles, appelés co-solvants.

Il est à noter que la solubilité des oxydes métalliques et des hydroxydes diminue drastiquement au-dessus du point critique. Par conséquent, la nucléation de cristallites intervient à plus basse température dans le cas de co-solvants. Ceci illustre le rôle des conditions critiques en milieu autoclavé dans l'objectif d'aboutir à des grains de taille réduite.

La viscosité du milieu influe également fortement sur les conditions de croissance des cristallites et donc sur la taille finale des particules résultantes. Il est donc aisé d'adapter ce paramètre en ajustant la quantité de mélange réactif dans le réacteur de volume fixe, afin de réguler la pression autogène produite au cours de la synthèse.

### **I.5. Activation thermique : synthèse conventionnelle et synthèse assistée par micro-ondes**

Dans ce travail, le traitement thermique dit "conventionnel" qualifie l'utilisation d'une enceinte close scellée (ou bombe) renfermant un réacteur en téflon® subissant une montée en température via une plaque chauffante équipée d'un chariot garantissant un transfert de chaleur homogène. Il existe néanmoins des gradients de température au sein du mélange réactionnel et une perte d'efficacité du chauffage au travers de l'autoclave qui rendent complexes le contrôle des paramètres thermodynamiques et influent également sur l'homogénéité des réactions [206].

L'une des solutions à ces problèmes consiste à chauffer directement le solvant par irradiation micro-ondes. La chimie assistée par micro-ondes est basée sur la capacité que possède un matériau (solvant et/ou réactifs par exemple) à absorber ce type d'énergie pour la convertir en chaleur. Le mécanisme de chauffage implique deux processus majeurs : la polarisation dipolaire et la conduction ionique. L'irradiation d'un échantillon par des micro-ondes provoque l'alignement des dipôles ou des ions avec le champ électromagnétique. La radiation électromagnétique produisant un champ oscillant, les dipôles (ou les ions) tentent constamment de se réaligner sur le champ électrique. On définit alors un coefficient  $\tan(\delta)$  représentant les pertes diélectriques (taux de conversion d'une radiation électromagnétique en

chaleur). Un solvant possédant une valeur élevée de  $\tan(\delta)$  est nécessaire pour une bonne absorption et un chauffage rapide.

L'alcool benzylique ( $\tan(\delta) = 0,667$ ), l'eau ou l'acétophénone (solvants utilisés dans cette étude) appartiennent à la famille des solvants qui absorbent fortement les micro-ondes. L'irradiation par micro-ondes permet une augmentation notable de la vitesse de réaction, de plusieurs ordres de grandeur dans certains cas. En effet, les modes de chauffage conventionnel sont relativement lents et moins efficaces : ils reposent sur la conductivité thermique des différents matériaux/substances (enceinte du réacteur notamment) et ils impliquent des mouvements de convection au sein du solvant. L'irradiation par micro-ondes, quant à elle, produit un chauffage interne beaucoup plus efficace, faisant croître la température dans tout le volume du mélange de manière simultanée et uniforme.

En comparaison avec les modes de chauffage traditionnels, le chauffage par micro-ondes présente les avantages suivants : (i) des vitesses de chauffes élevées et donc des vitesses de réaction importantes, (ii) pas de contact direct entre la source de chaleur et les réactifs et/ou le solvant, (iii) un excellent contrôle des paramètres de réaction, (iv) de meilleurs rendements, (v) une meilleure sélectivité des réactions, (vi) une meilleure reproductibilité, et (vii) une automatisation et un accroissement du nombre de synthèses réalisables en un temps donné.

Le fait que les différentes espèces présentes dans le milieu absorbent l'énergie micro-ondes de manière variable signifie qu'il existe diverses "températures effectives" relatives à chacune d'entre elles. En conséquence, toutes les espèces en solution contribuant à la formation de l'oxyde ont un comportement différent vis-à-vis de l'absorption des micro-ondes. De ce fait, tous les processus moléculaires sont affectés par l'irradiation. Niederberger *et al.* [206] ont montré que cette irradiation micro-ondes accélère à la fois la nucléation et la croissance, même si l'effet est plus prononcé en ce qui concerne l'étape de nucléation. La formation de nanoparticules ainsi que leur croissance sont initiées par le fait que le chauffage est sélectif vis-à-vis des espèces polaires. Il en résulte alors des élévations de température localisées.

Le paramètre principal permettant de contrôler la taille des cristaux par chauffage micro-ondes est le temps de traitement thermique. En général, la taille particulière augmente avec le temps de chauffage. En effet, le système atteint un équilibre dynamique entre les

molécules de monomère dissoutes et l'oxyde métallique solide. Il s'ensuit des mécanismes de mûrissement qui deviennent le mode de croissance prédominant pour des traitements micro-ondes prolongés. La combinaison de la chimie assistée par micro-ondes avec d'autres voies de synthèse constitue un outil performant pour l'élaboration de nanomatériaux de structure, composition et morphologie complexes.

Après ce rappel sur les principes de la « chimie douce », ainsi que les idées fondatrices et les mécanismes de ces méthodes de synthèse, nous allons maintenant présenter les résultats obtenus via trois méthodologies de synthèse, à savoir une voie de synthèse basée sur le procédé sol-gel, une voie basée sur une synthèse hydro/solvothermale et enfin une voie basée sur des réactions d'hydrolyse n'ayant lieu qu'à l'interface de deux phases liquides non miscibles.

## **II. Application à la synthèse de poudres de NBT par diverses voies chimiques**

### **II.1. Synthèse de poudres de NBT par le procédé sol-gel**

Le protocole expérimental de synthèse du sol précurseur de NBT retenu dans notre étude et la détermination des conditions nécessaires à la cristallisation de la phase pérovskite sont détaillés dans cette partie.

#### **II.1.1. Protocole de préparation de la solution précurseur de NBT**

S'inspirant du travail développé par Calzada *et al.* [207], une solution homogène a été préparée à partir de tri-acétate de bismuth (III)  $\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$ , d'acétate de sodium  $\text{NaOOCCH}_3$  et de di-isopropoxyde bis-(2,4-pentanédionate) de titane (IV). Ces réactifs sont ajoutés dans un mélange de co-solvants (eau, acide acétique, diol). Le sol précurseur de NBT est finalement obtenu suite à un reflux du mélange précédent. Les caractéristiques des réactifs et solvants utilisés sont rassemblés dans le **Tableau 8**.

Noms	Formule chimique	Fournisseur	Pureté	Fonction
Acétate de sodium (I)	$CH_3CO_2Na$	Alfa Aesar	99%	Précurseur métallique
Triacétate de bismuth (III)	$(CH_3CO_2)_3Bi$	Aldrich	99,99%	Précurseur métallique
Diisopropoxyde bis-(2,4-pentanedionate) de titane (IV)	$Ti(acac)_2(O^iPr)_2$	Alfa Aesar	75%	Précurseur métallique
Acide acétique	$CH_3COOH$	Alfa Aesar	99,70%	Solvant
1,3-propanediol	$CH_2(CH_2OH)_2$	Alfa Aesar	99%	Solvant
Eau osmosée	$H_2O$	Conductivité : $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$		
2-éthyl, 1-héxanol	$C_8H_{18}O$	Alfa Aesar	99%	Diluant

**Tableau 8 : Liste des produits chimiques utilisés. Les termes « acac » et « O<sup>i</sup>Pr » sont utilisés respectivement pour désigner les ligands 2,4-pentanedionate et isopropylate.**

Le solvant est constitué par le mélange équivolumique de 1,3-propanediol, d'acide acétique et d'eau. Un tel mélange permet de dissoudre les acétates métalliques, de stabiliser les précurseurs formés et contient l'eau, essentielle au déclenchement du procédé sol-gel. La présence d'eau permet également d'accroître le pouvoir ionisant et dissociant du mélange et donc d'augmenter la solubilité des sels. Enfin, les propriétés rhéologiques de la solution doivent permettre son utilisation ultérieure en dip- ou spin-coating pour la réalisation de films minces ; ce mélange de co-solvants est parfaitement adapté du point de vue de la viscosité.

On ajoute au mélange de co-solvants les réactifs organométalliques à savoir l'alcoxyde de titane, l'acétate de sodium puis le tri-acétate de bismuth en respectant la stœchiométrie imposée par la formule chimique de NBT. Ces deux derniers précurseurs étant particulièrement hygroscopiques et sensibles à l'humidité ambiante, ils sont conservés et pesés en boîte à gants sous atmosphère inerte (azote sec). Le choix de l'alcoxyde de titane (IV) s'est porté sur un alcoxyde chélaté par deux équivalents d'acétylacétone (ou 2,4-pentanedione) dont la réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse est limitée du fait de l'augmentation du nombre de coordination de [4] dans l'isopropoxyde de titane (IV) à [6] dans le diisopropoxyde bis-(2,4-pentanedionate) de titane (IV). On réalise alors un montage à reflux et on chauffe le ballon réactionnel progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 105°C, valeur à laquelle s'effectue le reflux pendant une durée de 5 heures. Ce reflux a pour but d'achever la dissolution des réactifs solides et d'activer les réactions de condensation inorganique. On relève que la dissolution des précurseurs est achevée vers 90°C ; la solution prend alors une couleur dorée et un aspect limpide (**Figure 72**).

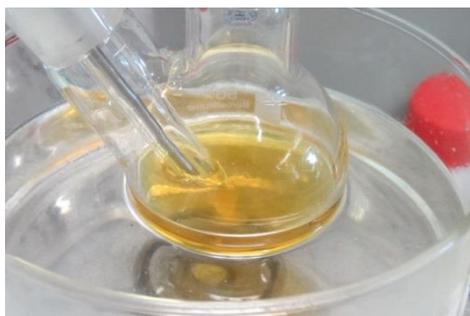


Figure 72 : Aspect du sol précurseur de NBT après dissolution des réactifs et étape de reflux.

Une fois l'étape de reflux achevée, le sol est refroidi sous air puis distillé sous vide partiel. Le but de cette étape est d'éliminer certains produits de synthèse non désirables et de procéder conjointement à la concentration du sol par distillation du mélange de co-solvants jusqu'à une concentration d'environ  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le sol obtenu est conditionné et conservé dans un réfrigérateur à  $4^\circ\text{C}$ .

### II.1.2. Etude de la décomposition thermique du sol précurseur de NBT

Afin d'obtenir le matériau pérovskite, la solution précurseur est filtrée à l'aide d'une seringue et d'un filtre ( $20 \mu\text{m}$ ), séchée sous air sur une plaque chauffante à  $200^\circ\text{C}$  afin d'obtenir un xérogel, celui-ci étant ensuite calcinée à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 heures ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Les différentes étapes menant à l'obtention de poudre par le procédé sol-gel sont schématisées dans la **Figure 73**.

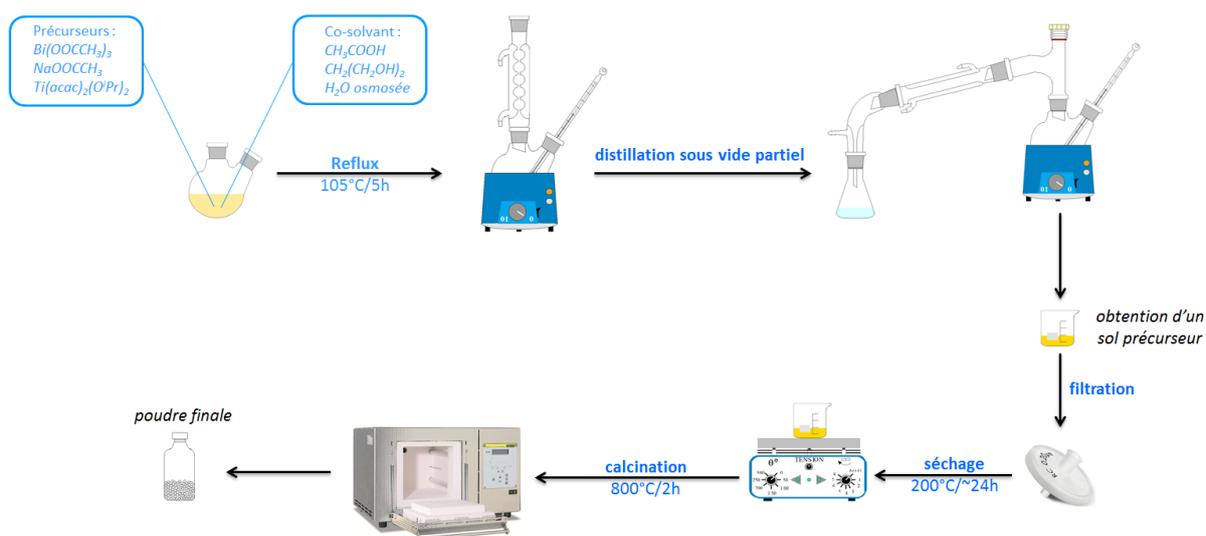


Figure 73 : Schéma représentant les étapes d'une synthèse par procédé sol-gel.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la **Figure 74** confirme l'obtention d'un échantillon polycristallin dont les pics de Bragg correspondent à une phase pérovskite pure. L'approximation de Scherrer<sup>††††</sup> appliquée sur les trois principaux pics de diffraction de la phase NBT permet d'estimer une taille moyenne de cristallites d'environ 50 nm.

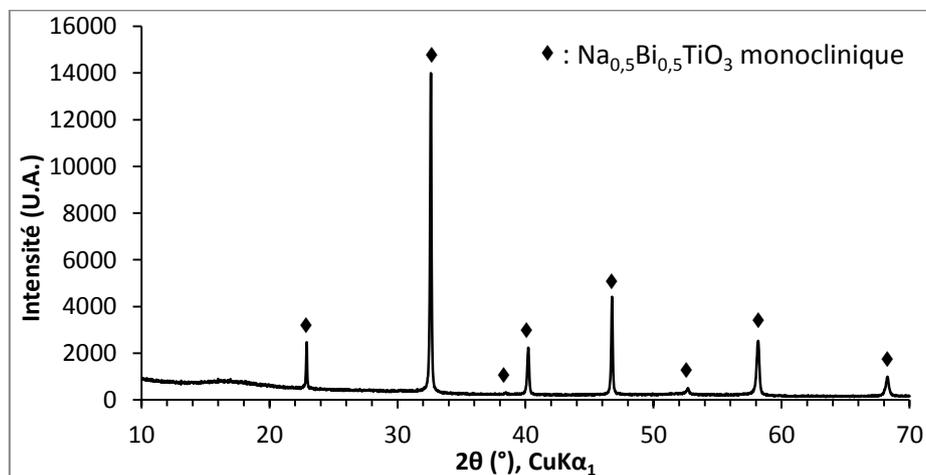


Figure 74 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  du xérogel calciné à 800°C durant 2 heures.

Le procédé sol-gel permet d'obtenir un matériau cristallin en passant par une étape de décomposition thermique de la partie organique du xérogel. Suite à cela, la partie inorganique subit un certain nombre de modifications structurales et microstructurales qui permet enfin d'atteindre le matériau ciblé purement inorganique et cristallisé. Il est donc important d'étudier le comportement thermique et le mécanisme de cristallisation qui intervient dans le xérogel.

Le xérogel de NBT, obtenu après séchage du sol précurseur de NBT à 200°C, a été soumis à une analyse calorimétrique différentielle couplée à une analyse thermogravimétrique dans un débit d'air reconstitué jusqu'à 900°C à la vitesse de chauffage de 10°C/min. On relève sur la courbe de DSC présentée à la **Figure 75** deux phénomènes principaux : un pic endothermique à environ 95°C et un autre pic exothermique aux alentours de 330°C. Corrélés avec ces phénomènes thermiques, on note trois pertes de masse distinctes pour un totale de 21% de la masse initiale du xérogel : sur la gamme 20 - 200°C, une perte d'environ 7,5%, sur la gamme 200 - 400°C une perte de 11% et enfin entre 400 et 700°C une perte de 2,5%.

<sup>††††</sup>  $t = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$ , où  $t$  est la taille moyenne des cristallites (Å),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X (Å) et où  $\beta$  et  $\theta$  sont la largeur intégrale (exprimée en radians) et la position angulaire, respectivement, du pic de Bragg considéré.

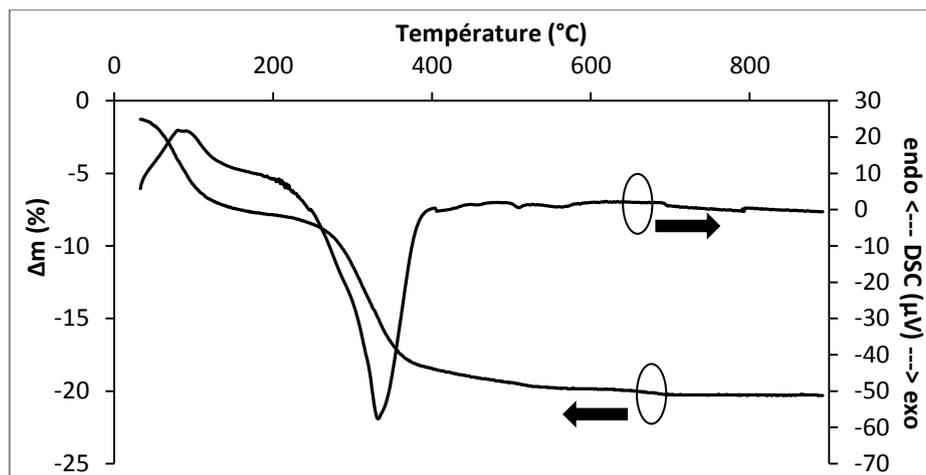


Figure 75 : Analyse thermique ATG et DSC du xérogel de NBT.

On peut sans ambiguïté associer la perte de masse de 7,5% et le premier évènement endothermique à l'évaporation de l'eau ou de solvants piégés dans l'infrastructure capillaire du xérogel. La seconde perte de masse plus importante, elle-même corrélée à un important phénomène exothermique, est associée à l'élimination des ligands organiques par oxydation (ou combustion). La dernière perte de masse relativement faible pourrait être due à l'oxydation de résidus carbonés ou à la persistance de groupements plus stables tels que les carbonates.

La cristallisation du xérogel a été suivie par diffraction des rayons X en température. Le thermodiffractogramme, enregistré entre 200 et 800°C, est présenté à la **Figure 76**. L'étude des diagrammes met en évidence la présence d'une phase intermédiaire dès 300°C. L'importance de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction nous informe du caractère nanocristallin de cette phase intermédiaire. La phase pérovskite NBT ne cristallise qu'à partir de 475°C et coexiste avec la phase intermédiaire jusqu'à environ 650°C, température au-delà de laquelle seule la phase pérovskite est observée. La coexistence des deux phases (phase intermédiaire et pérovskite) entre 475 et 650°C et, finalement, la disparition de cette phase intermédiaire, laissent penser que l'on assiste à la conversion du matériau cristallin intermédiaire en pérovskite, par consommation de la matrice nanocristallisée et au grossissement des grains de la phase pérovskite thermodynamiquement la plus stable à une température plus élevée. Rémondrière *et al.* ont supposé dans leur travaux sur l'élaboration de films minces de NBT par voie liquide en solution [208], que la phase pérovskite était la seule présente à partir du moment où le carbonate de sodium (détecté par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - FTIR) formé par dégradation des groupements organiques du xérogel

était thermiquement décomposé. La validité de cette hypothèse est renforcée par la présence d'une dernière perte de masse autour de 650°C sur l'analyse thermogravimétrique du xérogel.

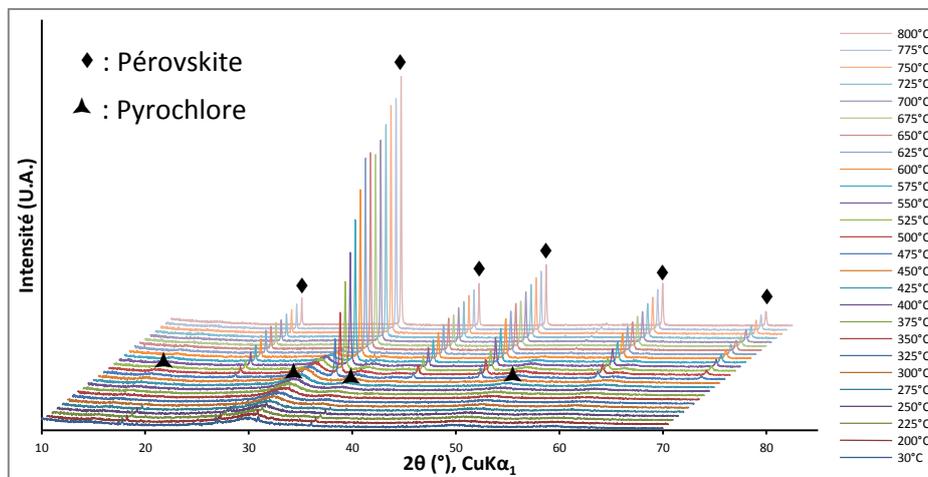


Figure 76 : Thermodiffractogramme des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$ , dans la gamme 30 – 800°C, en partant du xérogel de NBT.

Comme l'atteste le diagramme de diffraction des rayons X à la **Figure 77**, le sol précurseur de NBT contient, après séchage à 200°C, une phase cristalline caractérisée par de larges pics de Bragg. Une recherche de phase a permis de trouver une certaine corrélation avec le composé de la fiche JCPDS n°04-014-2416 de formule  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et de structure pyrochlore. Le caractère nanocristallin est avéré par l'importance de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. L'approximation de Scherrer permet d'estimer une taille moyenne de cristallites d'environ 4 nm.

Plusieurs études ont mis en évidence la présence de phases intermédiaires de caractère nanométrique au cours du traitement thermique de cristallisation des xérogels, mais les avis divergent quant à leur origine. Certains affirment que c'est un moyen de dissiper l'excès d'énergie apporté par le traitement thermique au sein d'un réseau inorganique. D'autres émettent l'idée que ces phases intermédiaires de structure fluorine ou pyrochlore sont des oxydes précurseurs de la phase pérovskite, dont le degré de symétrie est plus important et la structure plus complexe [208].

Le xérogel, d'après les analyses thermiques, contient encore énormément de groupements organiques qui ne se décomposent totalement qu'à partir de 550°C. Il est néanmoins déjà en partie cristallisé et contient des nanoparticules de structure pyrochlore. Cette phase intermédiaire n'est en définitif déstabilisée et convertie en pérovskite qu'à 650°C.

A ce stade, la composition chimique exacte de cette phase pyrochlore est inconnue, mais nous avons mis en place deux études expérimentales afin, d'une part, d'expliquer la raison chimique de sa formation dans le xérogel et, d'autre part, de procéder à son isolement physique à partir de la solution mère.

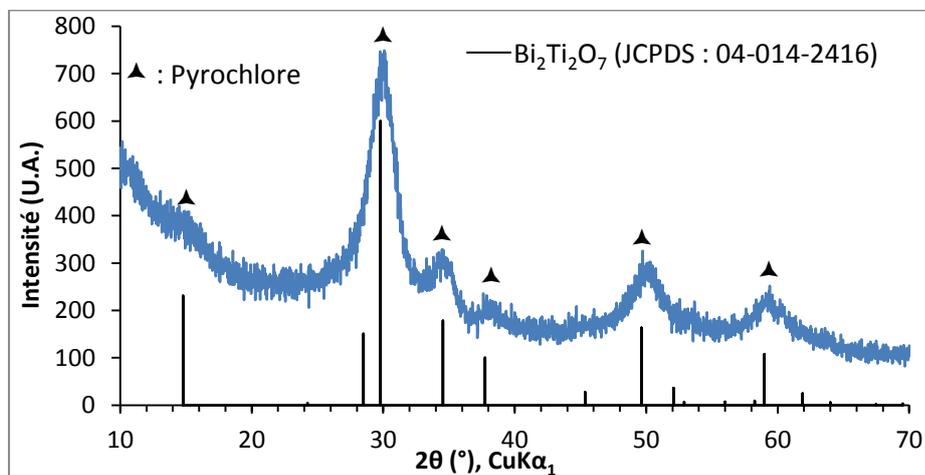
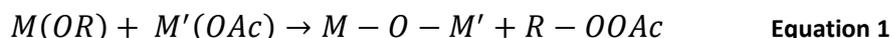


Figure 77 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  du xérogel de NBT.

Au cours de la synthèse, l'étape de dissolution de l'acétate de bismuth est particulièrement difficile. La solution possède au départ une teinte jaune orange due à l'alcoxyde de titane, et ce n'est qu'à partir de 95°C que la dissolution de l'acétate de bismuth commence à s'opérer.

Dans le but de mettre en lumière les mécanismes de la dissolution de cet acétate métallique, ce dernier est pesé et introduit directement dans le mélange de co-solvants. Le réacteur est alors chauffé jusqu'à la température de dissolution habituelle mais le mélange reste trouble et aucune dissolution n'est observée. En rajoutant le précurseur de titane au mélange réactionnel, ce dernier devient limpide au bout de quelques minutes après chauffage à 95°C. La présence du précurseur de titane semble être un pré-requis pour dissoudre l'acétate de bismuth et on peut, des lors, préciser qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution réactive. On peut proposer une réaction basée sur l'élimination d'un ester comme l'illustre la réaction suivante (montrée pour un seul ligand par souci de simplification,  $\bar{\text{O}}\text{R}$  représente le ligand alcoolate et  $\bar{\text{O}}\text{Ac}$  le ligand acétate) :



Cette réaction a déjà été mise en évidence [208,209] et son taux d'avancement peut être évalué par titration de la quantité d'ester produite. Malheureusement, dans notre cas, le mélange de co-solvants est également le siège d'une réaction d'estérification qui nous empêche de remonter à cette information par titration.

Dans le but d'isoler cette nanopyrochlore, certaines solutions ont été autoclavées à 170°C pendant 96 heures. En effet, il est connu que les retraitements de suspension dans des conditions d'autoclavage favorisent la croissance granulaire. Dans ces conditions d'autoclavage la nanopyrochlore est observable après un séchage.

Le thermodiffractogramme de la **Figure 78**, enregistré entre 200°C et 800°C, permet de suivre l'évolution de la nanopyrochlore avec la température. Sous l'effet de la température et conjointement à l'apparition de la phase pérovskite vers 560°C, on note le rétrécissement rapide de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction traduisant la stabilisation de la phase de structure pyrochlore. La poudre finale après traitement thermique à 800°C est composée d'un mélange biphasé présentant principalement la phase pyrochlore et la phase pérovskite comme phase secondaire.

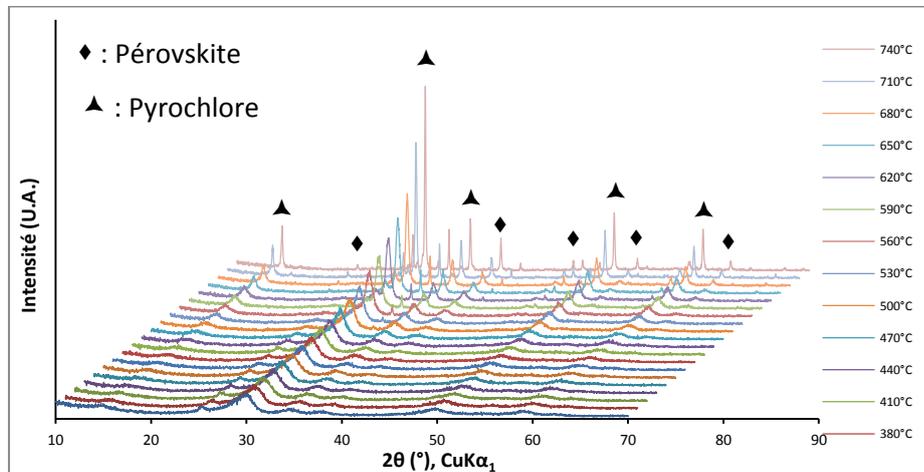


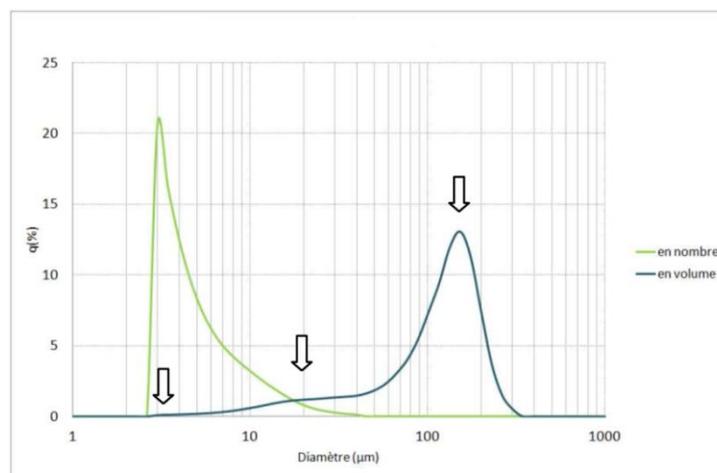
Figure 78 : Thermodiffractogramme des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$ , dans la gamme 380-740°C, en partant du xérogel de NBT préalablement autoclavé à 170°C durant 96 heures.

L'apparition de NBT, même en proportion minoritaire, nous informe indirectement de la présence d'ions  $\text{Na}^+$  dans le nanoprécipité cristallin, ce qui remet en cause la formulation exacte de la phase pyrochlore telle qu'elle est définie dans la fiche JCPDS n° 04-014-2416. La composition de la pyrochlore nanocristallisée ne serait pas exactement  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mais plutôt une phase isostructurale caractérisée par une substitution partielle de  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Na}^+$ .

Nous avons procédé à la substitution de l'acétate de bismuth par un nitrate de bismuth pentahydraté et nous avons pu observer que la dissolution des sels intervient alors à 39°C. Cependant, la solution n'est pas thermiquement stable puisqu'une précipitation intervient dès 96°C et empêche de procéder à l'étape de reflux. La décomposition thermique du xérogel obtenu par séchage n'indique aucune phase intermédiaire ce qui traduit le rôle prépondérant de la réaction entre l'acétate de bismuth et l'alcoxyde de titane (**Equation 1**) dans l'apparition d'une phase intermédiaire de structure pyrochlore et riche en bismuth et titane.

### II.1.3. Analyse microstructurale des poudres de NBT après calcination

D'après les courbes granulométriques présentées dans la **Figure 79**, l'échantillon calciné est constitué essentiellement de trois populations granulométriques relativement étendues (de diamètre moyens  $>100 \mu\text{m}$ ,  $>15 \mu\text{m}$  et  $<10 \mu\text{m}$ ). Ces courbes montrent qu'il y a une forte population de grains de taille de l'ordre de  $4 \mu\text{m}$ , mais aussi une faible présence de très gros agrégats de l'ordre de  $115 \mu\text{m}$ ; le  $d_{50}^{***}$  se situe aux alentours de  $3,9 \mu\text{m}$ , le diamètre moyen est de  $5,4 \mu\text{m}$  et l'écart-type est de  $4 \mu\text{m}$  pour une distribution en nombre. Pour une distribution en volume, le  $d_{50}$  est de  $115,6 \mu\text{m}$ , le diamètre moyen est de  $112 \mu\text{m}$  et l'écart-type de  $58 \mu\text{m}$ .



**Figure 79 : Distribution granulométrique en volume et en nombre sur une poudre obtenue par voie sol-gel (les flèches mettent en évidence les trois populations granulométriques principales).**

Par ailleurs, les clichés MEB de cet échantillon présentés dans la **Figure 80** illustrent la diversité de la population de grains. Sur la **Figure 80**, l'agrégat (a), d'une dimension

\*\*\* Le  $d_{50}$  est la médiane qui divise la distribution en deux parties d'aires égales. En nombre, 50% de la population de particules à une taille inférieure à  $d_{50}$ . En volume, 50% du volume total des particules correspond au volume des particules de diamètres inférieurs à  $d_{50}$ .

moyenne de 13  $\mu\text{m}$ , est constitué de grains cubiques dont les arêtes sont de l'ordre de 600 nm à 800 nm. La micrographie (b) représente la surface du même agrégat à plus fort grandissement. La micrographie (c), quant à elle, montre également la présence d'agrégats de tailles beaucoup plus faibles inférieures à un micron, constitués eux aussi de grains plus fins de forme cubique d'arête d'environ 100 nm.

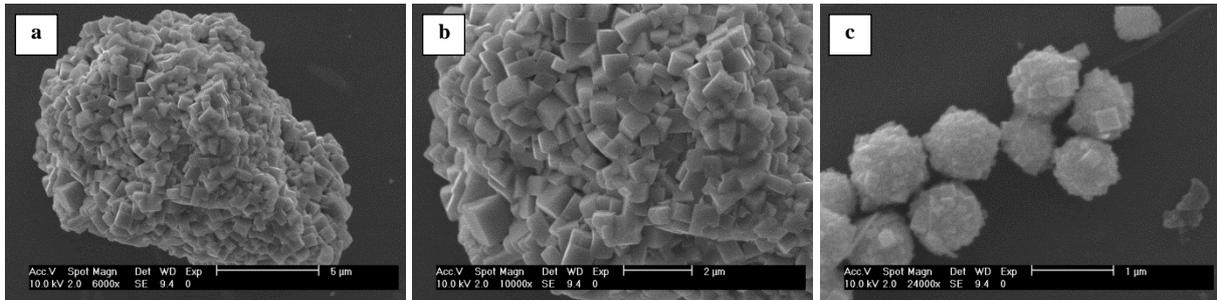


Figure 80 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la poudre de NBT obtenue par voie sol-gel après calcination.

Nous avons vérifié que le protocole expérimental permettait d'obtenir la phase pérovskite NBT après une calcination à une température d'au moins 650°C. L'échantillon pulvérulent est alors composé de cristallites d'environ 50 nm. Nous avons montré que nous étions en mesure d'obtenir la phase pérovskite pure indépendamment du choix du réactif de bismuth (III) et ceci, malgré la cristallisation d'une phase intermédiaire nanocristallisée de structure pyrochlore dans le cas de l'utilisation de l'acétate de bismuth (III). L'utilisation de nitrate de bismuth (III) pentahydraté rend la solution thermiquement sensible avec un risque de précipitation avéré déjà observé dans bon nombre de protocoles utilisant des nitrates métalliques comme réactifs. Dans ce dernier cas, aucune phase intermédiaire susceptible de se stabiliser n'a alors été mise en évidence. Le choix de l'acétate de bismuth (III) qui ne se dissout qu'en présence d'un alcoxyde de titane (IV) a donc été maintenu et nous avons mis en évidence un phénomène de dissolution réactive entre l'acétate de bismuth (III) et un alcoxyde de titane (IV) conduisant probablement à des structures polymériques riches en bismuth et titane et responsables de la cristallisation à basse température de la phase pyrochlore nanocristallisée. Un traitement autoclavé a permis d'isoler quantitativement cette phase dont le thermodiffractogramme nous a informé qu'elle ne conduit pas à la phase de structure pérovskite mais à un mélange majoritairement composé d'une phase pyrochlore stabilisée à haute température et minoritairement de la phase pérovskite NBT. Une telle information bien qu'indirecte nous a cependant permis de conclure sur

**la présence de sodium dans le nanopréciipité précédemment isolé et donc de supposer que la composition de la phase pyrochlore n'est pas exactement  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mais une phase isostructurale contenant une certaine fraction d'ions sodium  $\text{Na}^+$ .**

**Enfin, l'étude granulométrique nous informe que cette voie de synthèse conduit à des agrégats polydispersés allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. De telles poudres ne conviennent pas au cahier des charges fixé en début de chapitre à savoir la réalisation d'objets nanométriques dispersés et isolés les uns des autres.**

## **II.2. Résultats obtenus dans le cadre d'une synthèse hydro- ou solvothermale**

La synthèse hydrothermale fut, à l'origine, développée pour recréer les conditions géologiques de formation de minéraux cristallisés. Son domaine d'application s'est ensuite étendu à la réalisation de monocristaux, de poudres céramiques ou bien encore de couches minces et elle est bien connue et rencontrée pour la synthèse de zéolithes. Cette méthode s'est largement répandue, car elle présente une grande flexibilité permettant l'assemblage d'une large variété d'entités chimiques.

### **II.2.1. Spécificités de la synthèse hydrothermale de poudres**

Les conditions hydrothermales d'un milieu aqueux correspondent aux températures et aux pressions supérieures à  $100^\circ\text{C}$  et 1 bar respectivement. Ces conditions permettent de modifier considérablement les processus chimiques en solution et favorisent par là-même la formation de structures métastables ; elles accélèrent les cinétiques de réactions chimiques qui ont lieu, telles que la transformation de solides en suspension. Elles sont en général celles d'un équilibre liquide-vapeur, c'est-à-dire en dessous du point critique de l'eau ( $T_c = 374^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 22,07 \text{ MPa}$ ). Dans ces conditions particulières, les propriétés du solvant jouent un rôle fondamental, car ces dernières sont très largement influencées par la température et la pression. La constante diélectrique de l'eau s'abaisse lorsque la température augmente ; mais elle croit par élévation de pression. La solubilité des électrolytes est affectée et des paires d'ions ou des complexes de faible charge électrostatique se forment préférentiellement. Le principe de cette synthèse est basé sur la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits, grâce à une différence de solubilité dans le milieu. La pression et la température favorisent la cristallinité des particules solides formées. Les mécanismes à l'œuvre dans le milieu réactionnel sont efficacement décrits par la théorie nucléation-croissance [202]. La

pression expérimentale dans le réacteur est automatiquement générée par le volume de solvant et d'air, la pression saturante ainsi que sa dilatation thermique. Les réactifs sont scellés dans un autoclave et la bombe est chauffée sur une plaque chauffante équipée d'un chariot garantissant un chauffage plus homogène. Les réactions ont lieu à des températures modérées, souvent inférieures à 250°C, et de nombreux paramètres peuvent être ajustés comme la température, la pression, la durée, la nature des réactifs, leurs concentrations. Ces paramètres sont reconnus comme ayant un effet sur le contrôle de la morphologie, la pureté et l'homogénéité chimique des poudres. Cependant, l'utilisation de pressions élevées nécessite des précautions ainsi que des installations particulières dans le domaine industriel.

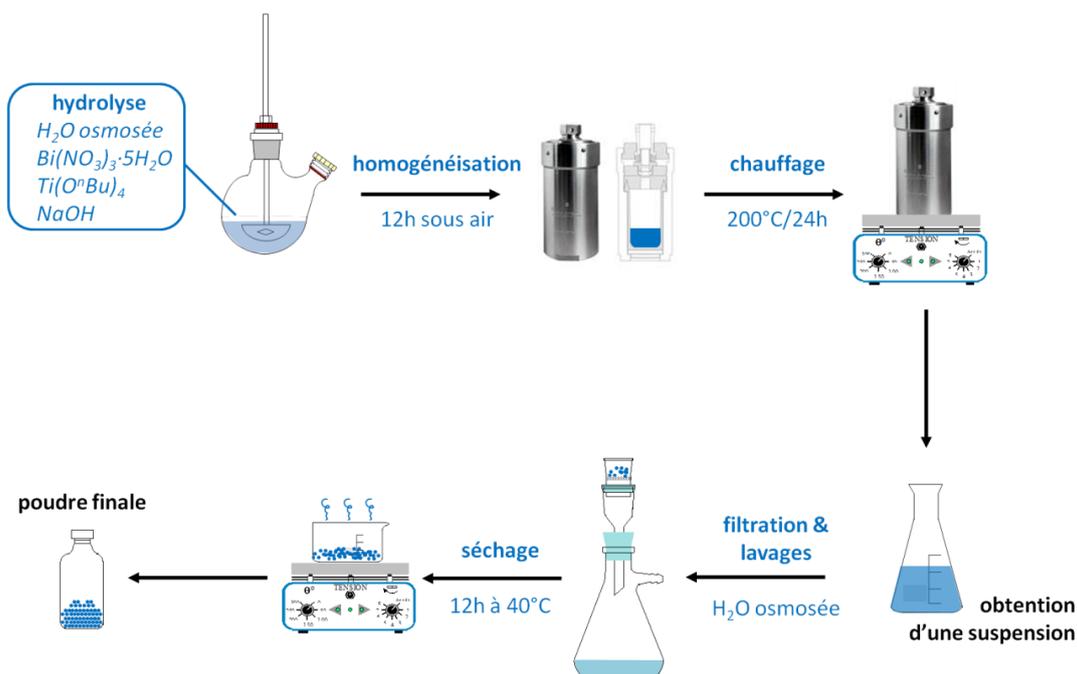
Cette technique présente des avantages avérés par rapport à la voie sol-gel, notamment l'obtention *in-situ* de poudres cristallisées, de distributions granulométriques étroites. De nombreuses études [54,122–128,210,211] ont montré que la température de synthèse, la durée, la concentration en agent minéralisateur, le choix des précurseurs, ainsi que le type de lavage sont des paramètres clés ayant un effet sur la taille, la morphologie et la distribution des particules de NBT produites.

### II.2.2. Protocole de préparation de poudre par une méthode hydrothermale

La soude joue ici une double fonction : comme source de sodium pour la formation de NBT, mais aussi en assurant le rôle d'agent alcalin minéralisateur (action de HO<sup>-</sup>). Elle permet de travailler dans un milieu fortement alcalin et ainsi de favoriser la redissolution des hydroxydes de titane et de bismuth, en formant des hydroxo-complexes plus solubles et par ailleurs de former les groupements hydroxyde indispensables à la polymérisation inorganique. L'agent alcalin intervient donc dans les phénomènes de dissolution/recristallisation. La teneur en agent alcalin est remarquablement élevée dans les synthèses hydrothermales et de multiples études [54,122–128] ont mis en évidence la nécessité d'imposer une forte teneur en hydroxyde de sodium afin d'obtenir la phase pérovskite et ceci s'explique par le fort pouvoir solvatant de l'eau qui altère fortement l'activité chimique des ions Na<sup>+</sup><sub>(solv)</sub> et HO<sup>-</sup><sub>(solv)</sub>.

Les premières approches expérimentales présentées dans ce manuscrit s'appuient sur les travaux de l'équipe de *Liu et al.* Cependant, des problèmes d'homogénéités des produits obtenus ont été mis en évidence par diffraction des rayons X. Un réajustement du protocole a donc été nécessaire et une étape d'homogénéisation a été ajoutée ; cette étape consiste à

maintenir le milieu réactionnel sous agitation pendant 12h, avant autoclavage. La **Figure 81** présente de manière schématique les différentes étapes du protocole retenu et optimisé.



**Figure 81** : Schéma représentant les étapes d'une synthèse par voie hydrothermale. Le terme « O<sup>i</sup>Bu » est utilisé pour désigner les ligands n-butylate.

Il consiste en l'hydrolyse préalable du nitrate de bismuth pentahydraté, puis à l'ajout goutte à goutte de n-butoxyde de titane (IV) de manière à obtenir une suspension turbide et à viser une concentration finale de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  en titane (IV). Le rapport molaire Bi/Ti est égal à 0,5 ce qui permet d'introduire les précurseurs en respectant la stœchiométrie de la formule brute de la pérovskite NBT. Enfin, l'ajout des pastilles d'hydroxyde de sodium dans le mélange réactionnel permet d'obtenir une concentration finale en agent alcalin de  $12 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le mélange réactionnel est agité sous air pendant 12 h avant d'être autoclavé dans un réacteur en Téflon® et scellé dans une bombe en acier. L'autoclave est ensuite chauffé à  $200^\circ\text{C}$  pour une durée de 24 h. La suspension produite au terme de ce traitement thermique est filtrée sur verre fritté et la phase solide est soigneusement lavée avec de l'eau osmosée afin d'éliminer l'excédent d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce que le pH du filtrat revienne à une valeur proche de la neutralité. La poudre est alors séchée dans une étuve sous vide à  $40^\circ\text{C}$  pendant une nuit.

### II.2.3. Analyse des poudres obtenues par la voie hydrothermale et influence de certains paramètres expérimentaux

#### a. Synthèse hydrothermale de référence

Le diagramme de diffraction de l'échantillon de référence est présenté dans la **Figure 82**. L'analyse de ce diagramme montre tout d'abord que l'échantillon obtenu est bien cristallisé, que les pics de diffraction sont caractéristiques de la variété monoclinique de NBT et enfin que le profil des raies est asymétrique (trainées observées systématiquement vers les bas angles). Cette asymétrie pourrait s'expliquer par les présences combinées de gradients de composition chimique et/ou de contraintes, ainsi que de défauts plans présents en quantités non négligeables. Malgré la présence de cette asymétrie des pics de Bragg, l'approximation de Scherrer est utilisée afin de comparer l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de l'ajustement des paramètres qui seront étudiés dans le paragraphe suivant. La taille moyenne des cristallites de cet échantillon de référence s'élève à 16 nm.

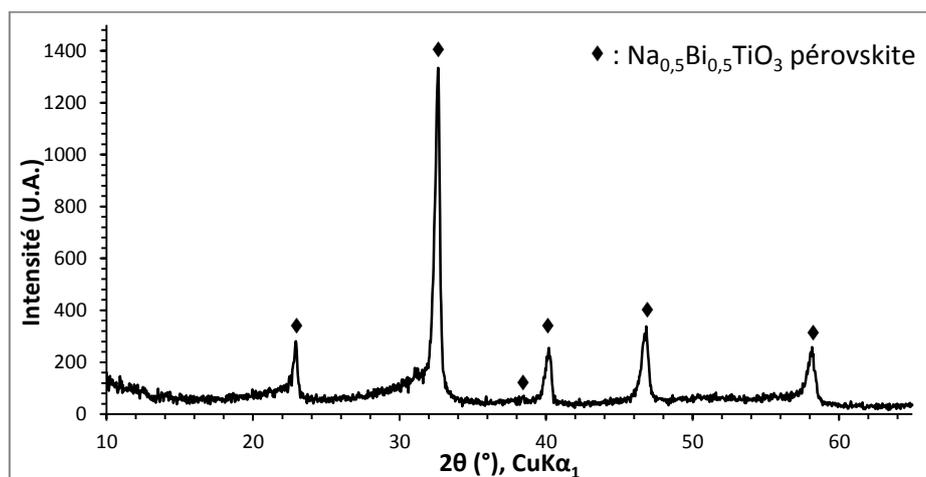
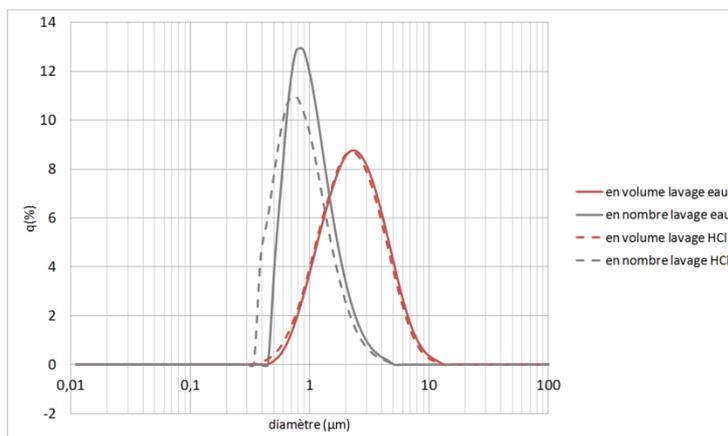


Figure 82 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  de la poudre de NBT obtenue par synthèse hydrothermale.

La granulométrie de l'échantillon a été déterminée (**Figure 83**) : le  $d_{50}$  se situe aux alentours de  $0,8 \mu\text{m}$ , le diamètre moyen est de  $1 \mu\text{m}$  et l'écart-type est de  $0,5 \mu\text{m}$  pour une distribution en nombre tandis que le  $d_{50}$  est de  $2 \mu\text{m}$ , le diamètre moyen est de  $2,5 \mu\text{m}$  et l'écart-type est de  $1,5 \mu\text{m}$  pour une distribution en volume.

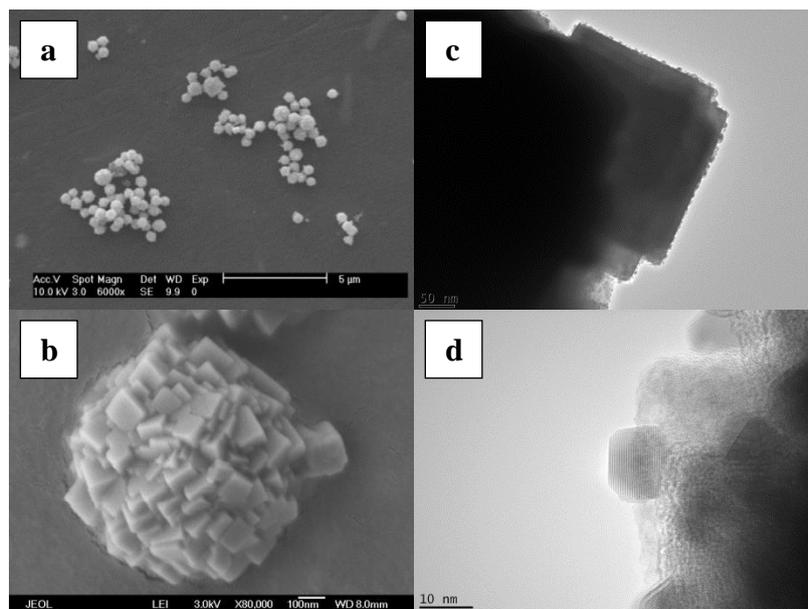
Certains auteurs [63,212] ont mis en évidence une influence forte de l'étape de lavage notamment dans l'utilisation de solution d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique. Dans notre cas, la comparaison des distributions granulométriques (**Figure 83**) obtenues dans le cas

de la synthèse de référence utilisant de l'eau osmosée ou dans une synthèse parallèle utilisant de l'acide chlorhydrique à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  ne permet pas de conclure à une influence drastique de l'acidité de la solution de lavage.



**Figure 83 : Distribution granulométrique en volume et en nombre sur une poudre obtenue par synthèse hydrothermale en fonction de la solution utilisée pour l'étape de lavage.**

Nous avons dans un second temps réalisé des analyses en microscopie électronique en balayage et en transmission dont les micrographies sont rassemblées dans la **Figure 84**. D'une façon générale, la population des agrégats de forme grossièrement sphérique semble effectivement monodisperse ce qui corrobore les résultats obtenus en granulométrie laser. Ces agrégats sont formés de grains cubiques d'arête mesurant approximativement 100 nm comme on peut le constater à plus fort grandissement. Les clichés obtenus en transmission confirment la structuration de ces agrégats mais nous informent sur la présence d'une gangue amorphe relativement fine qui englobe certains grains et cristallise sous le faisceau d'électrons sous la forme de nodule de taille inférieure à 10 nm.



**Figure 84** : Micrographies obtenues par : (a) et (b) microscopie électronique à balayage et (c) et (d) microscopie électronique en transmission d'une poudre de NBT obtenue par voie hydrothermale.

De telles particularités ont déjà été observées sur nos échantillons issus d'autres voies de synthèses comme par exemple la voie solide et la voie sol-gel. En revanche, rares sont les mentions de ce phénomène dans la littérature à part les travaux de Hu *et al.* [213] qui semblent avoir mis en évidence des nodules ou nanoparticules similaires. En effet, le protocole qu'ils ont développé consiste à synthétiser des cristaux méso-organisés de structure pérovskite à partir d'oxyde de bismuth, de carbonate de sodium et de titanate acide en feuillets. Les résultats de diffraction des rayons X et de microscopie électronique en transmission (SAED et HRTEM) confirment la nature cristalline de ces nodules. Des analyses chimiques quantitatives par EDS indiquent, en périphérie des grains, une composition chimique riche en bismuth et pauvre en sodium. Ces différentes observations sont en accord avec ce qui a été observé par Hu *et al.* et permettent de supposer que les nodules peuvent être composés de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

#### b. Influence de la teneur en agent alcalin

Nous avons utilisé le protocole présenté dans cette section en faisant varier la teneur en agent alcalin afin de vérifier son influence sur la cristallisation de la phase pérovskite et sur les morphologies des poudres obtenues. Les diagrammes de diffraction des rayons X présentés dans la **Figure 85** correspondent aux quatre teneurs en hydroxyde de sodium suivantes :  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $12 \text{ mol.L}^{-1}$  (concentration référence) et  $14,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Contrairement à ce qu'indique la littérature, à savoir une concentration minimale en soude de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  indispensable à l'apparition de la phase pérovskite, nous trouvons quant à nous qu'il faut garantir un milieu alcalin nettement supérieur à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ . La différence des résultats pourrait s'expliquer par des conditions expérimentales différentes, à savoir une pression autogène et/ou un temps d'homogénéisation différent(s). Nous constatons qu'un milieu extrêmement riche en hydroxyde de sodium entraîne l'apparition d'une phase secondaire correspondant à l'oxyde de bismuth (III) de formule  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . L'analyse granulométrique nous informe que l'échantillon possède une dispersion bimodale, une première population centrée sur  $450 \text{ nm}$  et la seconde population entre  $12$  et  $15 \mu\text{m}$ , valeurs respectivement plus faibles et plus élevées que celle de l'échantillon de référence dont la valeur est d'environ  $2 \mu\text{m}$ .

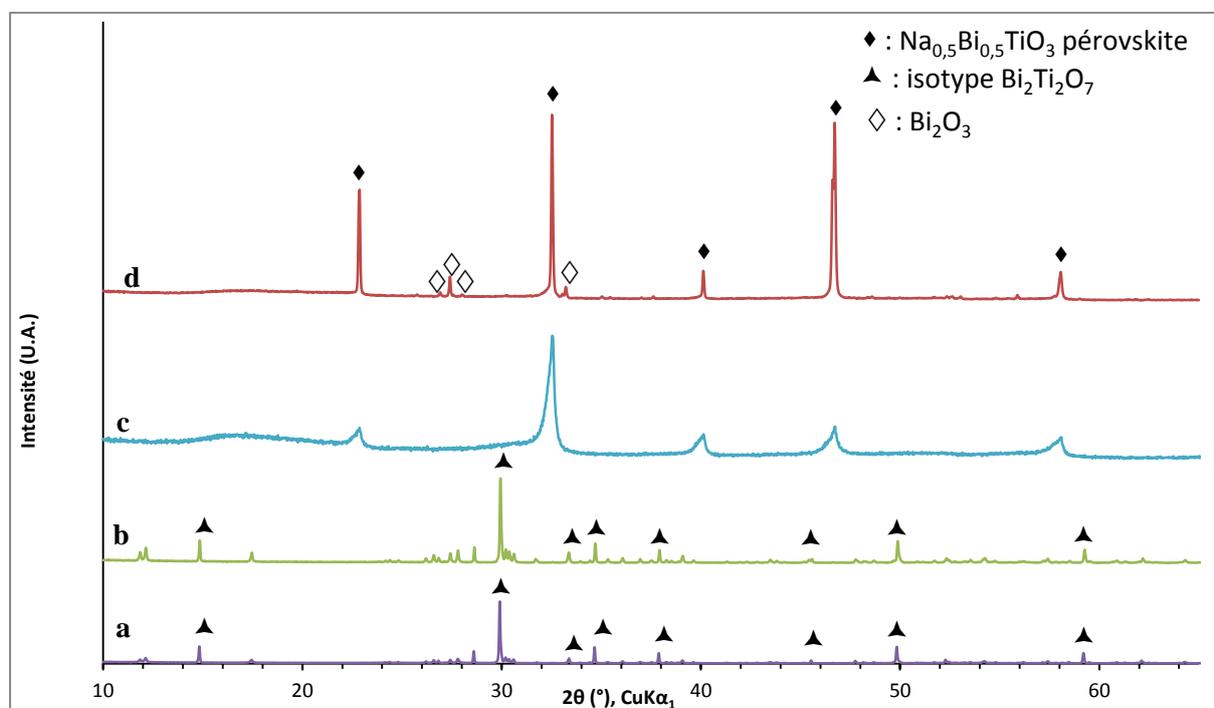


Figure 85 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des poudres obtenues par synthèse hydrothermale avec une concentration en NaOH de : (a)  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ , (c)  $12 \text{ mol.L}^{-1}$  et (d)  $15 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour plus de lisibilité, les diagrammes sont décalés en intensité.

Ces résultats confirment que la valeur « intermédiaire » de  $12 \text{ mol.L}^{-1}$  en agent alcalin semble être un bon compromis entre d'une part la pureté et d'autre part la distribution en taille de la poudre finale.

#### c. Influence du mode de chauffage

Afin de modifier la cinétique des différents phénomènes et d'exercer un contrôle sur la morphologie et sur la granulométrie, nous avons choisi de tester l'influence du traitement par micro-ondes en réacteur fermé (donc avec production autogène de pression sous élévation de température). Ce mode de chauffage offre notamment l'avantage d'une montée en température beaucoup plus rapide, un meilleur contrôle de la température du solvant (**Figure 86**) ainsi qu'un chauffage homogène.

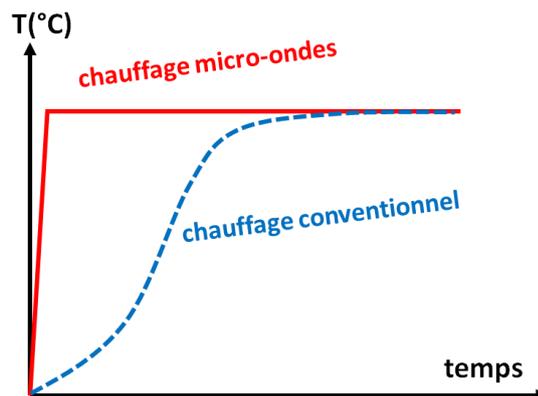


Figure 86 : Allures de la rampe de montée en T° dans le cas de chauffages conventionnel et micro-ondes.

Les réacteurs utilisés sont des digesteurs en Téflon® et le four micro-ondes CEM peut contenir jusqu'à 12 réacteurs mais un seul des réacteurs est équipé d'un capteur de pression et de température. La canne en saphir contenant la fibre optique mesurant la température limite l'utilisation prolongée de ce mode de chauffage pour des mélanges trop alcalins. Nous nous sommes donc restreints à des traitements de 1h ou 3h à 200°C (les réacteurs de 125 mL n'étant remplis qu'au cinquième de leur capacité) et des montées en température de 10 minutes.

La **Figure 87** rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus dans le cas du traitement thermique de 1h et 3h à 200°C à partir du mélange réactionnel de la synthèse hydrothermale de référence. Nous constatons que la poudre obtenue est cristallisée et que l'enveloppe des pics de diffraction correspond à la phase pérovskite NBT. Il est à noter que les pics (001) et (011) selon l'indexation de la maille pseudo-cubique sont exagérément asymétriques. Par ailleurs, le diagramme correspondant à une durée de chauffage d'une heure contient également les pics plus fins d'une phase secondaire correspondant à de l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . La présence de cette phase secondaire traduit un mécanisme de cristallisation de la phase pérovskite relativement complexe et inhomogène au cours de la première heure de traitement thermique.

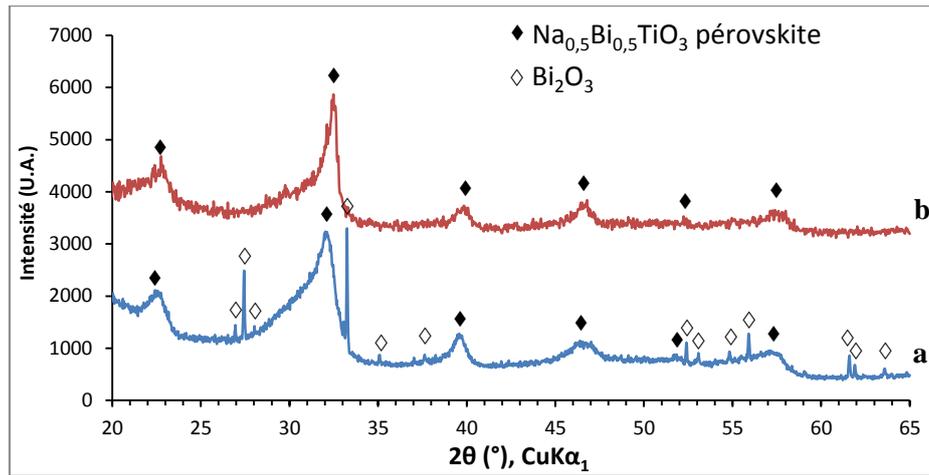


Figure 87 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des poudres obtenues par voie hydrothermale assistée par micro-ondes pour des durées de traitement de : (a) 1h et (b) 3h.

Les poudres traitées aux micro-ondes pendant 1h et 3h ont été observées en microscopie électronique à balayage. Les micrographies sont rassemblées dans la **Figure 88**. Les clichés (a) et (b) correspondants à une heure de traitement nous indiquent que les grains produits sont fortement aciculaires et rassemblés en « pelotes » de forme sphérique, ces pelotes étant elles-mêmes agglomérées sous la forme d'amas de dimension variables de l'ordre du micron. Un accroissement de la durée de traitement micro-ondes modifie fortement la microstructure des poudres obtenues comme nous pouvons le constater sur les clichés (c) et (d). Les grains aciculaires ont cédé la place à des grains cubiques mesurant environ 40 à 50 nm eux-mêmes agrégés sous la forme de pelotes présentant un aspect plutôt cubique.

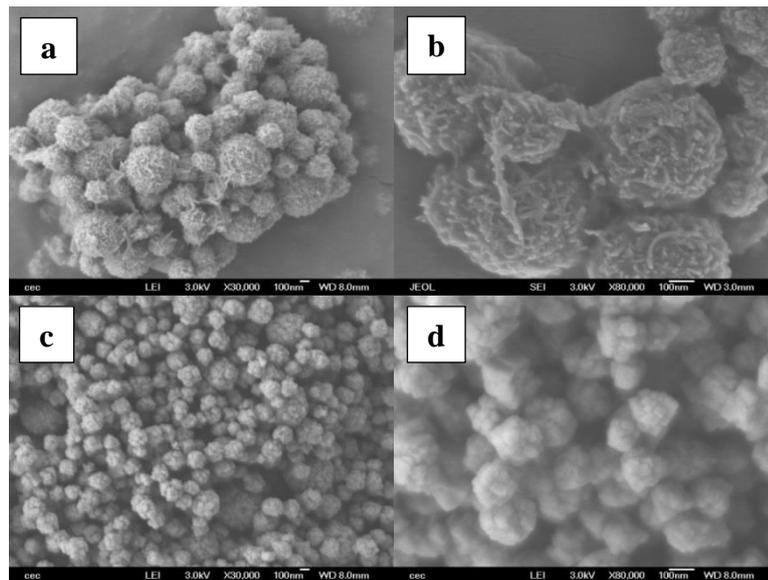


Figure 88 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une poudre de NBT élaborée par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes à : (a) et (b) 200°C durant 1h et (c) et (d) 200°C durant 3h.

Nous pouvons justifier de telles modifications microstructurales par les conditions alcalines extrêmes qui permettent tout d'abord dans un délai très court la cristallisation de grains aciculaires de NBT rassemblés en pelotes et pour des durées longues une réorganisation microstructurale sous l'effet probable d'un mécanisme de redissolution-précipitation. En effet, des traitements thermiques plus longs semblent propices à l'obtention d'un échantillon plus homogène en termes de phases et à des amas et des grains cubiques plus proches d'une synthèse hydrothermale par chauffage conventionnel.

#### d. Influence du solvant ou du mélange de solvants utilisés

Nous avons, à ce stade, envisagé d'étudier l'influence de l'ajout d'un co-solvant à l'eau osmosée du protocole de référence.

Deux situations ont été explorées à savoir le cas d'un alcool miscible à l'eau en toute proportion du fait de l'établissement de liaison hydrogène intermoléculaire (éthanol) et celui d'un alcool peu miscible (alcool à longue chaîne d'au moins 4 carbones ou alcool primaire possédant un cycle aromatique, alcool benzylique).

Dans le premier cas (avec des fractions volumiques en éthanol allant de 0% à 30%), l'activité chimique des ions hydroxyde est renforcée par la diminution de la solvation des ions hydroxyde dans le mélange de solvants par rapport au cas de l'eau seule. Cet effet, avec une concentration maintenue à  $12 \text{ mol.L}^{-1}$ , a seulement influencé l'étape de croissance granulaire et favorisé la croissance de grains cubiques de taille supérieure à  $1 \mu\text{m}$  comme nous pouvons le voir sur la **Figure 89**.

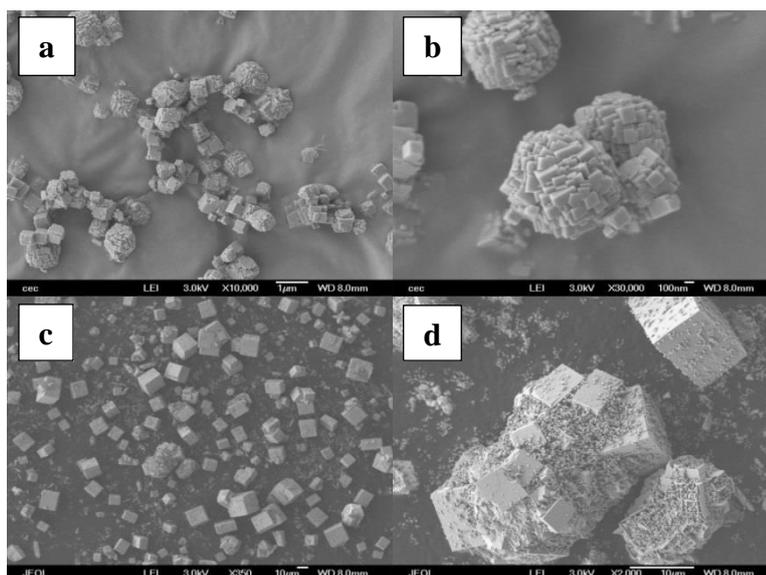
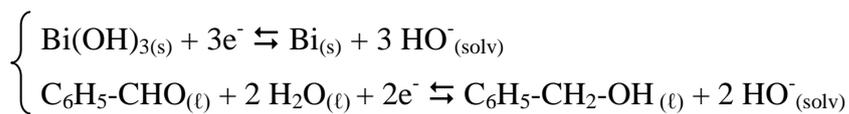


Figure 89 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'une poudre de NBT obtenue par synthèse hydrothermale avec une fraction volumique d'éthanol de : (a) et (b) 0,15 et (c) et (d) 0,30.

Dans le second cas, nous avons choisi de travailler avec l'alcool benzylique qui est un solvant polaire et protique, susceptible d'engager des liaisons hydrogène intermoléculaires et présentant des aptitudes à la fonctionnalisation des surfaces en cours de croissance granulaire. Il est à noter que l'activité chimique des ions hydroxyde sera indirectement affectée par la différence de solubilité de l'hydroxyde de sodium entre les deux solvants non-miscibles qui induit un partage inégal de l'hydroxyde entre la phase organique appauvrie en soude et la phase aqueuse enrichie en soude.

D'après les diagrammes de diffraction des poudres obtenues (**Figure 90**), nous pouvons noter une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction correspondant à la phase pérovskite en fonction de l'augmentation croissante du taux d'alcool benzylique lorsque ce dernier passe de 0 à 30%. Nous notons cependant, à partir du rapport de 15% en alcool benzylique, la présence de pics de diffraction supplémentaire notamment à 27,3°. Les pics de diffraction relatifs à cette phase secondaire tendent à croître en fonction du taux d'alcool benzylique pour finalement devenir la phase exclusive à 50%. L'analyse détaillée du diagramme de diffraction correspondant nous informe alors de la présence de bismuth métallique.

Cette réduction peut s'expliquer en utilisant les demi-équations électroniques suivantes :



Ces demi-équations conduisent à l'équation de la réaction d'oxydoréduction suivante :



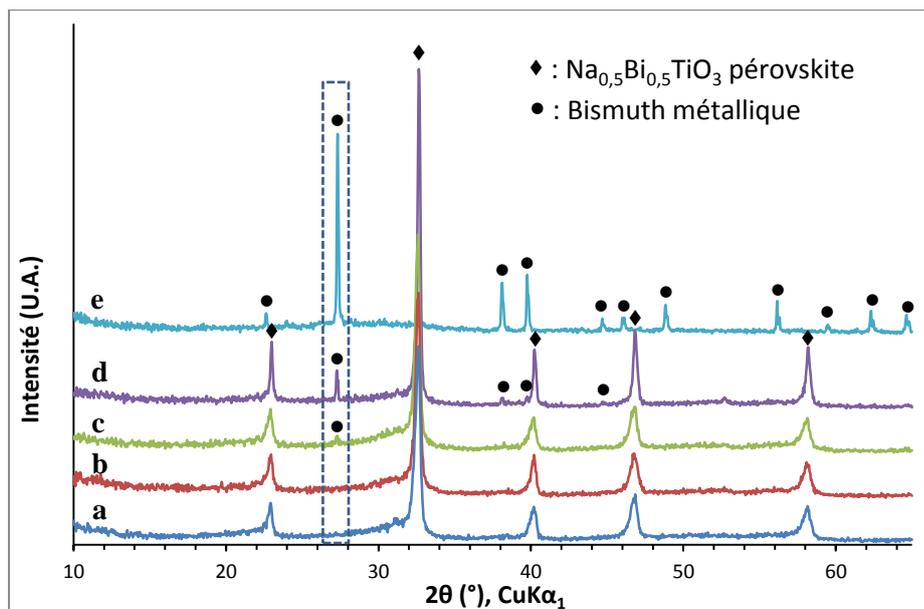


Figure 90 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  d'une poudre obtenue par synthèse hydrothermale à  $200^{\circ}\text{C}$  avec une concentration de  $\text{NaOH}$  à  $12 \text{ mol.L}^{-1}$  et un ratio volumique d'alcool benzylique de : (a) 0%, (b) 7%, (c) 15%, (d) 30% et (e) 50%.

La cristallisation de la phase pérovskite NBT est donc possible dans des conditions alcalines fortes au moyen d'un chauffage micro-ondes. Bien que très différentes de celles obtenues pour la synthèse de référence, les poudres du point de vue microstructural demeurent fortement agrégées et nous n'avons pas réussi à influencer suffisamment cet état d'agrégation. En effet, la modification des propriétés du solvant par l'ajout d'éthanol ou d'alcool benzylique n'a pas modifié l'état d'agrégation des poudres obtenues et seulement provoqué l'apparition d'une plus grande proportion de grains micrométriques de morphologies cubiques dans le cas de l'éthanol et entraîné la réduction du précurseur de bismuth (III) en précurseur métallique dans le cas de l'alcool benzylique.

Remarque : Il est important de noter que la présence de 1-butanol dans le mélange réactionnel (produit au moment de l'hydrolyse du n-butoxyde de titane (IV)) n'induit pas de réduction dans le cas de la synthèse de référence du fait de la faible fraction volumique que cet alcool représente.

#### II.2.4. Spécificités d'une synthèse solvothermale

De nombreuses méthodologies utilisées en chimie douce reposent sur la théorie de nucléation-croissance déjà explicitée en début de ce chapitre et le contrôle morphologique des

poudres découle principalement de la séparation nette de ces deux étapes fortement corrélées. La mise en place d'une nucléation homogène et explosive ou d'une nucléation hétérogène (à partir de *nuclei* ou germes ajoutés dans le milieu réactionnel en début de synthèse) a prouvé son efficacité dans la séparation de l'étape de croissance qui doit absolument s'effectuer sans qu'aucun autre phénomène de nucléation secondaire n'intervienne. Des études théoriques et des simulations [214–216] ont montré que l'obtention d'une distribution granulométrique étroite pouvait être finalisée lorsque le mécanisme de croissance granulaire se base sur un processus contrôlé par la diffusion du soluté et que la sursaturation demeure élevée. En revanche, une sursaturation faible est favorable au phénomène de murissement d'Ostwald et à une augmentation progressive de la taille moyenne des cristallites. A l'heure actuelle, ces modèles ne prennent pas en compte les réactions successives qui sont parfois nécessaires afin de transformer le précurseur initial en monomère, bloc élémentaire de la construction des nanoparticules, ni les phénomènes d'attachement orienté de nanoparticules ou d'agrégation particulaire.

Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à maintenant dans le cas du solvant « eau » traduisent la difficulté d'achever une poudre correspondant à la phase pérovskite tout en préservant un moyen d'agir efficacement sur l'étape de croissance granulaire et le phénomène d'agrégation, nous nous sommes donc intéressés à un procédé solvothermale non-hydrolytique. En effet, les réactions d'hydroxylation et/ou de condensation des procédés non-hydrolytiques possèdent des barrières énergétiques plus hautes que celles de l'hydrolyse forcée et de condensation des procédés hydrolytiques, ce qui rend leur cinétique plus facilement contrôlable du fait du fort ralentissement des vitesses de réaction. Dans notre système basé sur trois précurseurs dont la nature chimique, le caractère ionocovalent et la réactivité sont extrêmement variables de l'un à l'autre, une diminution de la cinétique est également favorable au nivellement de réactivité des précurseurs [203,217–219]. Parmi les procédés non-hydrolytiques, il y a ceux qui demeurent complètement non-aqueux puisqu'ils sont basés sur l'utilisation de précurseurs et de solvants aprotiques et ceux basés sur l'hydroxylation non-hydrolytique du précurseur métallique en présence d'un alcoxyde avec le risque que les molécules hydroxylées se condensent entre elles et génèrent de l'eau susceptible dans certains cas de basculer le procédé non-hydrolytique dans un procédé mixte et hydrolytique plus complexe.

Nous nous sommes en particulier intéressés à une voie non-hydrolytique entrant dans la seconde catégorie et qualifiée de voie benzylique. En effet, l'équipe de Markus Niederberger [220] a mis au point un protocole expérimental capable de produire *in situ* des nanocristaux de titanate de baryum non agrégés inférieurs à 5 nm de diamètre (**Figure 91**).

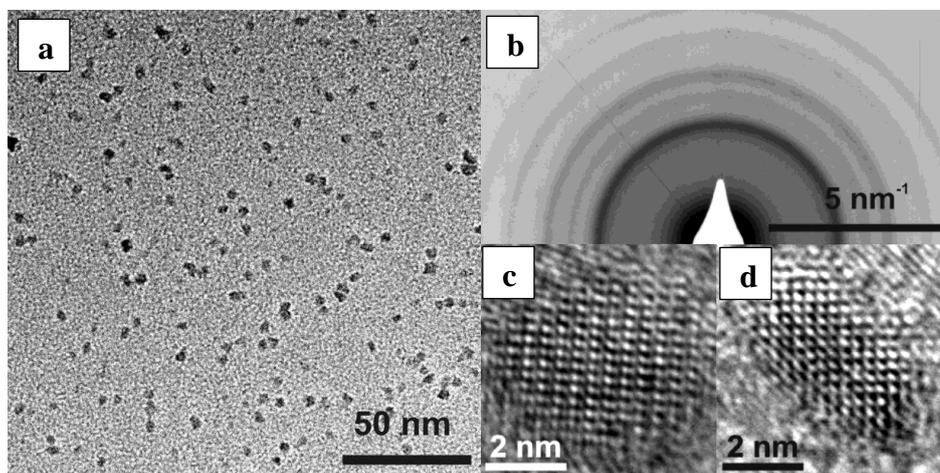
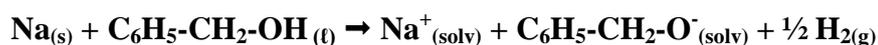


Figure 91 : Images obtenues par microscopie électronique en transmission de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> : (a) vue d'ensemble indiquant l'absence d'agglomérats, (b) cliché de diffraction et (c) et (d) images de nanocristaux isolés de BaTiO<sub>3</sub> obtenues par TEM haute résolution [220].

### II.2.5. Protocole de préparation de poudres par une méthode solvothermale

Le sodium métallique est tout d'abord pesé et dissout dans l'alcool benzylique où il est oxydé selon l'équation de la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Le choix du précurseur de bismuth est délicat puisque le trichlorure de bismuth (III) risque d'entraîner la formation de chlorure de sodium, le nitrate de bismuth (III) est pentahydraté ce qui ne permet pas de maintenir un strict procédé solvothermale non-hydrolytique. La déshydratation du nitrate de bismuth est explosive et conduit au mieux à l'obtention d'un mélange d'oxynitrate et d'oxyde de bismuth (III). Notre choix, dans un premier temps, s'est arrêté sur l'acétate de bismuth (III) et sur l'isopropoxyde de titane (IV).

Au terme d'un traitement autoclavé de 48h à 200°C, la suspension obtenue est centrifugée et le précipité est lavé à trois reprises avec de l'éthanol anhydre et enfin du

dichlorométhane. La poudre est alors séchée à 40°C dans une étuve sous vide. Les étapes de ce protocole sont rassemblées dans la **Figure 92**.

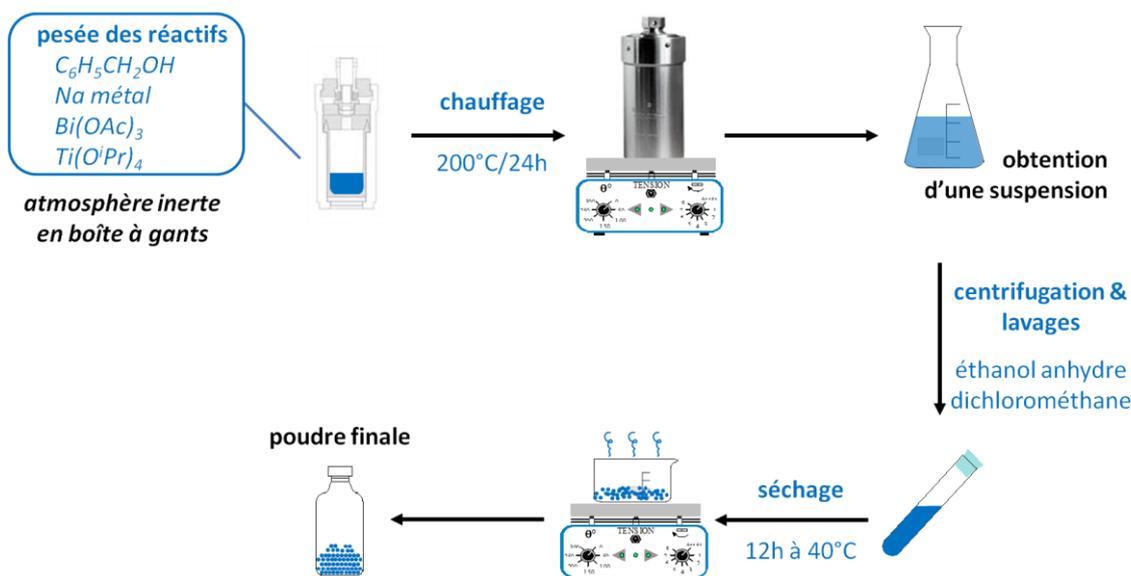


Figure 92 : Schéma représentant les étapes d'une synthèse par voie solvothermale. Les termes OAc et  $O^iPr$  désignent respectivement les ligands acétate et isopropylate.

## II.2.6. Analyses des poudres obtenues par la voie solvothermale et influence de certains paramètres expérimentaux

Le diagramme de diffraction de l'échantillon de référence est présenté dans la **Figure 93**. L'analyse de ce diagramme montre tout d'abord que l'échantillon obtenu est uniquement constitué de bismuth métallique. Le jeu de réactions vu dans la partie hydrothermale avec usage de co-solvants peut être invoqué pour justifier cette réduction. Nous avons alors substitué l'acétate de bismuth (III) par le nitrate de bismuth (III) pentahydraté mais malgré un milieu réactionnel plus oxydant, cette réduction persiste à  $200^\circ C$  avec la formation de bismuth métallique.

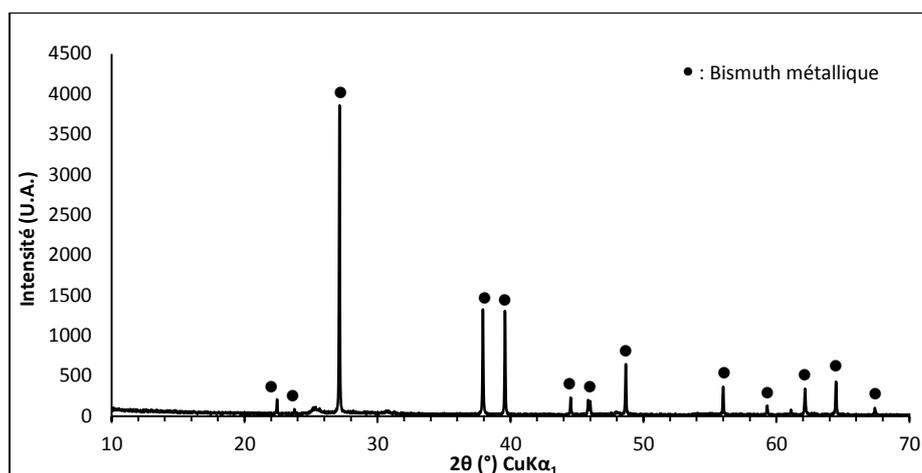


Figure 93 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  du mélange réactionnel après traitement solvothermale dans l'alcool benzylique.

Ces résultats semblent mettre en exergue le pouvoir réducteur de l'alcool benzylique ou de l'isopropanol vis-à-vis du bismuth (III). Les alcools primaires sont en effet susceptibles de s'oxyder suivant la séquence suivante : alcool benzylique  $\rightarrow$  benzaldéhyde  $\rightarrow$  acide benzoïque, et donc d'entraîner conjointement la réduction du bismuth (III). De même, dans des conditions anhydres, l'isopropanol peut subir la séquence d'oxydation suivante : isopropanol  $\rightarrow$  acétone.

Nous nous sommes proposés de changer de solvant et de tester le benzaldéhyde et l'acétophénone. Cependant, le sodium métallique n'est plus soluble dans ces solvants et nous impose de choisir une autre source de sodium, notamment l'hydroxyde de sodium. Dans le benzaldéhyde, nous observons toujours la réduction du bismuth (III).

Dans l'acétophénone, en revanche, le produit de synthèse est de nature métallique si on utilise de l'acétate de bismuth (III) mais de nature oxyde dans le cas du nitrate de bismuth (III) pentahydraté comme les diagrammes de la **Figure 94** peuvent en attester. Le mélange formé est cependant difficilement identifiable et aucune phase ne correspond à la phase pérovskite visée. L'une d'entre-elles au moins semble affiliée à la structure pérovskite sous la forme d'une phase d'Aurivillius proche de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  voire  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ , cette dernière étant une intercroissance des deux phases citées précédemment. Le réseau cristallin de type pérovskite est donc en cours de construction mais la phase résultante est déficitaire en sodium par rapport à la formule de NBT. On peut à ce stade supposer que le mécanisme à l'œuvre est basé sur la conversion progressive (solution-solide) de cette phase intermédiaire en NBT sous l'effet de l'inclusion des ions sodium.

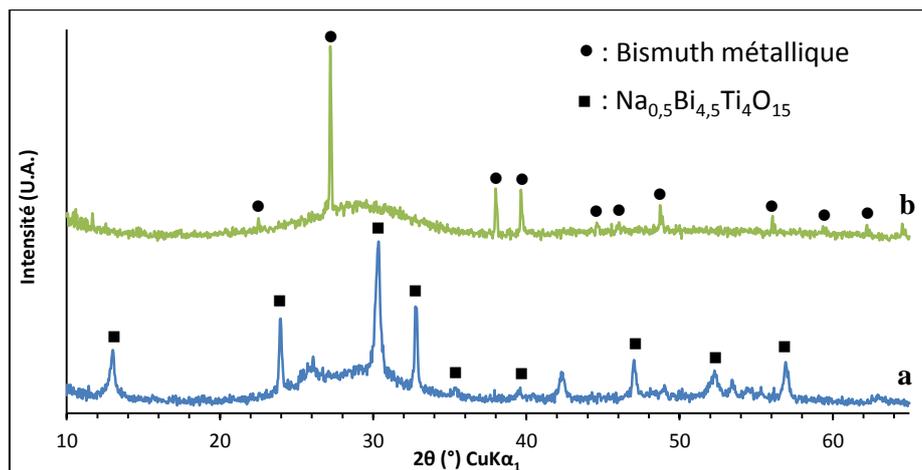


Figure 94 : Diagrammes de diffractions des rayons X en mode  $\theta$ -2 $\theta$  de poudres obtenues par voie solvothermale dans l'acétophénone à partir du : (a) nitrate de bismuth (III) et (b) acétate de bismuth (III).

Afin d'accentuer l'activité chimique du sodium et de forcer son intégration au sein de la structure intermédiaire assimilée à une phase d'Aurivillius de formule proche de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , nous avons évalué l'effet d'un excès d'hydroxyde de sodium en introduisant deux fois plus puis dix fois plus de soude au mélange réactionnel. La **Figure 95** montre qu'une teneur enrichie en soude permet de favoriser la cristallisation de NBT au détriment de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mais parallèlement on constate qu'une réaction de réduction du bismuth (III) a lieu et s'amplifie dans le cas d'un important excès de soude.

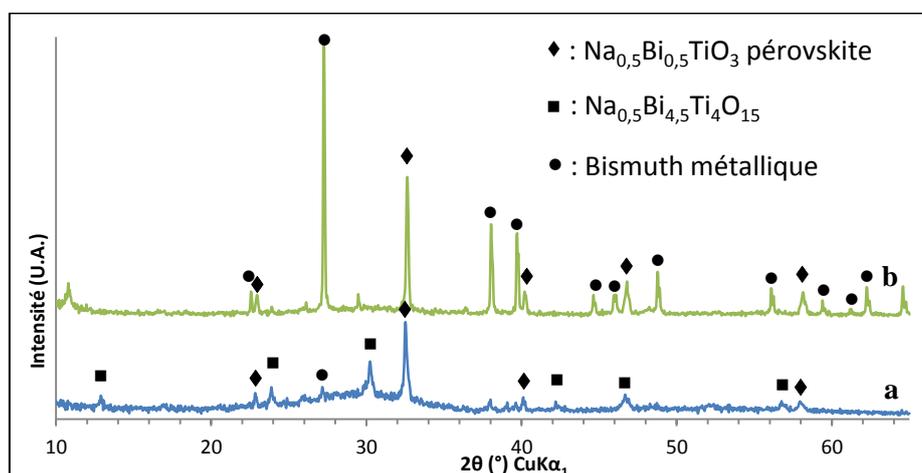


Figure 95 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ -2 $\theta$  de poudres obtenues par voie solvothermale dans l'acétophénone avec : (a) 2 fois plus et (b) 10 fois plus de soude par rapport à la stoechiométrie de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

En conclusion de cette partie basée sur un procédé non-hydrolytique, nous pouvons dire que la réalisation d'un matériau quaternaire est délicate du fait de la différence de réactivité des précurseurs dont nous disposons et surtout de la sensibilité à

**la réduction du précurseur de bismuth (III), qu'il soit de nature nitrate ou acétate. L'utilisation d'un solvant comme l'acétophénone conjugué au nitrate de bismuth et dans un milieu faiblement enrichi en hydroxyde de sodium permet de limiter la réduction du bismuth (III) et d'augmenter la conversion d'une phase intermédiaire riche en bismuth et en titane, affiliée à une phase d'Aurivillius, en NBT.**

**Nous n'avons pas encore eu l'occasion de tester des conditions de travail impliquant de l'acide benzoïque fondu ou même le tert-butanol (alcool tertiaire non-oxydable) comme solvant potentiel et également de remplacer l'isopropoxyde de titane (IV) par du tert-butoxyde de titane (IV).**

### **II.3. Résultats obtenus dans le cadre d'une synthèse hybride basée sur une hydrolyse maîtrisée à l'interface de deux phases non-miscibles**

Les résultats des sections précédentes ont montré que la synthèse de composés quaternaires était délicate du fait de la différence de réactivité et de nature chimique des précurseurs dont on peut disposer. De plus, les méthodologies basées sur un milieu non-aqueux ont montré leur limite dans le cas de NBT du fait de la réduction préjudiciable de  $\text{Bi}^{(\text{III})}$  en  $\text{Bi}^{(0)}$ . De même, une pure approche en solution aqueuse implique malheureusement dans le cas de composés à la structure cristallographique complexe un faible contrôle de la dispersion en taille, de l'agrégation et du contrôle morphologique des poudres synthétisées. Nous nous sommes donc intéressés à une approche basée sur la mise en place d'un milieu réactionnel original permettant de réaliser l'hydrolyse à l'interface de deux phases non-miscibles et de provoquer le transfert de particules en cours de croissance dans la phase organique du fait de la surface hydrophobe des particules fonctionnalisées. Cette synthèse sera nommée synthèse hybride.

#### **II.3.1. Spécificités de cette approche**

Il n'existe à ce jour qu'un petit nombre d'articles traitants de cette approche développée en 1994 par Burst *et al.* [221] dans le cadre de la synthèse de nanoparticules d'or. Cette méthode a été ensuite étendue à la synthèse de semi-conducteurs du type sulfure ou séléniure métalliques ou d'oxydes métalliques tels que  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  [222–229]. Il a été montré expérimentalement que dans le cas de la synthèse de sulfure de cadmium (basée sur la précipitation), les étapes de nucléation et de croissance étaient suffisamment ralenties pour

que les cinétiques puissent être étudiées. De plus, la nucléation s'est révélée être un phénomène relativement lent et éloignée de la notion de nucléation explosive préconisée dans le modèle habituel tandis que la croissance n'a pas montré de dépendance temporelle marquée ni d'aptitude au mûrissement d'Ostwald.

Dans le cas des nanoparticules de titanate de baryum, le modèle proposé par l'équipe de Stefan Kaskel (**Figure 96**) repose sur la croissance de nanoparticules à l'interface délimitée entre la phase organique et la phase aqueuse via la réaction entre le précurseur fonctionnalisé contenu dans la phase organique et l'agent minéralisateur contenu dans la phase aqueuse. Le mécanisme se décompose en plusieurs étapes : **(i)** le précurseur métallique fonctionnalisé va être hydrolysé partiellement à l'interface ; **(ii)** les formes hydroxylées produites sont supposées subir une déshydratation (condensation) conduisant à la nucléation et à la cristallisation des particules ; **(iii)** les particules en cours de croissance sont fonctionnalisées par le surfactant contenu dans la phase organique et transférées de l'interface vers le cœur de la phase organique ; **(iv)** la croissance granulaire cesse pour ces particules du fait de l'encombrement stérique des particules fonctionnalisées et de l'absence d'agent minéralisateur dans la phase organique hydrophobe.



Figure 96 : Abstract schématique tiré de l'article de Du *et al.* [228]

### II.3.2. Protocole expérimental

Des particules de NBT ont été synthétisées en s'inspirant principalement du protocole de Du *et al* [228]. Les étapes sont schématisées dans l'organigramme de la **Figure 97**. La liste des réactifs et des solvants utilisés est présentée dans le **Tableau 9**.

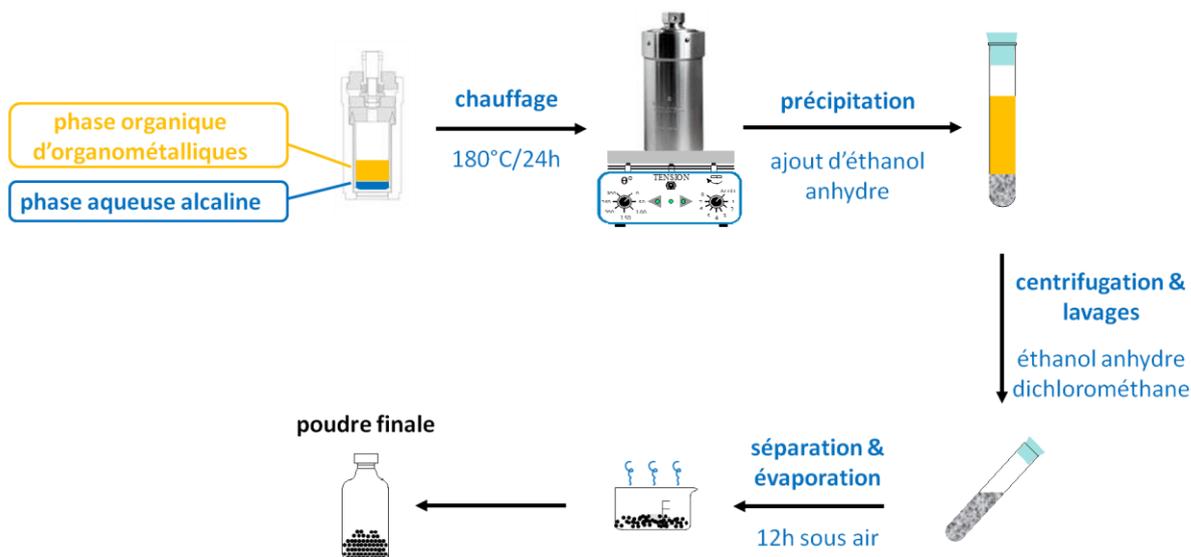


Figure 97 : Schéma représentant les étapes d'une synthèse hybride.

Noms	Formule chimique	Fournisseur	Pureté	Fonction
acétate de sodium (I)	$CH_3CO_2Na$	Alfa Aesar	99%	précurseur métallique
triacétate de bismuth (III)	$(CH_3CO_2)_3Bi$	Aldrich	99,99%	précurseur métallique
n-butoxyde de titane (IV)	$Ti(O^nBu)_4$	Alfa Aesar	99%	précurseur métallique
acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	Aldrich	85%	solvant dispersant
1-héxadécène	$CH_3(CH_2)_{13}CHCH_2$	Alfa Aesar	94%	solvant organique
éthanol anhydre	$C_2H_5OH$	Alfa Aesar	96%	solvant de lavage
dichlorométhane	$CH_2Cl_2$	Alfa Aesar	99,5 +%	solvant de lavage
hydroxyde de sodium	$NaOH$	Prolabo	99,8%	minéralisateur

Tableau 9 : Liste des produits chimiques utilisés dans la synthèse de NBT par une méthode basée sur une approche biphasée.

La première étape du protocole consiste à réaliser une solution d'oléates de sodium (I), bismuth (III) et titane (IV). A cet effet, 6 mmol d'acide oléique, 0,5 mmol d'acétate de sodium (I) anhydre et 0,5 mmol de triacétate de bismuth (III) sont pesés dans une boîte à gants balayée par de l'air sec et introduits dans un bicol de 50 mL. Ce bicol est ensuite équipé d'un condenseur à boules afin de pouvoir chauffer à reflux le mélange réactionnel sous agitation continue (Figure 98).

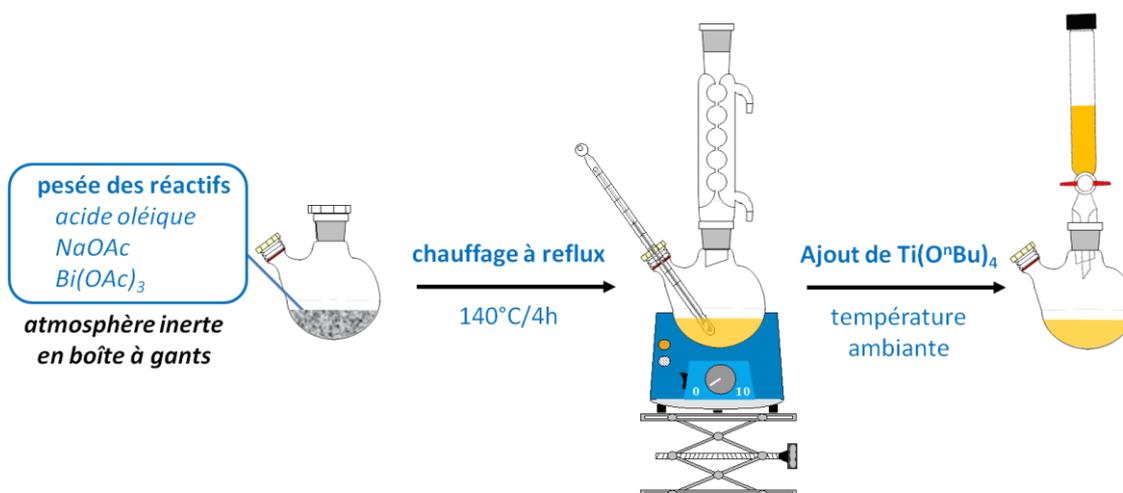


Figure 98 : Schéma explicatif des étapes de la préparation de la solution complexe d'oléates de sodium, bismuth et titane.

Le mélange initial, inhomogène et composé de particules d'acétates métalliques, commence à se dissoudre à partir de 100°C. La dissolution n'est réellement effective qu'à partir de 115°C et la solution prend une teinte dorée (**Figure 99**). Une fois la dissolution achevée, le reflux est maintenu deux heures à 140°C. La solution homogène d'oléates de sodium et bismuth de couleur jaune intense est ensuite refroidie. 1 mmol de n-butoxyde de titane (IV) est alors ajoutée au mélange d'oléates métalliques et l'ensemble est agité pendant 2h. Cette solution sera ensuite diluée dans un solvant organique, le 1-héxadécène ou le toluène, non-miscible à l'eau. Parallèlement, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est réalisée à hauteur de 3 ou 6 mol.L<sup>-1</sup> par dissolution de pastilles de soude dans de l'eau osmosée.



Figure 99 : Suivi de la dissolution des précurseurs et de la formation de la solution de complexes d'oléates de sodium, bismuth et titane.

Dans un réacteur en Téflon® de contenance maximale de 25 mL sont introduits 2,5 mL de la solution aqueuse de soude suivi de 7,5 mL de la solution organique d'oléates métalliques dilués. Le réacteur est ensuite placé et scellé dans une bombe en acier et soumis à

un chauffage sur une plaque chauffante équipée d'un chariot assurant une répartition homogène de la chaleur pour une durée de 24 h à une température de 160°C, 180°C ou 200°C. Une fois le traitement thermique achevé et la température rétablie à l'ambiante, l'autoclave est ouverte et le produit de la réaction est dilué avec 10 mL d'éthanol. La suspension est alors laissée sans agitation à décanter pendant 24h. Au terme de ce délai, une suspension opaque surplombe une phase aqueuse de couleur jaune.

La phase aqueuse est éliminée. Afin de procéder à l'élimination des résidus organiques des solvants de départ ou des produits de synthèse, 10 mL d'éthanol sont ajoutés à la suspension restante et l'ensemble est soumis à une centrifugation (10000 tr/min) à raison de trois cycles lavage/centrifugation. La dernière étape consiste à diluer la phase solide dans 10 mL de dichlorométhane.

Cette suspension est utilisée pour réaliser les grilles d'observation en microscopie électronique en transmission tandis qu'elle est évaporée naturellement afin d'obtenir la poudre pour analyse en diffraction.

### **II.3.3. Résultats préliminaires obtenus par l'approche biphasée et influence de certains paramètres expérimentaux**

Les premiers résultats de diffraction sont rassemblés dans la **Figure 100** dans le cas d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 3 mol.L<sup>-1</sup>. Les échantillons obtenus sont cristallisés et l'analyse des pics de diffraction nous informe de la présence d'un mélange de phases dès 180°C à savoir une phase métallique correspondant à du bismuth métallique et une autre correspondant à NBT. Nous pouvons noter que l'intensité de la phase métallique s'accroît avec la température de traitement ce qui traduit une accentuation de la réaction de réduction du précurseur de bismuth (III) déjà observée dans la section portant sur les synthèses solvothermales non-hydrolytiques. Il est à noter l'allure fortement asymétrique des deux premiers pics de diffraction de la phase pérovskite. Plus particulièrement, cette forte asymétrie du pic le plus intense tend à s'estomper de 160°C à 200°C.

Dans le cas des poudres obtenues avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 6 mol.L<sup>-1</sup> (**Figure 101**), nous constatons sensiblement la même évolution que précédemment, la cristallinité semble s'accroître lorsque l'on passe de 160°C à 200°C. On peut noter l'apparition de bismuth métallique que dans le cas du mélange traité à 200°C.

En outre, pour les diagrammes de diffraction correspondant à des températures de traitement de 160°C et 180°C, on remarque la disparition progressive des deux « épaulements » situés à gauche des deux premiers pics de diffraction de la pérovskite NBT.

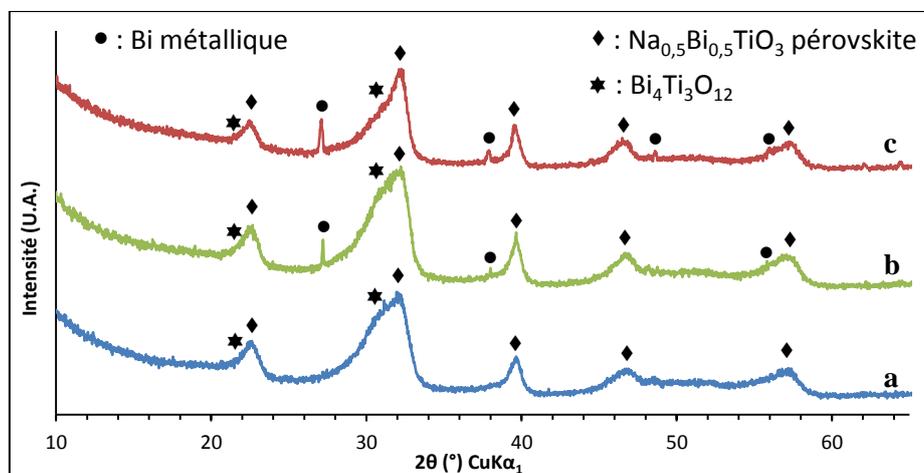


Figure 100 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  de poudres obtenues dans le cas d'oléates métalliques dilués dans du 1-héxadécène et d'une phase aqueuse constituée de soude à 3 mol.L<sup>-1</sup> pour des températures de traitement de : (a) 160°C, (b) 180°C et (c) 200°C.

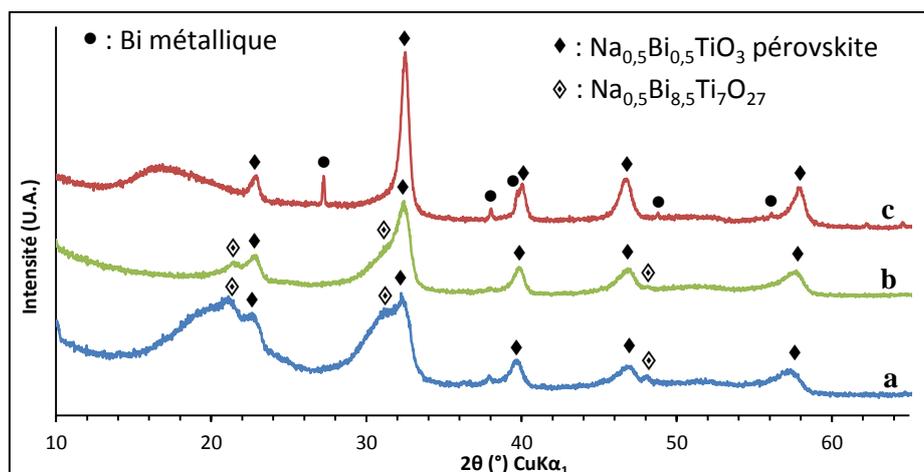


Figure 101 : Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres obtenues dans le cas d'oléates métalliques dilués dans du 1-héxadécène et d'une phase aqueuse constituée de soude à 6 mol.L<sup>-1</sup> pour des températures de traitement de : (a) 160°C, (b) 180°C et (c) 200°C.

Il est difficile d'identifier de manière univoque ces phases transitoires qui semblent se défavoriser en faveur de la phase pérovskite à mesure que la température de traitement solvothermale s'accroît en raison du faible nombre de pic de Bragg correspondant à ces phases. Cependant, la superposition partielle de plusieurs pics de cette phase transitoire, ou phase précurseur, avec la phase pérovskite pourrait orienter son identification vers des phases d'Aurivillius du type  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  pour les poudres obtenues à partir de soude à 3 mol.L<sup>-1</sup> et  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  pour celles obtenues à partir de soude à 6 mol.L<sup>-1</sup>. Ces phases cristallines

potentiellement précurseurs de NBT sont pauvres en sodium, fait que l'on pourrait justifier par le manque de réactivité de l'oléate de sodium ou même par son transfert préférentiel dans la phase aqueuse à cause de son caractère ionique fortement marqué.

L'augmentation de la teneur en oléate métallique dans la phase organique pour une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  et un mélange autoclavé à  $180^\circ\text{C}$  a pour effet de produire un mélange de poudres complexe composé de particules de NBT, de phases d'Aurivillius du type  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ , de phase pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et de bismuth réduit comme on peut le constater sur le diagramme de la **Figure 102**.

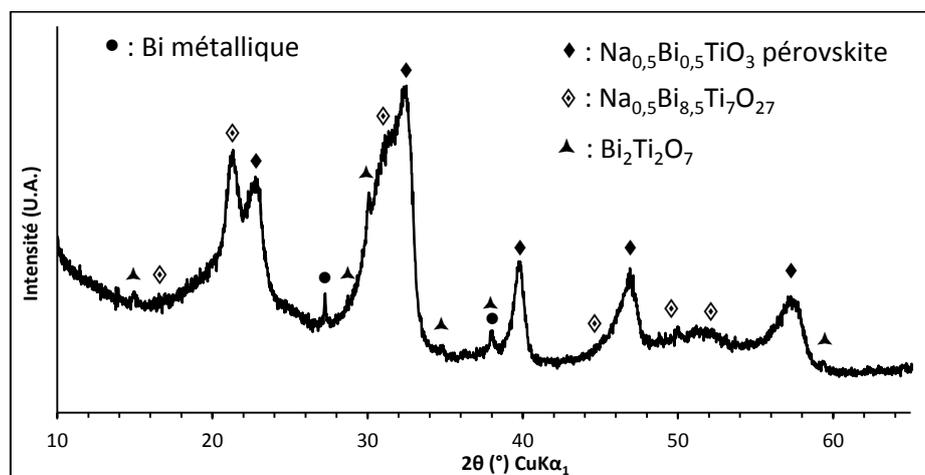


Figure 102 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  du mélange de poudres obtenu après augmentation de la teneur en oléates métalliques et une solution de soude à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $T=180^\circ\text{C}$ .

De même, l'utilisation d'un solvant plus polaire, autre que le 1-héxadécène, comme le toluène pour une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  et un mélange autoclavé à  $180^\circ\text{C}$  a pour effet immédiat de produire en sortie d'autoclave un précipité qui n'est plus prisonnier de la phase organique surnageante mais qui décante au fond du réacteur. Ceci peut se comprendre du fait de la forte polarité du toluène et d'une plus forte tension superficielle dans ce solvant. L'analyse de ce précipité par diffraction des rayons X est donnée dans la **Figure 103**. La poudre est principalement constituée de la phase pérovskite au sein de laquelle semble subsister une phase intermédiaire du type  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

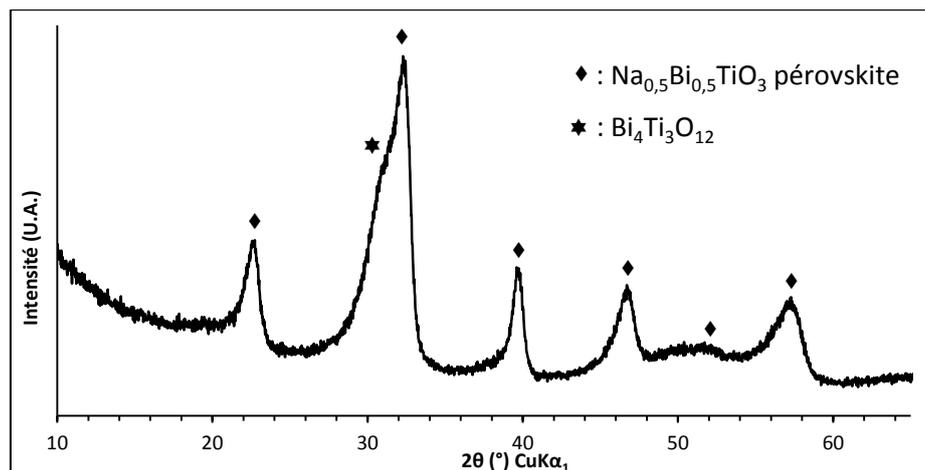


Figure 103 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  de la poudre obtenue en utilisant le toluène comme solvant plutôt que le 1-héxadécène ( $180^\circ\text{C}$  et solution de soude à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Il serait intéressant de poursuivre l'étude de ces différents mélanges en termes de durée de traitement ou de milieu plus fortement alcalin, voire même d'utiliser un agent activateur autre que la soude comme la tert-butylamine afin de confirmer ces observations. De même, il serait intéressant de produire une solution d'oléates de bismuth et de titane sans sodium afin de provoquer la croissance de ces phases transitoires de type  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Enfin, on peut préconiser soit de réaliser une distillation partielle de la solution complexe d'oléates métalliques de manière à éliminer le 1-butanol libéré par l'ajout du n-butoxyde de titane (IV) soit d'utiliser le tert-butoxyde de titane (IV) à la place du n-butoxyde de titane (IV) de manière à pouvoir chauffer le mélange réactionnel à  $200^\circ\text{C}$  sans risquer d'obtenir des traces de bismuth métallique.

Afin de procéder à une étude morphologique des échantillons obtenus, les suspensions en sortie d'autoclave ont été lavées, diluées et déposées sur des grilles de microscopie. Nous avons sélectionné les mélanges correspondants à un traitement thermique de  $180^\circ\text{C}$  et des concentrations en soude de 3 et  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les **Figure 104** et **Figure 105** rassemblent les différentes micrographies, analyses par diffraction des électrons et analyses chimiques caractéristiques des échantillons obtenus pour un mélange autoclavé à  $180^\circ\text{C}$  et une solution aqueuse en soude de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivement.

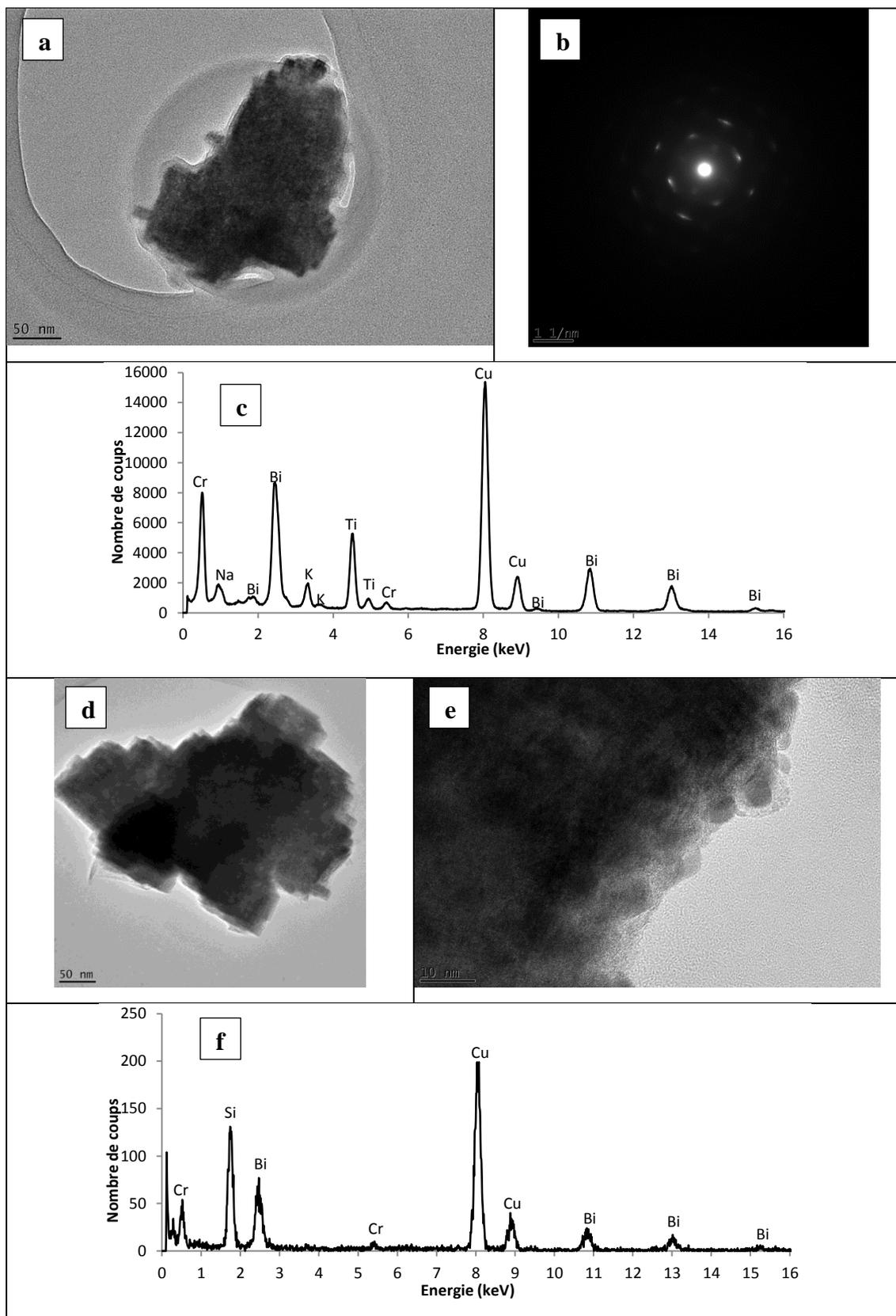


Figure 104 : Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission de la poudre obtenue avec une concentration en soude de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $180^\circ\text{C}$  : (a) grain de NBT, (b) SAED correspondant, (c) Analyse chimique semi-quantitative par EDS, (d) Plus fort grandissement, (e) Focalisation sur la bordure et apparition des nodules cristallisés sous le faisceau et (f) Analyse semi-quantitative par EDS de la périphérie de l'amas.

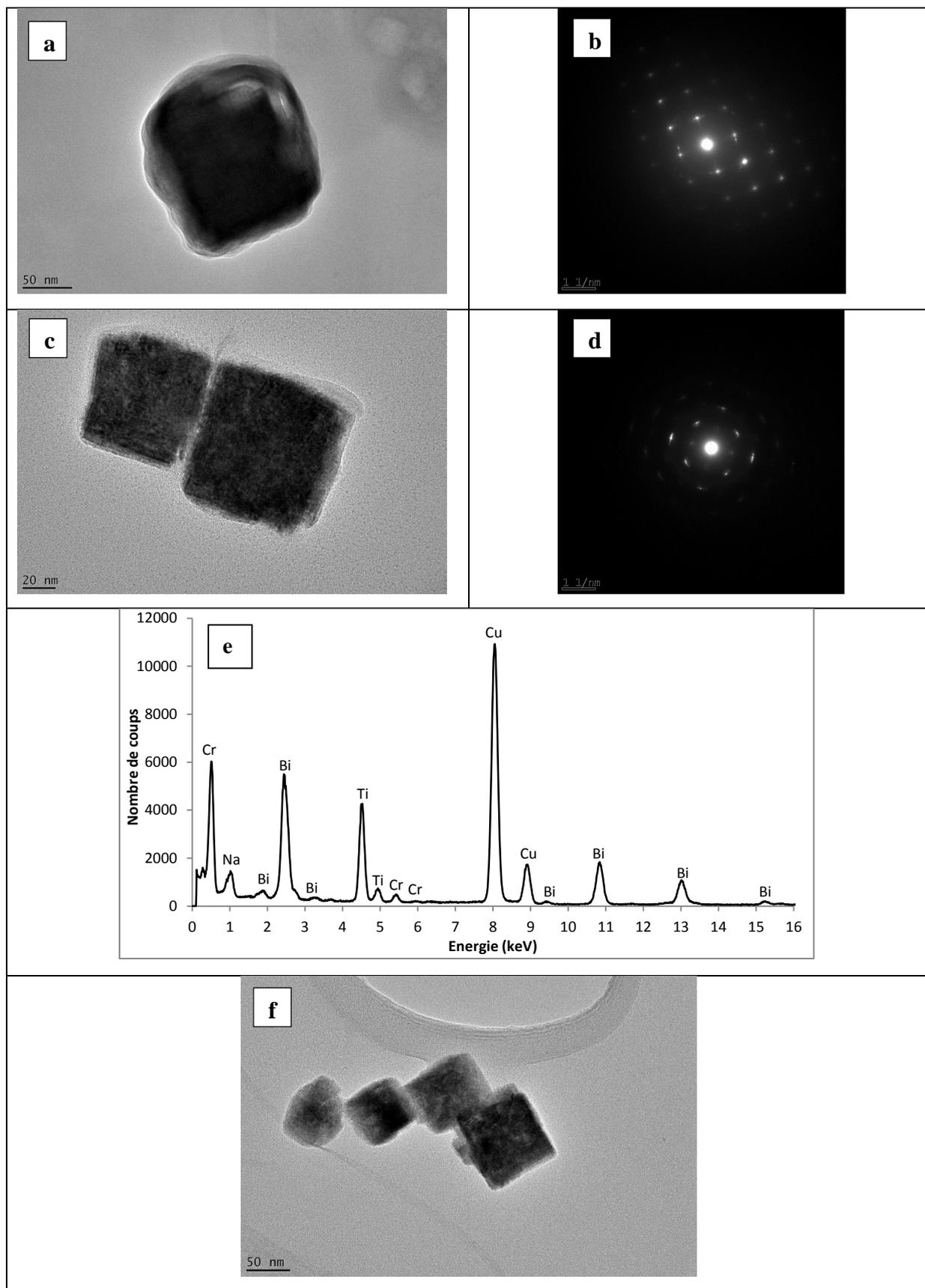


Figure 105 : Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission de la poudre obtenue avec une concentration en soude de  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $180^\circ\text{C}$  : (a) grain isolé de NBT, (b) SAED associée, (c) autres grains de NBT, (d) SAED associé, (e) Analyse chimique semi-quantitative par EDS et (f) grains de NBT obtenus à  $200^\circ\text{C}$ .

Le grain (a) observé dans la **Figure 104** possède une morphologie quelconque avec cependant quelques excroissances latérales de forme rectangulaire. La diffraction électronique en sélection d'aire associée (b) témoigne de la nature pseudo-cubique et monocristalline du grain et l'analyse chimique EDS (c) indique bien la présence semi-quantitative des éléments chimiques de la phase pérovskite NBT. Cependant, la forme inhabituelle des tâches de diffraction pourrait traduire une réalité polycristalline du grain composé alors de cristallites faiblement désordonnés les uns par rapport aux autres. A plus fort grandissement (d), on peut observer le pourtour de cet îlot ou amas et notamment dénombrer un grand nombre d'arêtes cubiques qui viennent corroborer la nature polycristalline de cet îlot comparable à un mésocristal. Sur la dernière micrographie (e), nous avons assisté à l'apparition de nodules cristallisant sous le faisceau d'électrons. En effectuant une analyse EDS (f) sur la frontière de l'amas et en sélectionnant le diaphragme de sélection d'aire le plus fin, nous avons pu enregistrer le diagramme d'énergie qui indique essentiellement la présence de bismuth. Nous pouvons donc supposer que les grains de matière sont enveloppés d'une fine couche amorphe riche en bismuth conduisant à des nodules cristallins de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  comme le propose Hu *et al.* [213]. Nous avons pu également trouver quelques grains isolés de forme plutôt cubique sur les grilles de microscopie investiguées mais majoritairement ces architectures complexes mesurent plusieurs centaines de nanomètres.

L'analyse de la **Figure 105** pour une poudre obtenue à  $180^\circ\text{C}$  avec une solution de soude à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ , indique que nous n'avons pas trouvé d'architectures comparables mais uniquement des grains de forme cubique plus ou moins nette (a) et (c) mesurant entre 60 et 80 nm d'arête. La structure cristalline pseudo-cubique a été vérifiée au moyen de la diffraction par sélection d'aire (b) et (d). Enfin, l'analyse chimique EDS (e) confirme la présence des trois cations présents dans NBT. L'élévation de température de  $180^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  pour une solution de soude à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  ne modifie pas l'aspect des grains de pérovskite comme on peut le voir sur la micrographie (f). Les grains observés possèdent des arêtes allant de 50 à un peu plus de 100 nm.

**Nous venons de présenter les résultats préliminaires obtenus dans le cadre de cette synthèse solvothermale hybride basée sur un système liquide biphasé encore jamais utilisée pour la synthèse de composés à base de bismuth. Nous avons réussi à synthétiser des particules correspondant à la phase pérovskite NBT présentant d'après les clichés de microscopie électronique un caractère dispersé et isolé. L'aspect quantitatif de cette**

dispersion reste à prouver expérimentalement. Le procédé est néanmoins sensible thermiquement puisque nous avons encore une fois rencontré un phénomène de réduction du précurseur de bismuth en bismuth métallique imposant l'utilisation de température modérée inférieure à 200°C et une forte alcalinité de la phase aqueuse. Dans ces conditions, nous avons détecté la cristallisation de phases intermédiaires ou transitoires potentiellement assimilables à des phases d'Aurivillius plus ou moins sodées,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  et  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Le modèle thermodynamique de stabilité de phases développé par Lencka *et al.* [125] prédisait la relative stabilité du titanate de bismuth ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) en solution aqueuse pour des teneurs en hydroxyde de sodium inférieure à 4/6 mol.L<sup>-1</sup>. De même, Trelocat *et al.* [212] et Lencka *et al.* [125] ont montré expérimentalement que l'inclusion de cations alcalins dans les pérovskites en synthèse hydrothermale était difficile à moins de travailler dans des zones de fortes alcalinités.

#### II.3.4. Mécanisme proposé de formation des nanoparticules de NBT

Nous supposons que, dans les premiers stades du procédé, des grains de phases d'Aurivillius transitoires cristallisent à l'interface des deux phases du milieu réactionnel. Ces *nuclei* ou premiers cristallites subissent ensuite un traitement solvothermale qui les convertisse en phase pérovskite. Il est notoire que la maille fortement anisotrope des phases d'Aurivillius provoque la formation de grains possédant l'aspect de plaquettes sous l'effet d'une croissance cristalline perpendiculairement à la direction *c* de la maille élémentaire. Ces plaquettes, une fois formées à l'interface des deux phases liquides, diffusent dans la phase organique où elles subissent un traitement solvothermale conduisant à leur attachement orienté et conjointement à la transformation solide-liquide de la structure d'Aurivillius en pérovskite NBT. Cette transformation chimique proche d'une transformation topotactique permet de préserver l'aspect d'amas plaquettaire à faible mosaïcité dont on peut percevoir l'effet dans les figures de diffraction électronique. L'influence de la teneur en soude se traduirait par la pression chimique s'exerçant sur les précurseurs proches de l'interface et sur la vitesse de nucléation et de formation des espèces hydroxylées et des phases cristallines.

A faible teneur en soude, la formation de plaquettes de phases d'Aurivillius du type  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  serait prépondérante et conduirait le système à subir un phénomène d'attachement orienté autant latérale que parallèlement aux plaquettes. Ces amas ou îlots subiraient parallèlement la conversion chimique « topotactique » en pérovskite conduisant à un îlot semblable à un mésocristal.

A plus forte teneur en soude, la formation de plaquettes de phases d'Aurivillius du type  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  est également effective mais la condensation elle-même activée par la forte teneur en soude favoriserait principalement la transformation topotactique et n'entraînerait qu'une agrégation plaquettaire par attachement orienté parallèlement aux feuillets d'oxyde de bismuth.

Au cours du traitement solvothermale, il est possible que des processus de dissolution-précipitation soient également à l'œuvre vu que la fonctionnalisation et la protection stérique due à la présence d'acide oléique n'est pas totalement efficace (grains mesurant plusieurs dizaines de nanomètre). Une redissolution et une recristallisation expliqueraient l'aspect fortement marqué des arêtes visibles sur certains grains.

Nous pouvons formuler une dernière hypothèse concernant la forte asymétrie des pics de diffraction de la phase pérovskite formée. En effet, elle peut être le résultat de résidus de grains de phases d'Aurivillius non convertis et/ou trouver son origine dans la « mémoire morphologique » liée à sa genèse et plus précisément dans l'existence de fautes d'empilement issues de la conversion de la phase d'Aurivillius supposée comme précurseur de la phase finale.

### **III. Elaboration de nanoparticules par ablation laser pulsée en milieu liquide**

La dernière partie de ce chapitre traite des travaux préliminaires concernant l'élaboration de nanoparticules par ablation laser pulsée en milieu liquide. Comme il a été évoqué lors de l'introduction, cette voie physique de synthèse de nanoparticules serait très originale dans le cas d'un matériau oxyde aussi complexe que NBT (c'est-à-dire possédant trois cations).

Les paramètres expérimentaux sur lesquels nous pouvons jouer sont :

- la nature de la cible : nous avons opéré avec la même cible (cible de NBT enrichie par 10% molaire en Na) que celle utilisée de façon classique pour les dépôts de NBT effectués dans l'enceinte d'ablation laser placée sous atmosphère de dioxygène.

- la nature du solvant : les solvants retenus au départ furent l'eau, l'isopropanol ainsi qu'un mélange eau-isopropanol. Très rapidement, nous avons cantonné nos recherches à l'utilisation unique de l'eau.

- la fluence du laser : cette dernière est fixée autour de  $4 \text{ J/cm}^2$  ; valeur utilisée lors des expériences « classiques » de PLD.

D'autres paramètres tels que la longueur d'onde du laser sont fixés (ici  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ). Nous essayons également d'avoir systématiquement la même hauteur de liquide au-dessus de la surface de la cible, de manière à ce que l'absorption du rayonnement laser par cette dernière soit toujours la même.

### III.1. Généralités – Mise en évidence de la présence de particules en solution

Le premier point consiste à impérativement commencer par purifier l'eau osmosée. Ainsi, nous effectuons une distillation, puis nous récupérons l'eau distillée qui sera ensuite employée lors des futures expérimentations.

Suite à la phase de dépôt, puis à l'étape de filtration, l'absorption optique par la solution obtenue est mesurée dans la gamme de longueurs d'onde allant de 800 à 200 nm. La **Figure 106** représente cette absorption du rayonnement par la solution (nommée de façon très originale solution (1)). La comparaison avec la solution d'eau pure (solution référence) montre qu'il existe une réelle différence avec la solution (1), et suggère donc que cette dernière contienne effectivement des particules absorbant dans cette gamme de longueurs d'onde.

Remarque : Par souci de concision du manuscrit, les données d'absorption optique des diverses solutions obtenues ne seront dorénavant plus représentées car l'interprétation des courbes est toujours la même ; à savoir que les solutions contiennent effectivement des particules.

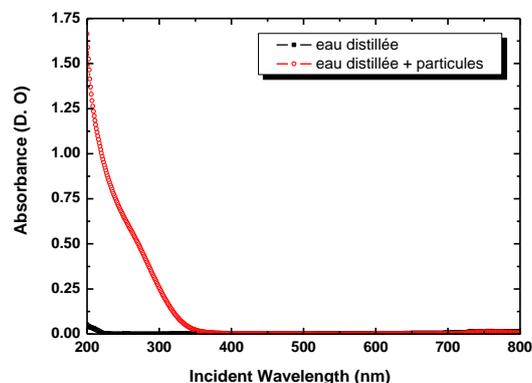


Figure 106 : Absorption du rayonnement par : (a) la solution référence d'eau pure, (b) la solution 1.

### III.2. Détection des particules par diffraction des rayons X

Quelle que soit la solution obtenue (solutions (2), (3) et (4) - voir après), la densité des particules présentes en solution demeure assez faible. Nous avons donc essayé de concentrer les solutions en procédant à une évaporation lente du solvant (chauffage modéré pour éviter un éventuel grossissement des particules), de manière à récolter un « fond de bécher » où les particules se seraient concentrées. Quelques gouttes de cette solution concentrée ont alors été déposées sur un substrat monocristallin de saphir-*c* : en laissant ces quelques gouttes s'évaporer, un mince « film » contenant les particules se forme alors. Par diffraction des rayons X, il nous a malheureusement été impossible de détecter un quelconque signal provenant de ces particules, et ce malgré un temps de pose suffisamment long !

Ainsi, la seule technique nous permettant d'imager les particules synthétisées, d'accéder à leur structure et d'identifier la nature des éléments chimiques effectivement présents sera la microscopie électronique en transmission (TEM).

### III.3. Observation des nanoparticules par microscopie électronique en transmission

NB : Conscients du fait que la réduction de la taille des images ne permette plus de clairement identifier l'état cristallisé ou bien amorphe des nanoparticules, nous représentons systématiquement toutes les images nécessaires à la bonne lecture du manuscrit en **Annexe 4**.

NB : Tous les clichés de diffraction en sélection d'aire présentés dans ce document sont obtenus pour une longueur de chambre de 1000 mm !

#### III.3.1. Ablation effectuée dans une eau distillée pure et tempérée

La **Figure 107** correspond à la première observation des nanoparticules. On constate que la densité des particules est trop importante pour réaliser une imagerie correcte. Néanmoins, le cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire (**Figure 107b**), avec seulement la présence de deux anneaux diffus, montre clairement que les nanoparticules élaborées sont totalement amorphes. Ces anneaux correspondent à des distances inter-réticulaires s'étalant entre 2,67 et 3,21 Å, puis entre 2,02 et 2,18 Å approximativement.

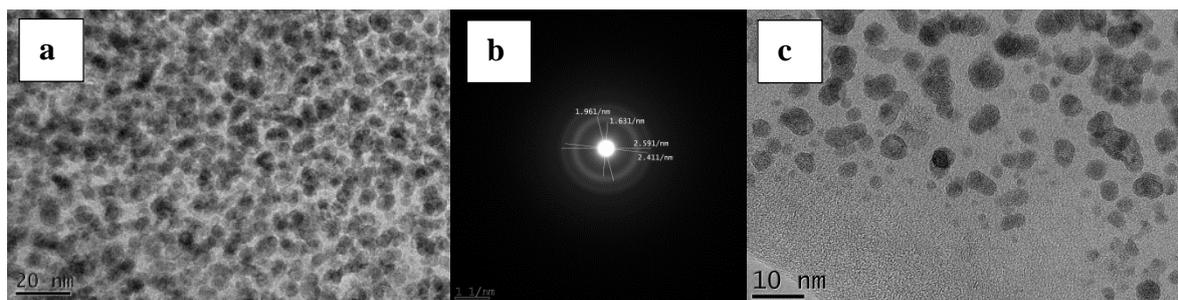


Figure 107 : (a) (Grandissement x100 000) : observation des nanoparticules synthétisées dans la solution (1), sans aucune dilution. (b) Cliché correspondant de diffraction électronique en sélection d'aire. (c) (Grandissement x300 000) : observation des mêmes nanoparticules, après dilution d'un facteur 3

Ainsi, la solution (1) mère a été diluée 3 fois pour pouvoir visualiser plus convenablement les nanoparticules (**Figure 107c**). Nous pouvons constater que les tailles des nanoparticules sont toutes inférieures à 10 nm, avec néanmoins une certaine dispersion, et des formes souvent sphériques mais également allongées et/ou écrasées. Les particules sont le plus souvent bien séparées, même si certaines semblent également agglutinées les unes aux autres. Enfin, les nanoparticules semblent toujours amorphes, dans une très forte majorité. Certaines particules, plutôt les toutes petites, peuvent parfois être cristallisées ; pour d'autres, la cristallisation *in situ* sous le faisceau d'électrons a également pu être constatée.

En outre, une analyse de la composition chimique par sonde locale EDS est systématiquement effectuée sur chaque zone observée. Pour diverses raisons, notre avis est qu'il est extrêmement délicat de réaliser une analyse quantitative de la composition chimique de ces nanoparticules. Ainsi, les données relatives à ces mesures seront uniquement interprétées en termes qualitatifs : c'est-à-dire la simple détection des éléments en présence.

Pour cette zone représentative de l'échantillon, l'analyse indique que les nanoparticules contiennent bien tous les éléments cationiques (Na, Bi et Ti).

### III.3.2. Ablation effectuée dans une eau distillée salée par NaCl (concentration $10^{-3}$ mol.L<sup>-1</sup>) et tempérée

Le choix d'utiliser une solution saline, à base de NaCl, se justifie par la volonté d'augmenter la force  $F$  ionique de la solution, définie comme étant égale à :

$$F = \frac{1}{2} \sum_i C_i \times Z_i^2, \quad \text{(Equation 2)}$$

avec :  $C_i$  : concentration de l'ion  $i$  présent en solution, exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$

$Z_i$  : valence de l'ion  $i$  (sans unité)

$F$  : force ionique, exprimée ici en  $\text{mol.L}^{-1}$

Une des conséquences de l'augmentation de la force ionique de la solution devrait être que le potentiel zêta des nanoparticules (représentant la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution.) augmente par la même occasion. En particulier, dans [153], il est rapporté que l'ajout de NaCl accroît le potentiel zêta et donc la répulsion entre les nanoparticules. A travers cet ajout, il est donc espéré mieux contrôler la dispersion en taille des nanoparticules et éventuellement obtenir des nanoparticules encore plus petites.

Ainsi, une solution saline présentant une concentration relativement modérée ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été tout d'abord testée : elle correspond à la solution (2).

Un premier problème rencontré est la formation d'une « croûte de sel », venant quelque peu perturber l'imagerie des nanoparticules : cette croûte est mise en évidence à faible grandissement, sur la **Figure 108**. Il est donc nécessaire d'effectuer les observations au niveau même de la membrane de carbone, en espérant y retrouver les nanoparticules issues de l'ablation : en effet, notre inquiétude est que cette croûte, en se déchirant, emporte avec elle la matière à observer.

Le deuxième « problème » est lié à la recristallisation du NaCl lors de l'évaporation du solvant. Néanmoins, il s'agit là d'un faux problème car les cristaux de NaCl se formant présentent des tailles de plusieurs dizaines de microns et il suffit donc tout simplement d'éviter les zones les incluant.

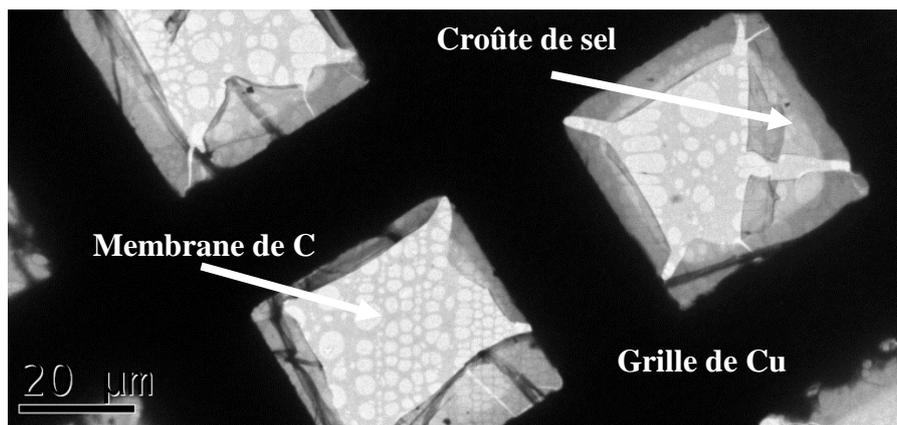


Figure 108 : Image prise à faible grandissement, de la grille de Cu recouverte de cette croûte de sel.

Là encore, pour la zone observée, nous avons commencé par vérifier que l'analyse élémentaire révélait bien la présence simultanée de Na, Bi et Ti. L'élément Cl, provenant de l'ajout de NaCl, est bien évidemment également détecté.

Les **Figures 109a, b et c** représentent une zone typique de l'échantillon analysé, pour trois grossissements différents. Il est possible de noter que l'échantillon consiste en un mélange de nanoparticules cristallisées et amorphes : ceci étant plus particulièrement mis en évidence sur la **Figure 109c**. Pour cette figure en particulier, il est important de préciser que certaines particules apparaissent amorphes sur les images, simplement par manque de mise au point. La quantité de particules cristallisées est donc en réalité plus importante qu'il n'y paraît. Enfin, les mêmes commentaires portant sur les nanoparticules peuvent être établis, à savoir que :

- elles sont bien séparées la majeure partie du temps, même si elles peuvent aussi être agglutinées
- elles présentent une forme souvent sphérique mais aussi allongée
- la dispersion en taille est finalement assez réduite

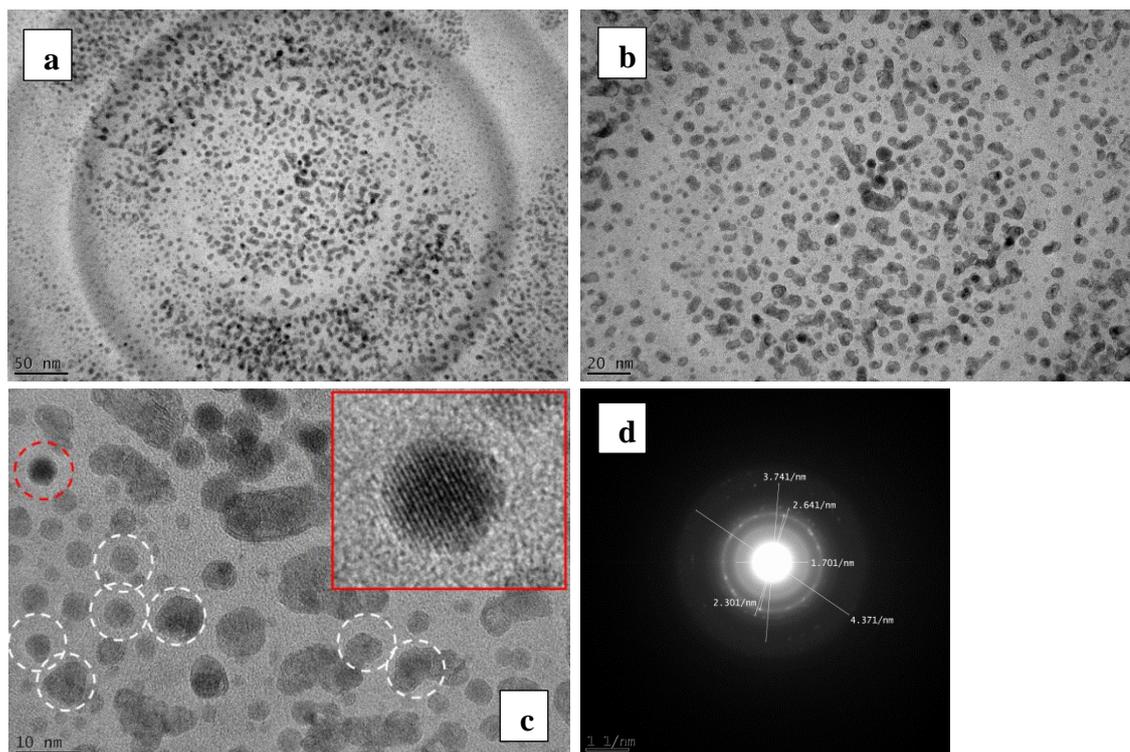


Figure 109 : Observation des nanoparticules synthétisées dans la solution (2) (dilution d'un facteur 10). De (a) à (c) : Même zone représentative de l'échantillon, pour différents grossissements allant de x50 000, à x100 000, puis x300 000, respectivement. NB : (a) On visualise très bien la trace laissée par l'emploi de la sonde EDX. (c) Les cercles en pointillés mettent en lumière certaines des particules cristallisées. En insert : zoom sur la nanoparticule cristallisée cerclée de rouge. (d) Cliché de diffraction électronique en sélection d'aire typiquement obtenu pour ces nanoparticules

La **Figure 109d** montre quant à elle un cliché de diffraction électronique en sélection d'aire typiquement obtenu sur ce type d'amas de nanoparticules. L'indexation de ce cliché se fait en commençant par dresser le **Tableau 10**, qui répertorie la liste des distances inter-réticulaires  $d$  expérimentales fréquemment observées, ainsi que les valeurs limites minimale et maximale (« statistique » réalisée à partir de plus de 5 clichés de diffraction).

D mesurées ( $\text{nm}^{-1}$ )	d fréquentes (Å)	Limites observées pour d (Å)	Commentaires
1,701 – 1,831	2,91 – 2,93	2,87 – 3,08	1 <sup>er</sup> anneau diffus
2,301 – 2,501	2,175 – 2,185	2,10 – 2,28	2 <sup>ème</sup> anneau (moins) diffus + Tâches de diffraction
2,641 – 2,871	1,90 – 1,91	1,83 – 1,985	Tâches de diffraction
3,741 – 4,071	1,33 – 1,35	1,29 – 1,40	Tâches de diffraction
4,371 – 4,781	1,14 – 1,15	1,11 – 1,20	Tâches de diffraction

Tableau 10 : Liste des diamètres D des cercles mesurés et des distances inter-réticulaires d déduites, avec indication des valeurs limites (min et max) observées. En bleu : contribution purement amorphe ; En jaune : contribution purement cristallisée ; En vert, hachuré : contribution mixte amorphe et cristallisée.

On constate ainsi que le cliché de la **Figure 109d** peut se décrire comme étant la juxtaposition d'anneaux diffus et de tâches de diffraction (ces dernières pouvant éventuellement être superposées à un anneau diffus). Le cliché de diffraction électronique enregistré résulte donc de la superposition de deux clichés : l'un associé à des particules amorphes et l'autre à des particules cristallisées, en accord complet avec l'imagerie effectuée.

Le **Tableau 11** regroupe quant à lui les distances inter-réticulaires pertinentes recensées pour de nombreuses phases de nature oxyde (pyrochlore, phases d'Aurivillius, pérovskite...) connues dans ce système chimique à base de titane, bismuth et sodium.

NBT				Ti <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
d <sub>théo</sub> (Å)	I <sub>théo</sub>	hkl	d <sub>exp</sub> /d <sub>théo</sub>	d <sub>théo</sub> (Å)	I <sub>théo</sub>	hkl	d <sub>exp</sub> /d <sub>théo</sub>
2,75065	999 (/1000)	1. 1. 0	X	3,12953	251	3. 1. 1	X
2,24589	220	1. 1. 1	0,9707	2,9963	999 (/1000)	2. 2. 2	X
1,945	338	2. 0. 0	0,9794	2,59487	297	4. 0. 0	X
1,58809	311	2. 1. 1	X	2,38122	167	3. 3. 1	X
1,37532	154	2. 2. 0	0,9743	1,83485	273	4. 4. 0	1,0382
1,23013	105	3. 1. 0	0,9308	1,56477	179	6. 2. 2	X
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>				Na <sub>0,5</sub> Ti <sub>4</sub> Bi <sub>4,5</sub> O <sub>15</sub>			
d <sub>théo</sub> (Å)	I <sub>théo</sub>	hkl	d <sub>exp</sub> /d <sub>théo</sub>	d <sub>théo</sub> (Å)	I <sub>théo</sub>	hkl	d <sub>exp</sub> /d <sub>théo</sub>
3,814	16	1. 1. 1	X	3,82306	158	1. 0. 1	X
2,97	100 (/100)	1. 1. 7	0,9832	2,92859	999 (/1000)	1. 0. 9	X
2,34	33	0. 0. 14	X	2,71529	383	1. 1. 0	X
Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub>				2,25961	187	1. 1. 10	0,9648
d <sub>théo</sub> (Å)	I <sub>théo</sub>	hkl	d <sub>exp</sub> /d <sub>théo</sub>	1,92	212	2. 0. 0	0,9922
3,21777	100	3. 1. 0	X	1,6056	264	2. 1. 9	X
2,72011	77	3. 2. 1.	X	NaBiTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
2,16905	20	3. 3. 2	1,005	d <sub>théo</sub> (Å)	I <sub>théo</sub>	hkl	d <sub>exp</sub> /d <sub>théo</sub>
1,99252	20	3. 1. 0	0,9561	2,25372	100 (/100)	2. 0. 1	0,9673
				1,95139	26	2. 2. 0	0,9762
				1,37915	18	4. 0. 0	0,9716
				1,17621	45	4. 2. 1	0,9735
Nanoparticules amorphes							
d exp (Å)		Commentaires					
2,67 - 3,21 Å		Anneau diffus plus étalé et plus intense					
2,02 - 2,18 Å		Anneau diffus moins étalé et moins intense					

**Tableau 11** : Liste des distances inter-réticulaires *d* pertinentes rencontrées dans le cas de nombreuses phases oxydes à base de Bi, Ti et/ou Na. Dans le cas des nanoparticules amorphes, la gamme d'étalement des anneaux diffus est indiquée. La croix (X) symbolise une réflexion qui n'est pas visualisée dans les clichés de diffraction expérimentaux. Surlignée en jaune : la phase la plus probable pour expliquer les distances inter-réticulaires relevées sur le cliché de diffraction électronique représenté à la Figure 109d.

Nous constatons donc que les deux anneaux diffus rencontrés ici (**Figure 109d**) coïncident très bien avec les deux anneaux diffus évoqués précédemment (**Figure 107b**) : le 2<sup>ème</sup> anneau est tout de même moins diffus. De plus, l'indexation des tâches de diffraction permet de remonter à la nature de la phase cristallisée en présence. Ainsi, le **Tableau 11** montre que seule la phase  $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$ , connue pour être de symétrie quadratique, pourrait permettre d'expliquer toutes les distances inter-réticulaires relevées. L'indexation des 4 séries de tâches permet notamment de remonter aux paramètres de maille expérimentaux. En sélectionnant le jeu de distances inter-réticulaires le plus fréquemment rencontrées et en faisant la moyenne arithmétique des deux bornes minimale et maximale (**Tableau 11**), on arrive aux paramètres suivants :

$a = 5,37 \text{ \AA}$  (pour  $a_{\text{théo}} = 5,518 \text{ \AA}$ ),  $c = 3,77 \text{ \AA}$  (pour  $c_{\text{théo}} = 3,907 \text{ \AA}$ ), ce qui correspond à une maille contrainte.

Ainsi, nous pouvons d'ores et déjà établir plusieurs conclusions/hypothèses partielles :

- la variation constatée des distances inter-réticulaires s'explique très vraisemblablement par des compositions chimiques et/ou des états de contraintes différents pour les différentes nanoparticules. Cette hypothèse paraît tout à fait plausible pour des nanoparticules dont la taille est quasi systématiquement inférieure à 20 nm, d'après la **Figure 109b**. Une modification des paramètres de mailles due à une taille nanométrique a déjà été observée pour des nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  [230,231].
- même si la phase cristallisée rencontrée ne correspond pas à NBT, ceci constitue un premier résultat très encourageant, à travers le fait que la composition chimique soit strictement identique à celle de NBT : en effet,  $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6 = 2 \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

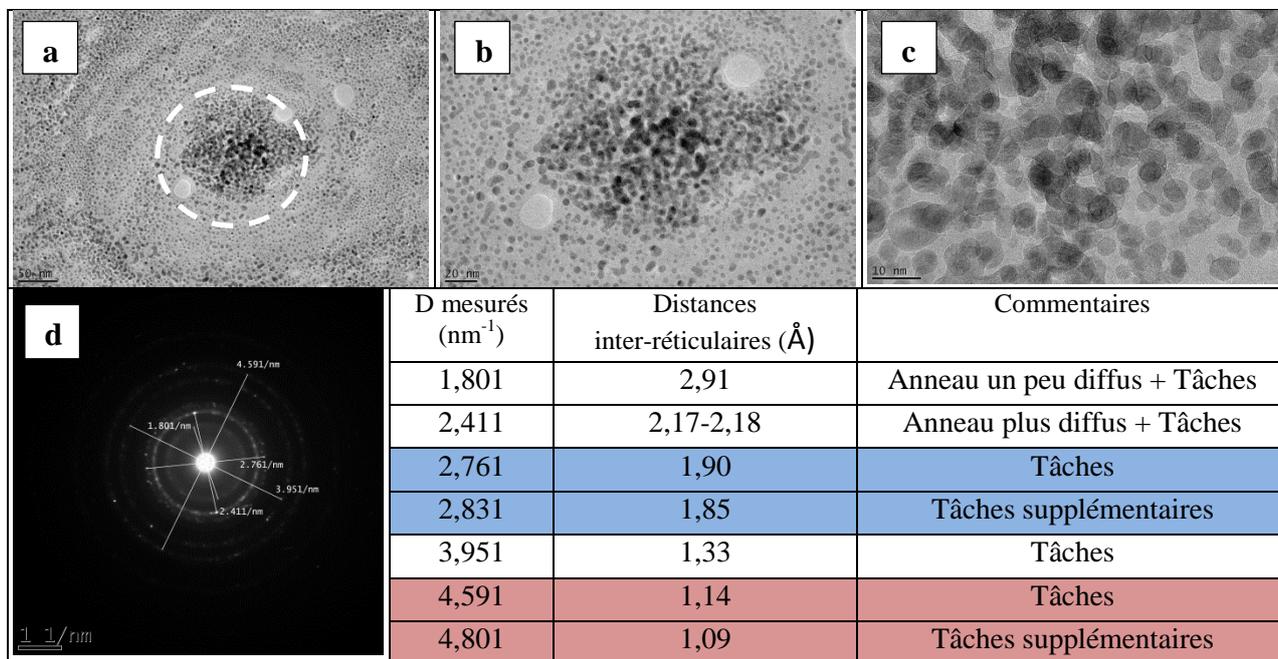
### III.3.3. Ablation effectuée dans une eau distillée salée par NaCl (concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et tempérée

Un essai d'ablation sous liquide a aussi été réalisé dans une solution de NaCl plus concentrée ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de manière à augmenter davantage la force ionique du milieu : cette solution correspond à la solution (3).

L'interprétation des images représentées en **Figure 110** doit être faite prudemment. En effet, la **Figure 110a** montre notamment une zone centrale de l'image avec des nanoparticules apparaissant clairement plus sombres ; ceci étant très probablement relié à un contraste d'origine chimique lorsque les nanoparticules en question contiennent des éléments chimiques

plus lourds, tels que le bismuth. Une analyse élémentaire réalisée sur cette zone confirme indéniablement la présence simultanée de bismuth, de titane et bien sûr de sodium.

En revanche, en périphérie de l'image représentée en **Figure 110a**, et surtout en dehors des limites de cette image (**Figure 111**), l'analyse chimique indique une absence totale de bismuth et de titane au sein des nanoparticules observées : du sodium est bien entendu détecté systématiquement, en présence de chlore. De plus, dans ces autres zones de l'échantillon, les nanoparticules sont nettement dispersées. Le cliché de diffraction électronique en sélection d'aire correspondant (**Figure 111d**) est différent de tout ce qui a été observé précédemment (Cf. **Figure 109d** et **Figure 110d**). Le cliché de diffraction est là encore constitué d'un mélange d'anneaux plus ou moins diffus et de tâches de diffraction, ce qui suggère un mélange de nanoparticules amorphes et cristallisées, en accord avec l'image à plus fort grandissement (**Figure 111c**). La **Figure 111d** dresse également la liste des distances inter-réticulaires rencontrées. A l'heure actuelle, nous ne parvenons pas à indexer ce cliché de diffraction mais une (ou des) phase(s) contenant Na, O et/ou Cl (sans Bi, ni Ti) sont certainement à l'origine des tâches de diffraction : il ne s'agit toutefois ni de NaCl, ni de Na<sub>2</sub>O, ni de Na<sub>3</sub>OCl.



**Figure 110 : Observation des nanoparticules synthétisées dans la solution (3) (dilution d'un facteur 10). De (a) à (c) : Même zone de l'échantillon, pour des grandissements de x50 000, x100 000 puis x250 000, respectivement. (a) La zone plus sombre à cause de la présence d'éléments plus lourds (tel que le bismuth) est mise en évidence par le cercle en traits pointillés. (d) Cliché de diffraction électronique - Liste des diamètres D des cercles mesurés - Distances inter-réticulaires d déduites – Commentaires. Les distances inter-réticulaires regroupées par couleurs peuvent correspondre à deux phases présentant la même structure, mais avec une composition chimique légèrement différente.**

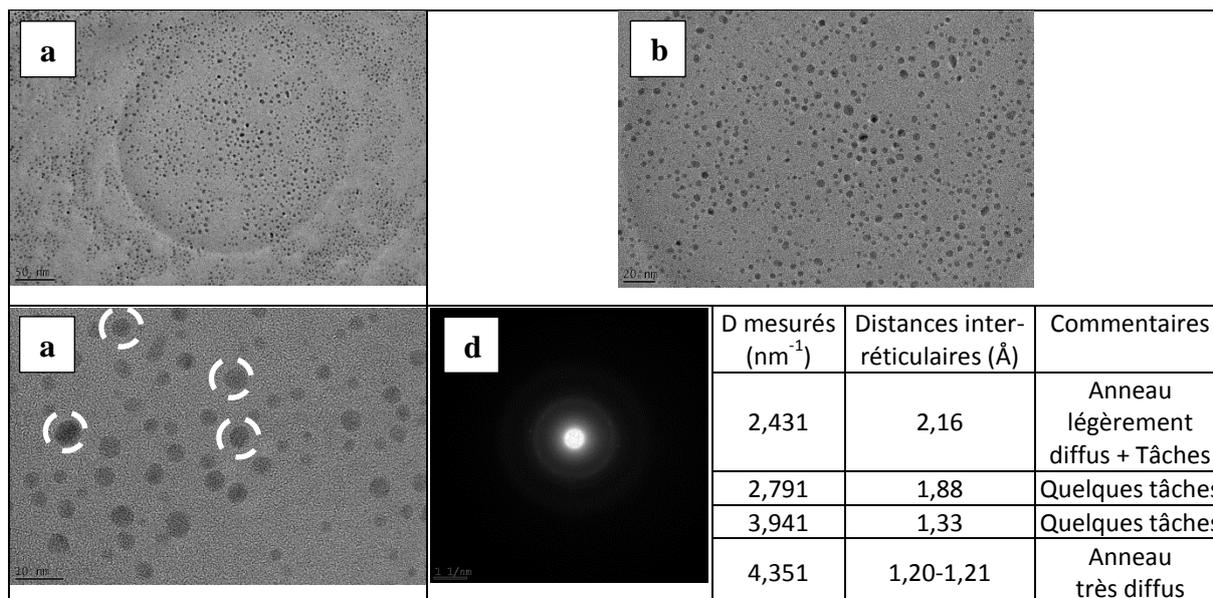


Figure 111 : De (a) à (c) : Images obtenues à différents grossissements (x50 000, x100 000 et x300 000, respectivement), en dehors des limites de la Figure 110a. (c) : Les cercles en traits pointillés mettent en évidence les nanoparticules cristallisées. (d) Cliché de diffraction électronique en sélection d'aire - Liste des diamètres D des cercles mesurés - Distances inter-réticulaires d déduites – Commentaires.

Tout ceci étant maintenant précisé, nous pouvons revenir à la **Figure 110**, qui correspond aux types de zones nous intéressant (détection de Bi, Ti et Na). Cette figure, et plus précisément la **Figure 110c**, permet de mettre en évidence une différence marquante et conséquente par rapport à l'échantillon précédent, à savoir que les nanoparticules sont pour beaucoup d'entre elles cristallisées.

L'analyse complémentaire du cliché de diffraction électronique (**Figure 110d**) révèle plusieurs informations :

- tout d'abord, les anneaux diffus sont nettement moins prononcés : ceci traduit d'un point de vue « diffraction » exactement la même information que celle fournie directement par l'imagerie (**Figure 110c**), à savoir que la quantité de nanoparticules amorphes est beaucoup plus réduite.
- le relevé de la majeure partie des distances inter-réticulaires coïncide avec celui fait plus haut. Néanmoins, des tâches supplémentaires apparaissent, situées sur d'autres cercles de diamètres supérieurs. Nous supposons qu'il s'agit davantage de la superposition de deux clichés de diffraction provenant de deux phases présentant la même structure, mais avec une composition chimique probablement légèrement différente ; ceci conduisant alors à deux valeurs de paramètres de maille différents (la phase responsable des tâches de diffraction supplémentaires présentant dans ce cas un paramètre de maille plus petit). Finalement, comme seulement quelques tâches de

diffraction supplémentaires sont relevées, cela signifie que la proportion de nanocristaux correspondante est plus limitée.

Ces différences notables nous conduisent à formuler l'hypothèse suivante. Il semblerait qu'il existe un effet de seuil en terme de concentration d'espèces ioniques dissoutes en solution aqueuse ; seuil au-delà duquel il est possible d'obtenir des nanoparticules cristallisées alors que dans le cas de l'eau pure, les nanoparticules observées sont quasiment toutes amorphes. De nouvelles expériences doivent être renouvelées afin de pouvoir tirer des conclusions définitives quant à l'existence ou non d'un réel effet de seuil de concentration sur la cristallisation des nanoparticules en solution aqueuse.

Remarque concernant les parties b) et c) : L'ajout de NaCl provoque néanmoins un problème relié au fait même que le sodium est aussi un des éléments chimiques propres à NBT. Des essais similaires ont été réalisés en utilisant du KCl en remplacement de NaCl, avec les mêmes concentrations, de manière à obtenir un effet similaire au niveau de la force ionique de la solution. Malheureusement, ces essais se sont révélés pour l'heure totalement infructueux, principalement à cause de la formation d'une croûte de sel encore plus épaisse et surtout non déchirée, empêchant ainsi toute observation satisfaisante.

#### **III.3.4. Ablation effectuée dans une eau distillée pure et frémissante**

Le fait que l'analyse chimique soit quelque peu « perturbée » par l'addition de NaCl nous a conduits à revenir à l'utilisation simplifiée de l'eau distillée pure comme solvant, avec une modification par rapport à la partie III.3.1). Ainsi, nous avons eu l'idée de travailler non plus dans une solution tempérée, mais plutôt de partir d'une solution d'eau chaude, venant juste de frémir : cette solution est nommée solution (4). Nous espérons ainsi découvrir si la chaleur apportée par le milieu jouera ou non un rôle quelconque sur la cristallisation des nanoparticules.

L'analyse de cet échantillon a permis de mettre en évidence deux types de zones :

- une première zone (zone I), presque identique en terme d'imagerie à ce que nous avons pu visualiser jusque-là (à savoir un mélange de nanoparticules amorphes et cristallisées), et où le cliché de diffraction électronique est également similaire (voir distances inter-réticulaires relevées). Les particules semblent toutefois plus grosses, de façon moyenne. Tout ceci est présenté en **Figure 112**.

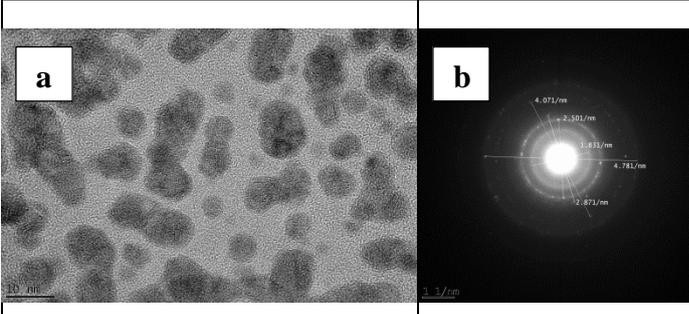
	D mesurés (nm <sup>-1</sup> )	Distances inter-réticulaires (Å)	Commentaires
	1,831	2,86 – 2,87	1 <sup>er</sup> anneau (plus) diffus
	2,501	2,10	2 <sup>eme</sup> anneau (moins) diffus + Tâches
	2,871	1,83	Tâches
	4,071	1,29	Tâches
	4,781	1,11	Tâches

Figure 112 : Zone I - Observation des nanoparticules synthétisées en solution (4) (dilution d'un facteur 10). (a) Image obtenue pour grandissement x300 000. (b) Cliché de diffraction électronique - Liste des diamètres D des cercles mesurés - Distances inter-réticulaires  $d$  déduites – Commentaires.

• une deuxième zone (zone II) d'aspect différent, avec des nanoparticules généralement plus grosses (souvent de tailles supérieures ou égales à 10 nm) et pour beaucoup cristallisées. Le cliché de diffraction électronique est également différent, avec de nouvelles distances inter-réticulaires relevées et des anneaux diffus moins prononcés. Tout ceci est résumé en **Figure 113**.

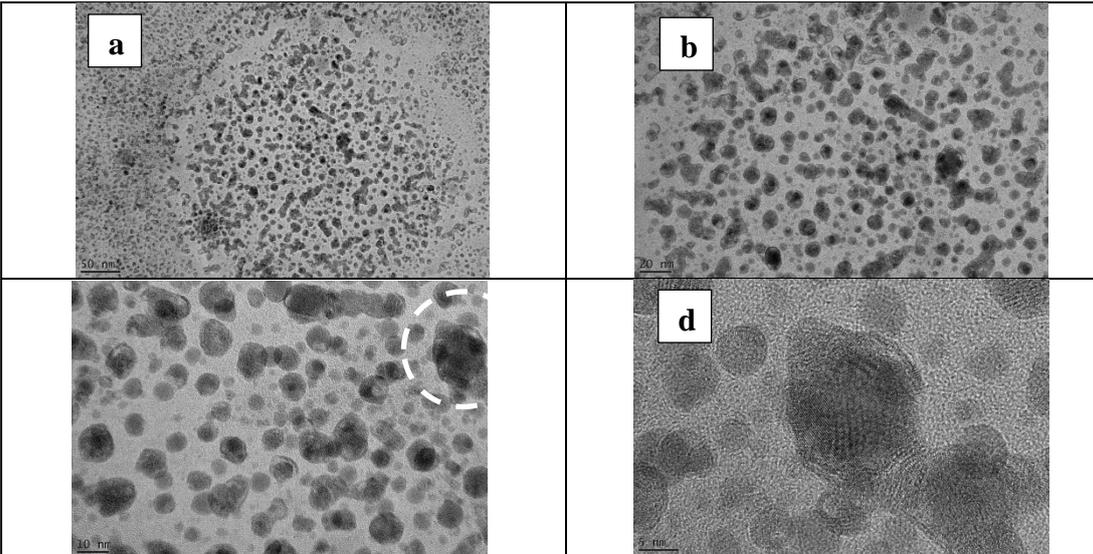
	D mesurés (nm <sup>-1</sup> )	Distances inter-réticulaires (Å)	Commentaires
	1,411	3,72	Tâches de diffraction
	2,031	2,58	Tâches de diffraction
	2,461	2,13	Anneau diffus + quelques tâches de diffraction
	2,841	1,85	Quelques tâches de diffraction

Figure 113 : Zone II : Observation des nanoparticules synthétisées en solution (4) (dilution d'un facteur 10). De (a) à (d) : images obtenues pour des grandissements de x50 000, x100 000, x200 000 et x500 000, respectivement. (c) Le cercle en traits pointillés repère le cristal imagé en (d). (e) Cliché de diffraction électronique en sélection d'aire représentatif de la zone - Liste des diamètres D des cercles mesurés - Distances inter-réticulaires  $d$  déduites – Commentaires.

Ainsi, par rapport à ce qui a été observé précédemment, de nouvelles tâches de diffraction correspondant à des distances inter-réticulaires  $d$  de 3,72 et 2,58 Å sont constatées sur le cliché de diffraction électronique (**Figure 113e** également représentée en **Annexe 3**). D'après le **Tableau 11** en page 173, après avoir passé en revue les différentes distances inter-réticulaires théoriques pour les différents oxydes envisageables dans ce système chimique, il est possible de conclure que seule la phase NBT permettrait d'expliquer la présence de toutes les tâches de diffraction. D'autres phases oxydes (pour les réflexions les plus intenses) qui ne sont pas observées.

Pour les quatre premières réflexions (hkl) de NBT, le **Tableau 12** montre effectivement le relativement bon accord existant entre les distances inter-réticulaires théoriques et expérimentales. L'analyse des valeurs des distances inter-réticulaires conduit à une maille considérée comme cubique, et présentant un paramètre  $a = 3,72$  Å contraint. Là encore, pour les mêmes raisons que celles évoquées plus haut, le fait que le paramètre de maille soit contraint est tout à fait acceptable, étant donné qu'il s'agit là de nanoparticules de tailles aux alentours de 10 nm [230,231]. En outre, il est également fort probable qu'associée à cette contrainte, la stœchiométrie ne soit pas parfaitement respectée au sein de ces nanocristaux.

NBT			
$d_{\text{théo}}$ (Å)	$l_{\text{théo}}$	(hkl)	$d_{\text{exp}}/d_{\text{théo}}$
3,89000	108	1. 0. 0	0,9563
2,75065	999 (/1000)	1. 1. 0	0,9380
2,24589	220	1. 1. 1	0,9484
1,945	338	2. 0. 0	0,9512

**Tableau 12** : Liste des distances inter-réticulaires théoriques pour quatre réflexions (hkl) de NBT – Comparaison aux distances inter-réticulaires expérimentales constatées sur le cliché de diffraction représenté en **Figure 113**.

### III.3.5. Inhomogénéité de l'échantillon

Les deux types de clichés de diffraction électronique mis en évidence soulignent le fait que l'échantillon soit inhomogène. En fait, il s'agit davantage d'une inhomogénéité structurale, avec deux phases cristallisées différentes en présence, ainsi que certaines nanoparticules qui demeurent toujours amorphes. L'inhomogénéité de nature chimique doit être en revanche plus restreinte (même si elle existe bien évidemment), dans le sens où les phases cristallisées rencontrées sont NBT et NaBiTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Cf. même composition chimique).

L'inhomogénéité structurale des nanoparticules pourrait finalement très bien être inhérente aux conditions expérimentales employées. D'après nos observations, nous serions effectivement tentés de croire que la température de l'eau semble être aussi (avec la force ionique de la solution) un paramètre crucial quant à une éventuelle cristallisation des nanoparticules. Or, au départ des 15 mn de manipulation, la température doit être probablement voisine des 80°C (eau frémissante). A la fin des 15 mn, l'eau avait déjà refroidi et sa température ne devait guère dépasser les 30°C (volume d'eau relativement limité et donc refroidissement malheureusement assez rapide au contact de l'air). La partie III.3.1) nous a montré que lorsque le procédé d'ablation sous liquide était conduit dans l'eau tempérée, les nanoparticules élaborées étaient amorphes. Ainsi, les disparités structurales constatées pourraient simplement venir du paramètre « température » qui a donc varié tout au long de l'expérience.

Dans le futur, afin de confirmer l'hypothèse d'un effet de la température sur l'état (cristallin ou amorphe) des nanoparticules, nous envisageons donc de réaliser les trois expériences suivantes :

- travailler avec une eau distillée sortant du frigo (température de l'ordre de 5°C)
- travailler de nouveau avec une eau distillée tempérée (température de l'ordre de 20-25°C)
- travailler avec une eau distillée toute juste bouillie (température de 100°C au départ), en préchauffant le support métallique qui sert à mettre en rotation la cible. Ainsi, nous espérons que la température de l'eau descendra suffisamment lentement pour rendre le plus clairement compte de l'effet d'une augmentation nette de la température.

#### **IV. Conclusion du chapitre IV**

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre était d'obtenir des nanoparticules de NBT par des méthodes de synthèse aux performances confirmées ou novatrices, aussi bien chimiques que physique. Plusieurs méthodologies de synthèse par voies chimiques ont été testées : un procédé sol-gel, une synthèse hydro- ou solvothermale et une synthèse basée sur l'hydrolyse contrôlée des précurseurs métalliques à l'interface entre deux phases non-miscibles. Concernant la voie physique, des nanoparticules ont été élaborées par ablation laser en milieu liquide.

Les poudres obtenues par un procédé sol-gel se présentent sous forme de grains de taille micrométrique composés de cristallites de 50 nm. La structure pérovskite est obtenue après calcination à 650°C. Cette étape de calcination est responsable de la taille importante et de la large distribution en taille des agrégats formés. En effet, sans étape de calcination (juste séchage à 200°C), les cristallites obtenus sont alors nanométriques mais possèdent une structure pyrochlore.

La voie hydrothermale conventionnelle permet d'obtenir une poudre composée de grains sphériques d'environ 500 nm eux-mêmes composés de cristallites de formes cubiques. Des petits nodules cristallisés d'une dizaine de nm sont observés à la surface de ces cristallites : il s'agit là d'une phase riche en Bi (oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , etc ?). Différents paramètres de cette synthèse dite conventionnelle ont été modifiés. La concentration en soude optimale s'avère être de 12 mol.L<sup>-1</sup>. L'utilisation d'un chauffage micro-ondes permet de diminuer les temps de traitement thermique et modifie drastiquement la morphologie des grains de NBT dans le cas d'un traitement d'une heure. En revanche, le caractère agrégé des particules primaires n'est pas influencé. L'utilisation d'un mélange de co-solvants (eau + éthanol) modifie également la morphologie des grains dont certains ont subi une croissance exacerbée sous la forme de cubes de plusieurs micromètres lorsque la fraction volumique d'éthanol est augmentée.

La voie solvothermale ne nous a pas permis d'obtenir une poudre pure de NBT possédant une structure de type pérovskite en raison d'une trop grande sensibilité des précurseurs de bismuth testés et prompts à se réduire en bismuth métallique. Il est cependant possible de limiter cette réduction par l'emploi d'acétophénone comme solvant conjugué au nitrate de bismuth et d'un milieu modérément enrichi en hydroxyde de sodium. Nous avons alors obtenu un mélange essentiellement biphasé composé de la phase pérovskite NBT et d'une phase riche en bismuth et en titane, affiliée à une phase d'Aurivillius.

Les résultats préliminaires obtenus dans le cadre de la synthèse solvothermale hybride basée sur un système liquide biphasé ont montré qu'il était possible de synthétiser des particules correspondant à la phase pérovskite NBT, particules semblant présenter un caractère isolé et dispersé. Un phénomène de réduction du précurseur de bismuth en bismuth métallique a toutefois été mis en évidence. L'utilisation de températures modérées inférieures à 200°C et d'une forte alcalinité de la phase aqueuse limitent néanmoins ce phénomène.

Enfin, dans le cas de l'ablation laser en milieu liquide, plusieurs paramètres impactant sur les nanoparticules formées sont constatés, tels que la concentration en espèces ioniques dissoutes et la température de l'eau utilisée. En effet, des nanoparticules amorphes ont été obtenues dans de l'eau froide, tandis qu'un mélange de nanoparticules cristallisées et amorphes a été observé dans une solution de chlorure de sodium concentrée à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Les particules cristallisées ont été identifiées comme étant NaBiTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. En augmentant la concentration de la solution de chlorure de sodium à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, la fraction de particules cristallisée augmente, laissant augurer d'un potentiel effet de seuil de la teneur en espèces ioniques dissoutes (ici Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>) agissant sur la cristallisation. Enfin, le fait d'utiliser de l'eau frémissante comme solvant semble permettre l'obtention majoritaire de nanoparticules cristallisées, avec toutefois des nanoparticules amorphes toujours observables. Une partie des nanoparticules cristallisées peut être identifiée comme étant toujours NaBiTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, tandis que l'autre partie correspond bien à la phase NBT recherchée. Nous rappelons qu'il s'agit là d'essais préliminaires et que la répétabilité des expériences devra impérativement être vérifiée. Les résultats obtenus sont néanmoins extrêmement prometteurs et encourageants.

***Chapitre V - Réalisation  
d'objets de tailles  
nanométriques isolés et  
supportés sur substrats  
monocristallins par voies  
chimique et physique ;  
caractérisations structurales  
et propriétés électriques***



*Ce chapitre décrit l'étude de la croissance de nano-objets supportés et isolés sur des substrats monocristallins de saphir-c vicinaux, de saphir-c plan et de SrTiO<sub>3</sub> orientés (001) et (011). Avoir un support pour ces objets s'avèrera nécessaire pour les mesures électriques, à condition que ce dernier soit un support conducteur, celui-ci faisant alors office d'électrode inférieure. De plus, avoir des objets isolés permet de s'affranchir des influences électrostatiques des objets voisins lors des caractérisations électriques et piézoélectriques. Ces objets ont été réalisés par voie chimique (dépôt chimique en phase liquide) et par voie physique (dépôt par ablation laser pulsée). Afin d'étudier la possibilité d'organiser les nano-objets, des substrats vicinaux de saphir-c ont été utilisés. Dans un premier temps seront présentés les nano-objets réalisés par les deux voies sur des substrats nus, puis ceux réalisés sur substrats préalablement recouverts d'une électrode inférieure de platine. Finalement, seules les propriétés électriques locales des nano-objets de NBT élaborés par PLD ont pour l'heure été mesurées.*

## **I. Nature des différents substrats utilisés**

La croissance des nano-objets a été effectuée sur des substrats de différentes natures. On recense les substrats suivants : le saphir-c ( $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), le saphir-c vicinal avec un angle de désorientation de  $5^\circ$  le long de la direction [011] ( $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  miscut), schématisé sur la **Figure 114** et le titanate de strontium (001) et (011). L'obtention de nano-objets supportés sur ces divers substrats, contrairement à la « simple » obtention de nano-objets sous forme pulvérulente, constituera la première étape vers la mesure ultérieure des propriétés électriques (notamment piézoélectriques) de ces objets. L'utilisation de substrats vicinaux permet, quant à elle, dans certains cas, d'organiser ces nano-objets grâce à la présence de marches atomiques à la surface du substrat.

### **I.1. Substrats vicinaux $c\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Une surface dite vicinale est obtenue en désorientant d'un angle  $\theta$  un plan cristallographique (hkl) (par exemple (001)). Cette dénomination est généralement utilisée tant que l'angle de désorientation, également appelé miscut, reste inférieur à  $10^\circ$ . Une surface vicinale idéale est constituée de terrasses d'orientation (hkl), de largeur L, bordées par des marches atomiques équidistantes, de hauteur h, la direction  $\Delta$  des arêtes étant l'axe de désorientation (**Figure 114**).

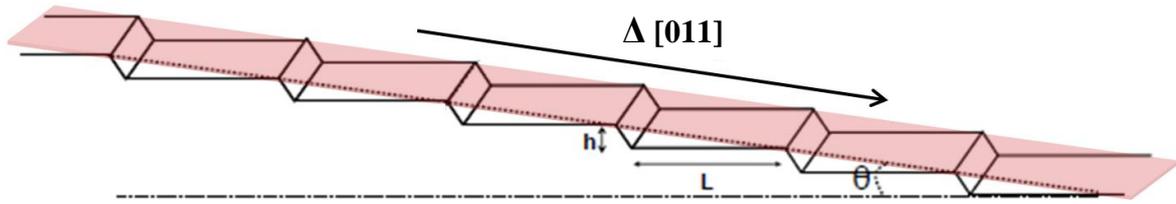


Figure 114 : Schéma d'une surface vicinale parfaite le long de la direction  $\Delta$  [011],  $h$  hauteur de la marche,  $L$  largeur de la terrasse,  $\theta$  angle de désorientation de la surface.

L'étude de ces surfaces a été sujette à plusieurs publications puisqu'elles peuvent servir de substrats appropriés pour la croissance de différentes nanostructures telles que des nanofils [232] ou bien des îlots alignés le long des marches [233]. Des marches plus prononcées peuvent être obtenues par traitement thermique à relativement basse température ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) à condition d'avoir une valeur initiale d'angle de miscut suffisamment importante (supérieure à  $3^\circ$ ) [234]. Les marches du substrat se rassemblent alors par paquets, par diffusion de surface (step-bunching) [235].

## I.2. Traitement thermique des substrats vicinaux $c\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les substrats  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  miscut ont donc préalablement subi un traitement thermique à  $1350^\circ\text{C}$  durant 24h sous air afin de rassembler les marches. Ce regroupement de marches donne lieu à une structure périodique. Initialement, le saphir- $c$  vicinal présente des marches élémentaires et uniformes de hauteur  $c/6$  ( $\sim 0,22$  nm) [236]. Après traitement thermique, on observe des marches moins uniformes possédant une hauteur d'environ 8 nm (**Figure 115**).

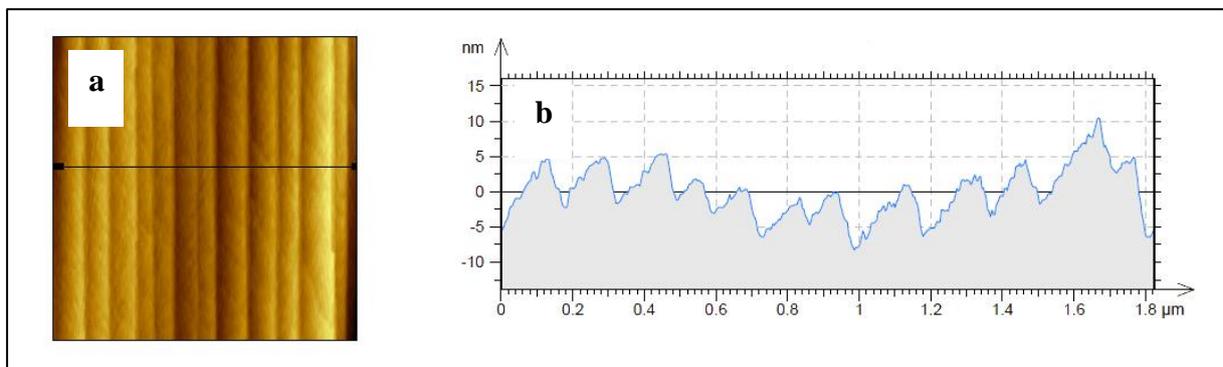


Figure 115 : Observation par AFM de : (a) La surface d'un substrat de saphir- $c$  vicinal (angle de miscut  $5^\circ$ ) après traitement thermique sous air à  $1350^\circ\text{C}$  durant 24h. (b) Profil correspondant.

## **II. Nano-objets de NBT réalisés sur substrats nus**

Cette partie traite de l'élaboration de nano-objets de NBT par voie physique et par voie chimique sur des substrats nus de saphir-*c* vicinaux traités thermiquement ainsi que l'impact de deux voies sur les caractéristiques structurales et microstructurales des objets.

### **II.1. Voie physique**

Des nanos-objets de NBT ont été déposés par ablation laser pulsée sur des substrats de saphir-*c* traités thermiquement. La stratégie adoptée pour obtenir des nano-objets isolés a été de diminuer la quantité de matière déposée. Pour ce faire, le nombre de pulses laser a été diminué progressivement. Une cible de NBT identique à celle utilisée pour la réalisation des films minces (Chapitre III) a été employée pour la réalisation des îlots. Les conditions de dépôts sont identiques à celles employées lors de la réalisation de films minces dans le chapitre III, mis à part pour le nombre de pulses, et sont rappelées dans le **Tableau 13**. Quatre échantillons différents ont été réalisés pour 50, 100, 200 et 500 pulses laser (**Figure 116**).

Température du substrat	Pression d'oxygène dans l'enceinte	Distance cible-substrat	Fréquence du laser	Fluence du laser
600°C	$2.10^{-1}$ mbar	50 mm	5 Hz	$4 \text{ J.cm}^{-2}$

**Tableau 13 : Conditions retenues dans le but de former des nano-îlots par ablation laser pulsée.**

Les échantillons obtenus avec un nombre de pulses égal à 50 ou à 100 sont constituées de grains auto-organisés à la surface du substrat. En effet, il s'avère que la majorité des îlots s'aligne le long des marches. Ces nano-objets présentent une dispersion en taille importante, contrairement à ceux obtenus par voie chimique. En effet, ils peuvent être répertoriés en trois catégories de tailles : petite, moyenne et grande (**Tableau 14**).

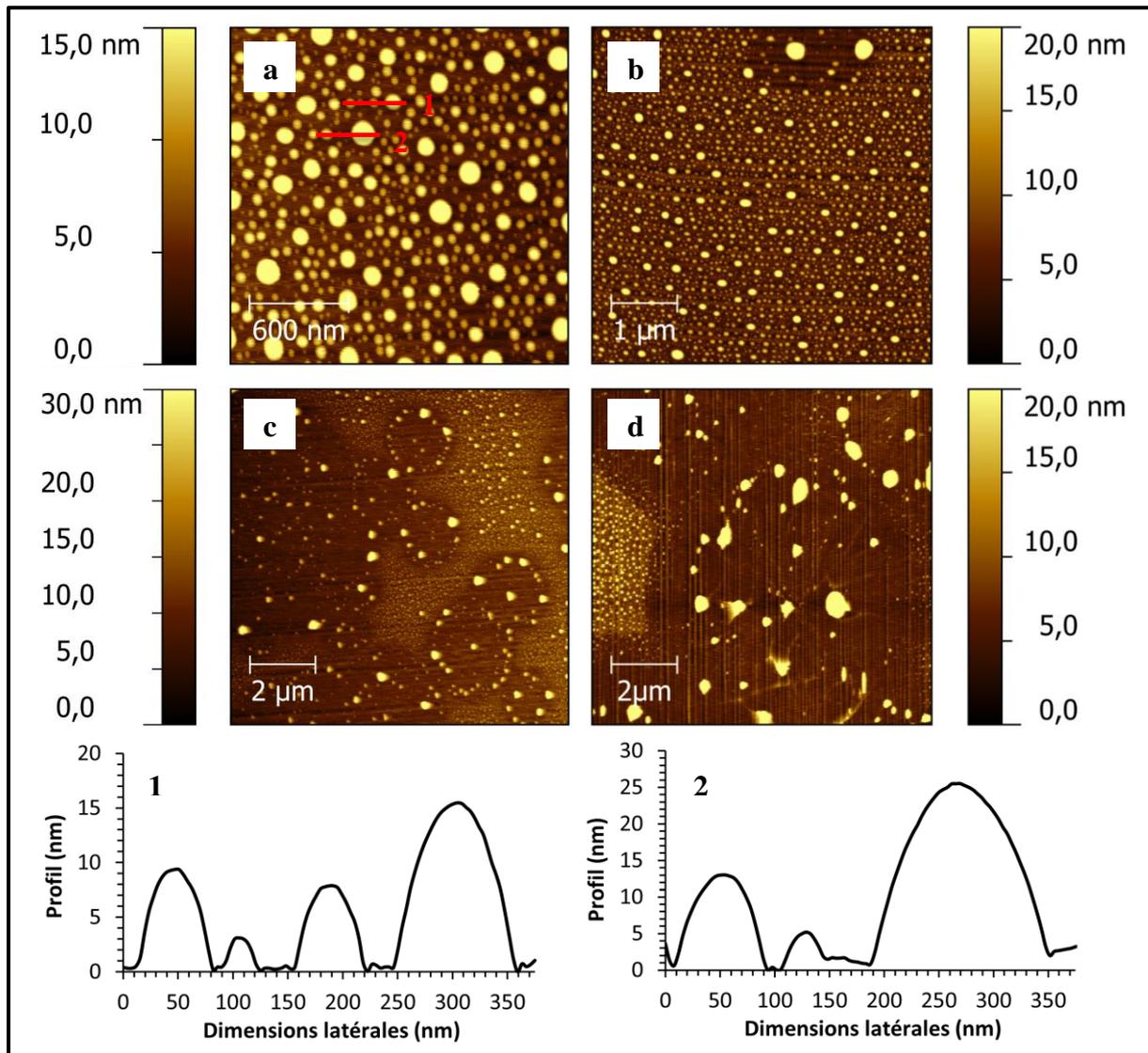


Figure 116 : Images AFM des dépôts de NBT sur  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  miscut traités à  $1350^\circ\text{C}$  durant 24 h pour des nombres différents de pulses laser : (a) 50, (b) 100, (c) 200 et (d) 500 pulses. Les profils sont extraits de l'image (a).

Populations	Grande	Moyenne	Petite
Dimensions latérales	Jusqu'à 150 nm	Entre 50 et 100 nm	Inférieur à 50 nm
Hauteurs	Environ 20 nm	Entre 10 et 15 nm	Environ 5 nm

Tableau 14 : Répartition des tailles des nano-objets pour les échantillons réalisés pour 50 et 100 pulses laser.

De plus, on observe un phénomène de coalescence des grains de NBT à la surface du substrat avec l'augmentation du nombre de pulses. A 200 pulses et plus, un grossissement important des grains est clairement visible avec une dénudation du substrat se produisant en forme d'anneau. Par ailleurs, en observant attentivement la **Figure 116b**, on remarque cette

dénudation qui apparaît dès 100 pulses. Ainsi, les échantillons élaborés pour 200 pulses laser et davantage se caractérisent par un mélange de zones dénudées et de zones recouvertes de grains coalescés.

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (**Figure 117**). L'analyse des échantillons élaborés pour 200 et 500 pulses indique la présence de la phase NBT, sans phases secondaires. Pour une quantité de matière plus faible, aucun pic de Bragg n'est détecté dans nos conditions expérimentales de mesure. Nous supposons néanmoins que la phase de NBT formée à 50 et 100 pulses demeure la même que celle formée à 200 et 500 pulses.

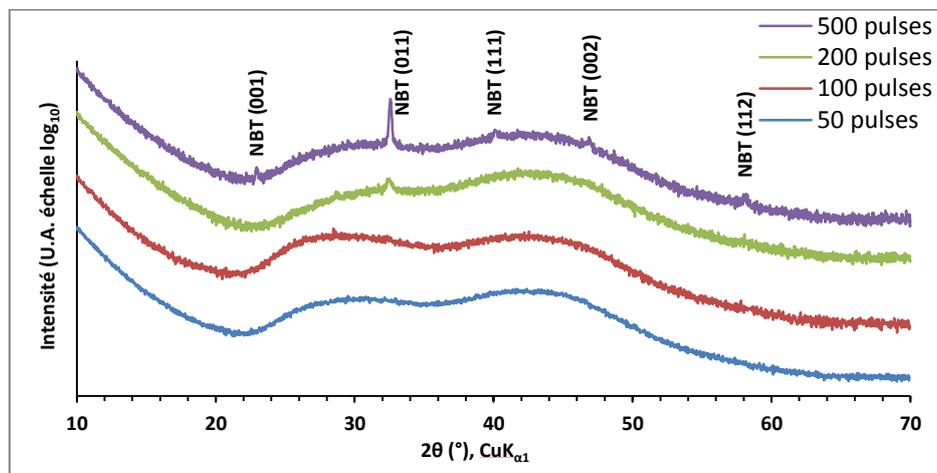
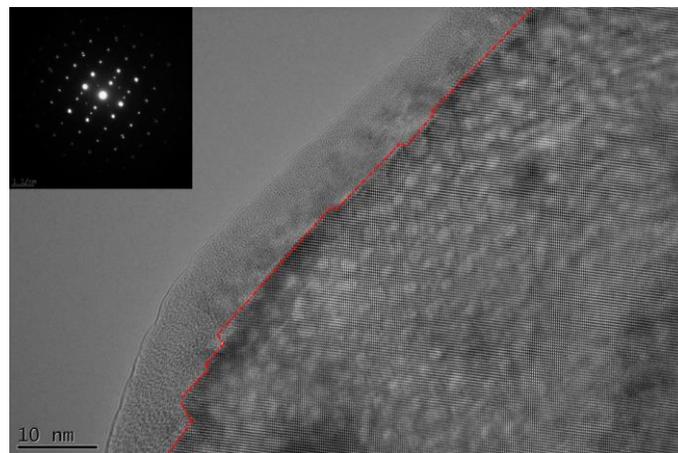


Figure 117 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  collectés sur les échantillons élaborés par 50, 100, 200 et 500 pulses laser. Pour plus de clarté, les diagrammes ont été décalés en intensité.

Cependant, un tel diagramme de diffraction ne permet malheureusement pas de déterminer la structure cristalline des échantillons. En se basant sur ces données, il est donc impossible de savoir si nous sommes face à la structure monoclinique [37,38] possédant des propriétés piézoélectriques ou bien face à une variété polymorphique de plus haute symétrie (tétragonale, qui est paraélectrique, ou cubique [237,238], [34]) ne possédant pas de propriétés piézoélectriques.

Bien entendu, la phase escomptée à température ambiante demeure la variété monoclinique. Néanmoins, la stabilisation d'une variété de plus haute symétrie, normalement rencontrée à plus haute température ne peut malheureusement pas être exclue. En effet, des stabilisations de phases métastables sous forme de couches minces réalisées par ablation laser pulsée ont déjà été observées dans la littérature [239,240].

Afin d'accéder à des informations structurales, des observations par microscopie électronique en transmission (TEM) ont aussi été effectuées sur les échantillons élaborés pour un nombre de pulses laser égal à 50 (**Figure 118**) et 100. Pour être observé au TEM, l'échantillon est découpé en lamelles à l'aide d'une scie à fil, et de l'eau est utilisée comme lubrifiant. Deux des lamelles ainsi obtenues sont ensuite collées l'une contre l'autre pour former un sandwich au milieu duquel sont censés se trouver les objets de NBT. Ce sandwich est introduit dans un tube en cuivre. Les interstices sont comblés avec de la colle. Enfin, le tube est découpé pour former des rondelles qui seront amincies d'abord mécaniquement à l'aide d'une cuvetteuse et de pâte diamantée puis par bombardement ionique d'argon.



**Figure 118 : Observation en section transverse de l'échantillon réalisé pour 50 pulses laser. On note la présence d'une gangue amorphe continue à la surface du substrat et l'absence de nano-objets de NBT.**

Sur la **Figure 118**, on observe le substrat de saphir-*c* vicinal. Les marches, soulignées en rouge sur la figure, ne sont pas très nettes, il se peut qu'elles aient été en parties détruite durant la préparation de l'échantillon. De plus, il n'y a plus aucune trace des nano-objets de NBT en surface. La préparation complexe, longue et agressive de l'échantillon pour l'observation détruit probablement les objets de NBT. Cette figure met également en évidence la formation d'une gangue amorphe et continue à la surface du substrat. Celle-ci pourrait résulter de la formation d'oxyhydroxyde  $\text{AlOOH}$  ou d'hydroxyde  $\text{Al}(\text{OH})_3$  due à la découpe dans l'eau. Des réactions entre l'eau et l'alumine menant à la formation d'hydroxyde ont, en effet déjà été mises en évidence [241]. Nous en concluons donc que notre mode de préparation est inadapté à nos échantillons, ceux-ci étant trop fragiles pour résister aux multiples coupes et étapes d'amincissement qui sont nécessaires pour leur observation au TEM. Nous précisons que nous avons également tenté de protéger les nano-objets en les encapsulant sous un dépôt de carbone réalisé par pulvérisation cathodique. Malheureusement, aucune amélioration n'a été constatée.

## II.2. Voie chimique

L'élaboration des nano-objets par voie sol-gel s'est faite à partir d'un sol précurseur de NBT réalisé dans les mêmes conditions que celles détaillées dans le chapitre IV, partie II.1.1.

### II.2.1. Calibration des conditions nécessaires à l'obtention de NBT par voie sol-gel

Des films continus de NBT ont préalablement été déposés afin d'optimiser la composition de la solution mère permettant d'obtenir la phase pérovskite de NBT. Cette étude avait pour but de calibrer les conditions de réalisation des nano-objets isolés. Une quantité de matière minimale est effectivement nécessaire de manière à permettre la détection claire des pics de Bragg caractéristiques de la phase NBT recherchée. Les films sont réalisés par spin coating à l'aide d'un spin-coater Laurell WS-400BZ-6NPP/LITE. Après dépôt du sol précurseur de NBT dilué à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , une première étape de séchage est réalisée à l'aide d'une plaque chauffante à une température d'environ  $360^\circ\text{C}$  durant 5 minutes. Le film est ensuite pyrolysé à  $700^\circ\text{C}$  durant 5 minutes sous air. Afin d'obtenir une épaisseur suffisante, 6 dépôts sont successivement réalisés. Enfin, l'échantillon subit un recuit global de  $700^\circ\text{C}$  à l'air libre durant 30 minutes afin de faire cristalliser le film de NBT. Nous obtenons de cette manière des films d'environ 350 nm d'épaisseur.

Les films ont été réalisés sur des substrats commerciaux de silicium platinés. Il s'est avéré qu'une solution de NBT stœchiométrique permettait d'obtenir la phase pérovskite pure de NBT (**Figure 119**). On observe également une texturation (001) du film de NBT sur le platine. Les conditions optimales de cristallisation de cette phase sont quant à elles présentées dans le **Tableau 15**.

Solution de NBT		Spin-coating		Séchage	
Composition	Concentration	Vitesse	Durée	Température	Durée
stoéchiométrique	$0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	3000 tours/min	30 secondes	$360^\circ\text{C}$	5 minutes
Pyrolyse		Recuit			
Température	Durée	Température	durée		
$700^\circ\text{C}$	5 minutes	$700^\circ\text{C}$	30 minutes		

Tableau 15 : Conditions d'obtention d'un film de NBT par voie sol-gel.

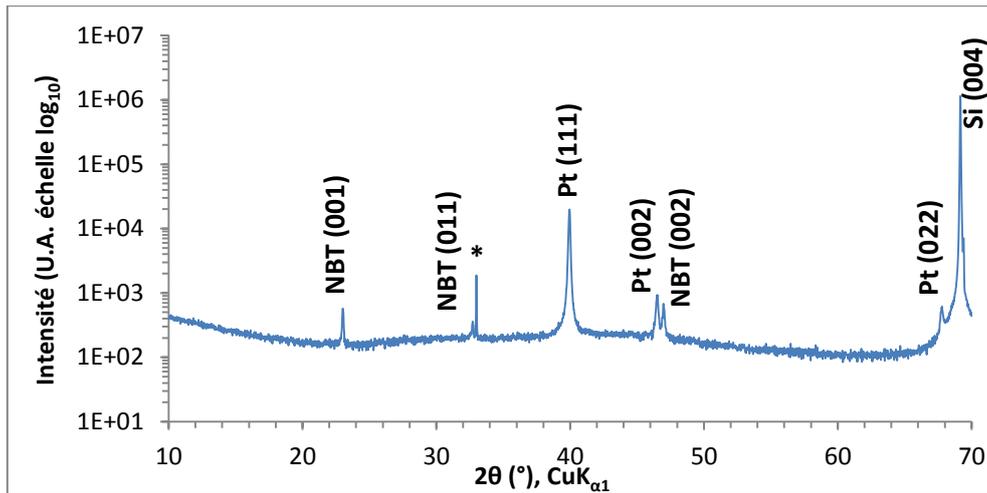


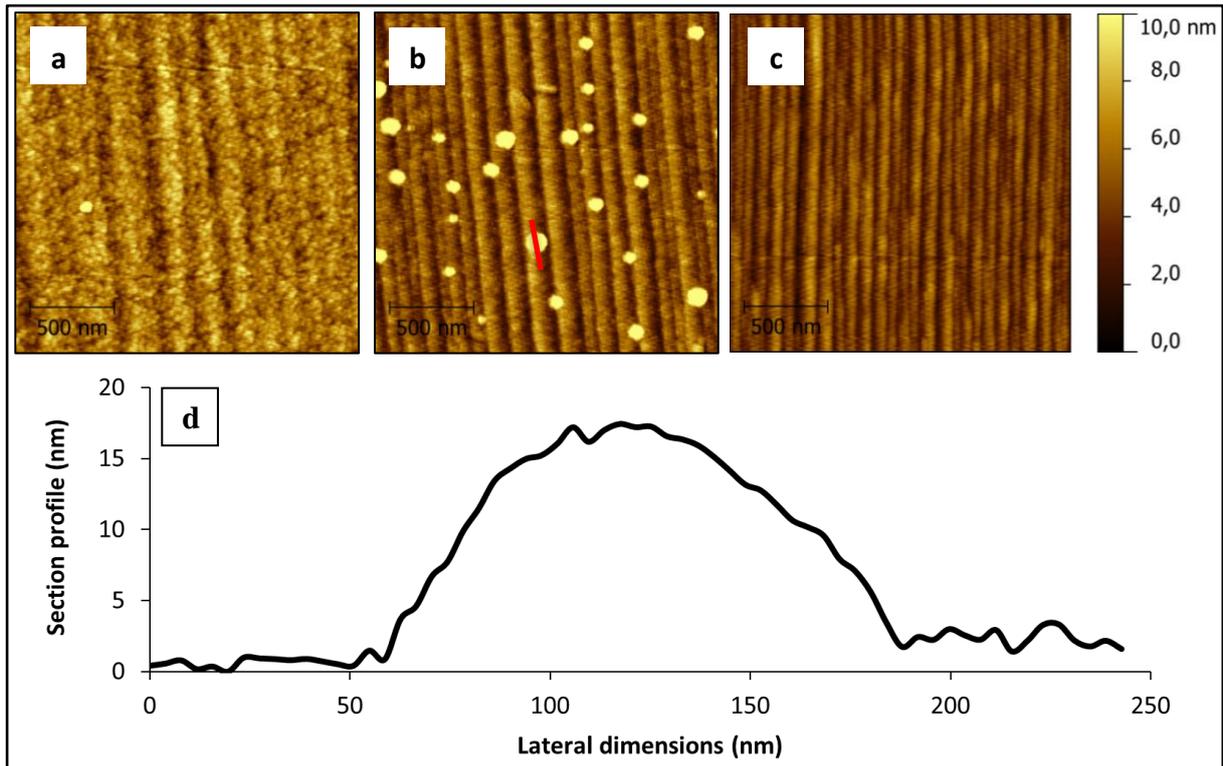
Figure 119 : Film de NBT de structure perovskite obtenu par dépôt chimique en solution. Le pic de Bragg indexé par \* correspond à une réflexion interdite (002) du silicium.

Ces conditions seront utilisées par la suite afin de réaliser les objets isolés décrits dans la partie suivante. Afin d'obtenir des objets de taille nanométrique isolés et non pas des films continus, la stratégie employée consiste, comme pour la voie physique, à diminuer la quantité de matière déposée en diluant le sol à différentes concentrations. Compte tenu de la très faible quantité de matière à cristalliser, l'étape de recuit global n'est pas effectuée, celle-ci n'étant alors plus nécessaire.

## II.2.2. Réalisation de nano-objets

L'objectif principal de cette étude est de déterminer pour quelle concentration du sol il est possible d'obtenir des îlots de NBT de taille nanométrique isolés. Les échantillons ont été réalisés par dépôt chimique en solution à l'aide d'un spin-coater. Le sol réalisé dans le chapitre IV - partie II.1.1, a été dilué dans du 2-éthyl-1-hexanol afin d'obtenir des sols de concentrations différentes ( $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les sols ainsi préparés sont déposés à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de  $0,2 \mu\text{m}$  sur un substrat de saphir-*c* vicinal de dimensions  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  possédant un angle de miscut de  $5^\circ$ . L'étape de centrifugation se déroule durant 30 secondes à 3000 tours/min. Le dépôt est ensuite séché sur une plaque chauffante à environ  $360^\circ\text{C}$  durant 5 minutes avant d'être pyrolysé à  $700^\circ\text{C}$  durant 5 minutes.

Les échantillons ainsi obtenus sont observés par microscopie à force atomique (**Figure 120**).



**Figure 120 :** Images AFM des échantillons réalisés par dépôt chimique en phase liquide de la solution SM13 diluée à (a) 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, (b) 0,05 mol.L<sup>-1</sup> et (c) 0,02 mol.L<sup>-1</sup>. L'échelle latérale est la même pour les trois clichés. Le profil (d) est extrait de l'image (b).

Tout d'abord, il apparaît clairement que la concentration du sol a un impact important sur la microstructure des échantillons réalisés. En effet, un film continu de NBT répliquant les marches du substrat et constitué de très petits grains d'environ 30 nm de diamètre est obtenu pour le dépôt de le sol dilué à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. En revanche, si la dilution devient trop importante (0,02 mol.L<sup>-1</sup>), la densité d'objets de NBT chute très fortement et rend l'observation de ces derniers très délicate. Le sol le plus favorable pour la formation d'îlots de NBT isolés s'avère donc être celui correspondant à une dilution intermédiaire (dilution à 0,05 mol.L<sup>-1</sup>). En effet, pour cette concentration, on obtient des îlots isolés de tailles régulières (faible dispersion), de formes apparemment sphériques et disposés aléatoirement à la surface du substrat, c'est-à-dire soit le long des terrasses ou bien sur le rebord même des marches. Ces objets possèdent des dimensions latérales comprises entre 150 et 250 nm et des hauteurs comprises entre 5 et 10 nm (**Figure 120d**).

### **III. Nano-objets de NBT réalisés sur substrats vicinaux de saphir-c platinés**

Cette partie traite du dépôt par voies physique et chimique de nano-objets de NBT sur des substrats monocristallins platinés. La couche de platine a été réalisée par pulvérisation cathodique continue et fait office d'électrode inférieure pour la réalisation ultérieure des mesures électriques et piézoélectriques.

#### **III.1. Réalisation des électrodes inférieures de platine**

##### **III.1.1. Problèmes liés à la croissance du platine sur substrats monocristallins**

###### **a. Problème du mélange de plusieurs orientations de croissance**

La réalisation des électrodes inférieures de platine a été effectuée par pulvérisation cathodique continue (Chapitre II, partie I.3) au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de l'Université de Rennes par S. Députier, M. Guilloux-Viry et S. Ollivier (UMR CNRS 6226 Équipe Chimie du Solide et Matériaux). La qualité des électrodes de platine influe fortement sur la qualité des couches de NBT. En effet, une électrode de platine de qualité structurale médiocre (mosaïcité élevée) peut mener à une compétition entre les trois orientations principales de croissance hors du plan ((001), (011) et (111)) de la maille cristalline de NBT [159] [89]. La mosaïcité de la couche de platine peut être due, entre autres, à la terminaison de certains substrats, (exemple :  $\text{SrTiO}_3$ ), aux conditions de dépôts du platine ou bien simplement à une mauvaise qualité, ou du moins, une qualité non répétable du substrat commercial.

En effet, X. Chen *et al.* ont indiqué que sur un substrat monocristallin de  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001), le platine déposé par pulvérisation continue peut croître de façon épitaxiale dans la direction [001] en utilisant une atmosphère composée de 90% d'argon et de 10% de dioxygène [242]. Cependant, cette même équipe a démontré que l'utilisation d'une atmosphère composée uniquement d'argon durant le dépôt mène à une compétition entre les orientations de croissance (001) et (111) du platine. D.H.A. Blank *et al.* ont, quant à eux, démontré l'importance de la terminaison chimique (plans de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{SrO}$ ) des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  orienté (001) sur la croissance et la qualité de films de  $\text{SrCuO}_2$  et de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  déposés par MBE (Molecular Beam Epitaxy) [243].

Lors d'une première étude, des électrodes de platine ont été déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats plans de saphir-*c* et de SrTiO<sub>3</sub> commerciaux. Deux dépôts ont été réalisés sur des substrats SrTiO<sub>3</sub> orientés (001) (échantillons a et b) et un sur saphir-*c* (échantillon c). Ces substrats plans ne sont pas préalablement traités thermiquement, contrairement aux substrats vicinaux de saphir-*c*. Les conditions de dépôts sont indiquées dans le **Tableau 16**. Les électrodes ainsi formées mesurent environ 250 nm d'épaisseur.

Substrats	SrTiO <sub>3</sub> (001)		Saphir- <i>c</i>
	(a)	(b)	(c)
Nom du dépôt de Pt	(a)	(b)	(c)
Débit argon (mm)	14	17	28
Pression argon (mbar)	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
Tension (kV)	-1,5	-1,5	-1,5
Courant (mA)	-1,95 → -2,10	-2,00 → -2,15	-1,95 → -2,15
Durée du dépôt (min)	21	21	21

**Tableau 16 : Conditions de dépôt de platine utilisées lors des essais préliminaires. Le débit d'argon est indiqué en mm, valeur lue sur le rotamètre.**

Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X (**Figure 121** et **Figure 123**). La **Figure 121** met en évidence le problème principal lié à la croissance du platine, à savoir le mauvais contrôle de l'orientation hors du plan déjà observé dans la littérature [242]. En effet, bien que déposé dans des conditions expérimentales similaires, les films (a) et (b) de platine présentent pourtant des orientations hors du plan différentes.

Le diagramme de diffraction du film (a) révèle la présence d'une majorité de cristallites orientées (001) avec une proportion non négligeable de cristallites orientées (111). La présence d'une symétrie d'ordre 4 observée sur le cliché ECP de ce film (**Figure 122**) indique tout d'abord que la couche de platine est épitaxiée. De plus, cette symétrie d'ordre 4 est en accord avec l'orientation de croissance majoritaire (001).

En revanche, le film de platine (b) présente, d'après le diagramme de diffraction (**Figure 121b**), une majorité de cristallites orientées (111). Une analyse plus attentive des données de diffraction indique que la proportion des cristallites orientées (001) n'est pour autant pas négligeable comme l'indique l'épaulement mis en évidence en insert de la **Figure 121**. Le cliché ECP associé à ce film est, quant à lui, typique d'un mélange de plusieurs orientations de croissance. En effet, ce que l'on observe n'est plus une simple figure de canalisation, mais une superposition de plusieurs figures.

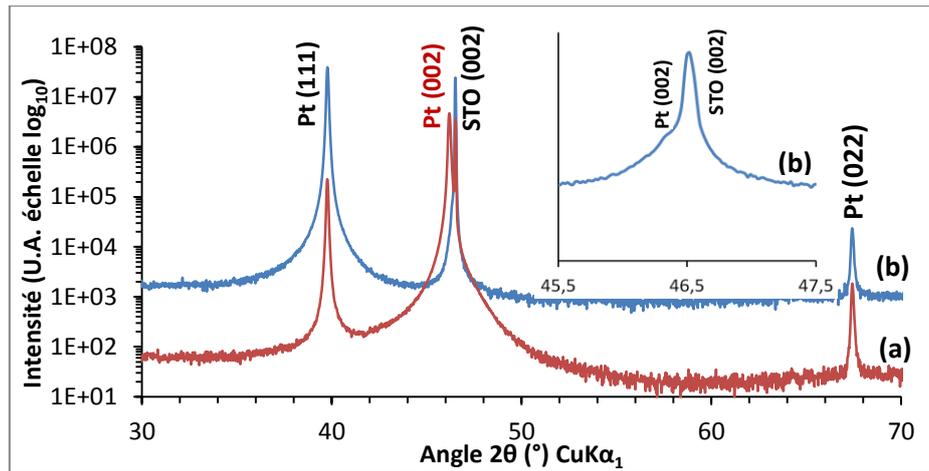


Figure 121 : Diagrammes  $\theta$ - $2\theta$  de diffraction des rayons X des dépôts de Pt (a) et (b) réalisés par pulvérisation cathodique continue dans des conditions quasi-identiques sur des substrats monocristallins de  $\text{SrTiO}_3$  orientés (001). Les diagrammes a et b sont décalés en intensité.

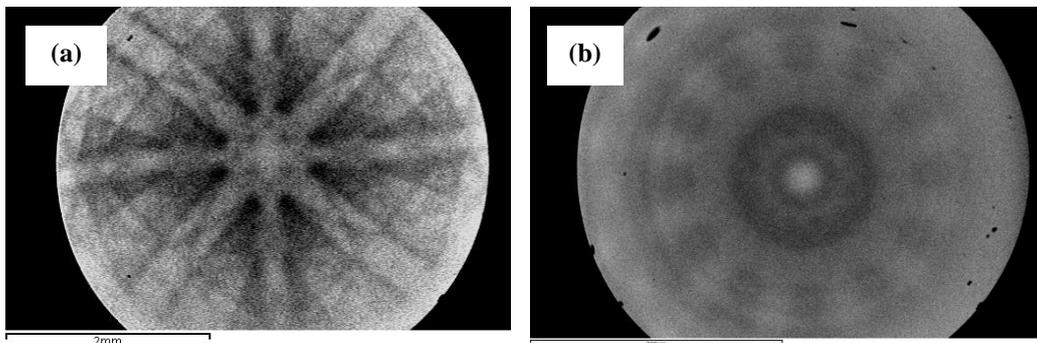


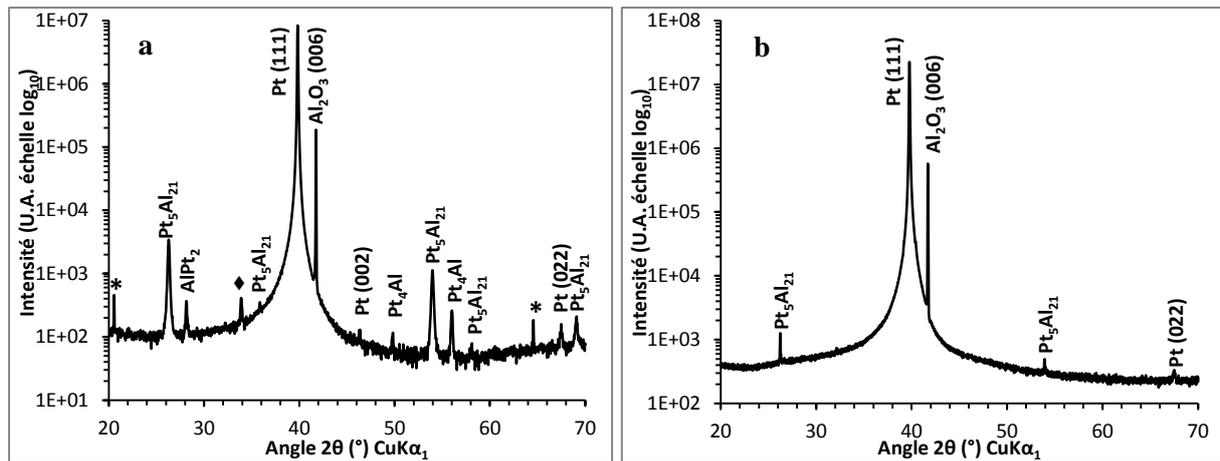
Figure 122 : Clichés ECP des dépôts de Pt réalisés par pulvérisation cathodique continue sur des substrats monocristallins de  $\text{SrTiO}_3$  orientés (001) : échantillons (a) et (b).

Ainsi, pour le même lot de substrats commerciaux et pour des conditions de dépôt quasi identiques, il est possible de rencontrer de tels problèmes de répétabilité de l'orientation de croissance hors du plan, très probablement reliés à l'absence de contrôle de la terminaison chimique des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  et à la qualité toute relative des substrats. Cette dernière varie d'un lot de substrats à l'autre, voire d'un substrat à l'autre pour un même lot de substrats. En outre, il est très important de noter que les mêmes problèmes de répétabilité de l'orientation de croissance hors du plan ont été rencontrés par M. Bousquet durant sa thèse [159]. Ces problèmes concernaient, non pas la croissance de platine sur  $\text{STO}(001)$ , mais la croissance sur substrats vicinaux de saphir-*c*. Ainsi, le problème du mélange d'orientations de la couche de Pt n'est pas spécifique à la croissance sur STO.

b. Problème de réactivité à l'interface substrat/Pt

Un autre problème, néanmoins « secondaire », concerne la réactivité entre l'électrode de Pt et le substrat saphir. La **Figure 123** en témoigne à travers la présence de nombreux pics de diffraction relatifs à plusieurs phases secondaires qui s'identifient comme pouvant appartenir aux phases de type  $Pt_5Al_{21}$ ,  $AlPt_2$ , et  $Pt_4Al$ . L'intensité relative de ces pics de diffraction demeure cependant extrêmement faible comparativement à celle de la réflexion (111) du platine. En outre, l'existence de ces phases secondaires pourrait, là encore, être reliée à la mauvaise qualité de certains substrats commerciaux. En effet, d'un lot de saphir à l'autre nous constatons que la proportion de phase secondaire dans le dépôt de platine varie fortement (en témoigne le rapport d'intensité entre le pic (111) du platine et le pic le plus intense de  $Pt_5Al_{21}$  situé à  $2\theta \sim 26^\circ$ ). Enfin, nous pensons que ces phases secondaires demeurent très probablement localisées à l'interface entre le platine et le substrat saphir-*c*.

**Remarque** : Les diagrammes de diffraction représentés à la **Figure 123** témoignent cette fois-ci d'une croissance de la couche de platine avec une orientation hors du plan (111) unique.



**Figure 123** : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des dépôts de Pt réalisés par pulvérisation cathodique continue dans des conditions identiques sur substrats monocristallins de saphir-*c* issus de deux lots commerciaux différents. Les symboles ♦ correspondent à une ou plusieurs phases secondaires non identifiées, les symboles \* aux réflexions interdites du saphir.

### III.1.2. Solutions mises en place pour atteindre une meilleure reproductibilité de la croissance des films de platine

Nous visons donc à limiter le caractère aléatoire de la croissance du platine et ainsi obtenir une bonne répétabilité des expériences menées. Par ailleurs, nous souhaitons employer des substrats vicinaux de saphir-*c* évoqués dans la partie **I.1** car ces derniers permettent, s'ils sont traités au préalable thermiquement et dans le cas de la croissance par ablation laser pulsée, d'auto-organiser une majorité de nano-îlots de NBT le long des marches (cf **partie II.1**). De plus, le traitement thermique permet d'obtenir une meilleure qualité de surface avec une mosaïcité plus faible [244].

Les paramètres expérimentaux de dépôt des films de platine par pulvérisation cathodique continue ont été fixés depuis déjà longtemps [88,91]. L'idée serait donc de conserver globalement ces conditions et de ne « modifier » qu'un seul paramètre. Il s'avère que la pression globale régnant dans l'enceinte peut être conservée identique tout en faisant varier le débit de gaz. En d'autres termes, il est possible, soit d'injecter un débit plus faible d'argon en entrée tout en pompant plus faiblement aussi en sortie, soit de procéder de façon opposée (c'est-à-dire : injecter un débit plus fort associé à un pompage plus fort). Ainsi, nous avons décidé que le seul paramètre que nous ferions varier serait le débit d'argon, que nous pouvons grossièrement contrôler grâce à un rotamètre. Il est à noter que l'un des paramètres influençant la microstructure ainsi que la qualité cristalline du matériau déposé est le débit de gaz ionisé dans l'enceinte sous vide [245].

Ainsi, afin de déterminer le débit préférentiel d'argon dans l'enceinte, deux dépôts ont été effectués sur des substrats vicinaux de saphir-*c* traités thermiquement de dimension 10x10 mm<sup>2</sup>. Les conditions expérimentales pour les deux dépôts sont restées identiques pour la pression résiduelle d'argon ( $10^{-1}$  mbar), la température de dépôt (365°C) ainsi que la tension de pulvérisation (-1,5 kV). Pour le premier dépôt, un faible débit d'argon a été appliqué dans l'enceinte (8 mm), tandis que pour le second dépôt, un débit plus important a été appliqué (28 mm). Il est à noter que les valeurs de ces débits sont spécifiées en mm car celles-ci sont indiquées par un rotamètre. Les deux échantillons ainsi obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X (**Figure 124**, **Figure 125**, **Figure 127**), par canalisation d'électrons (**Figure 126**) ainsi que par microscopie électronique à balayage et à force atomique (AFM) (**Figure 128**).

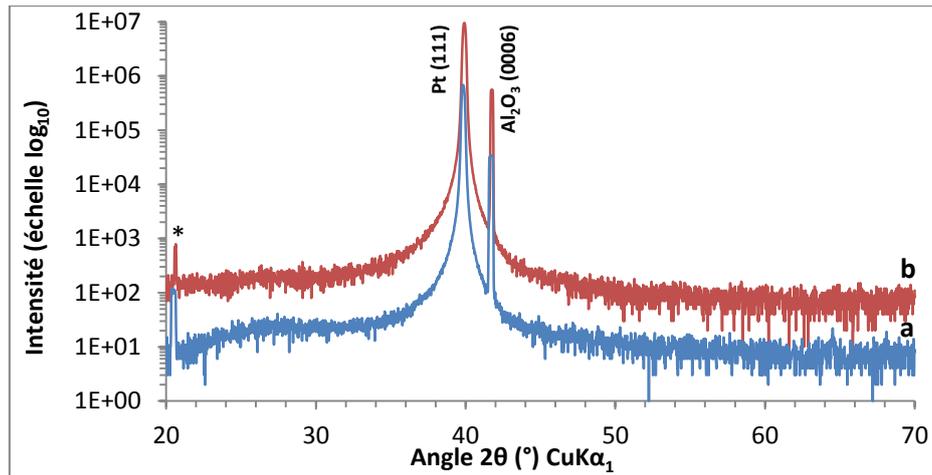


Figure 124 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des dépôts de platine réalisés sur des substrats de saphir-*c* vicinaux avec : (a) un débit élevé et (b) un débit faible. Les échantillons ont subi un décalage en  $\omega$  de manière à faire apparaître le signal du substrat. Le pic de Bragg indexé par \* correspond à une réflexion d'ordre  $\frac{1}{2}$  du pic (0006) du substrat. Les diagrammes a et b sont décalés en intensité.

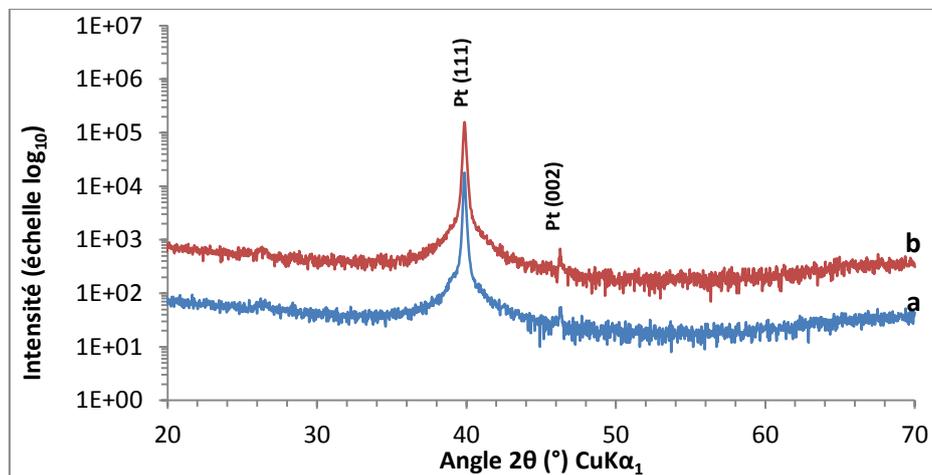


Figure 125 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des dépôts de platine réalisés sur des substrats de saphir-*c* vicinaux avec : (a) un débit élevé et (b) un débit faible. A noter l'absence de pic de Bragg caractéristique du substrat en raison de l'angle de miscal de  $5^\circ$ . Les diagrammes sont décalés en intensité.

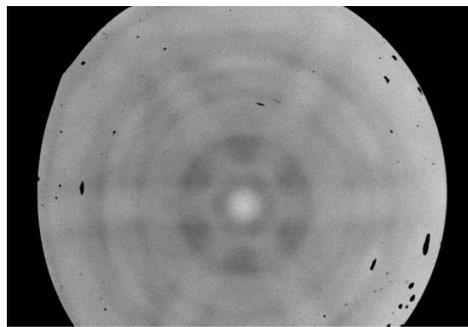


Figure 126 : Cliché ECP des dépôts de Pt effectués sur des substrats monocristallins de saphir-*c* vicinaux. Les deux conditions extrêmes de débit d'argon mènent au même cliché.

Les substrats de saphir-*c* utilisés étant vicinaux, il a fallu basculer les échantillons d'un angle proche de  $5^\circ$ , afin de placer le substrat en condition de diffraction (**Figure 124**). On

observe alors un pic de Bragg caractéristique du substrat ainsi que le pic de l'orientation (111) du platine pour les deux conditions de dépôts « extrêmes ». L'absence de pics de Bragg caractéristiques des orientations (001) ou (0kl) nous permet de conclure que l'orientation de croissance (111) du platine est ultra majoritaire. L'utilisation de substrats de saphir-*c* vicinaux recuits à haute température permet donc une bien meilleure maîtrise de la croissance du platine par pulvérisation continue.

La **Figure 125** a été obtenue en n'effectuant aucun décalage en  $\omega$ . Le signal du substrat disparaît alors mais celui du platine (111) persiste partiellement. En fait, le fait de détecter les cristallites de platine orienté (111) suppose que la mosaïcité de la couche de platine soit non négligeable. Cependant, le film de platine n'est pas polycristallin. Le signal de l'orientation (001) apparaît avec une faible intensité, confirmant, là encore, la très nette amélioration du contrôle de l'orientation de croissance hors du plan. Le cliché ECP (**Figure 126**) présente une figure de diffraction avec une symétrie d'ordre 3, caractéristique d'une croissance épitaxiale (111) du platine. On ne retrouve pas une figure caractéristique d'un mélange d'orientation comme cela pouvait être le cas auparavant (**Figure 122b**). L'aspect flou du cliché est expliqué par la rugosité des échantillons, par la mosaïcité des électrodes de platine, tandis que le décalage vers le bas du centre de la figure est dû à l'angle de miscut [246]. Des analyses par diffraction des rayons X en mode  $\phi$ -scan ont également été réalisées. Leur interprétation reste pour l'heure délicate. Il semblerait qu'au sein de l'épaisseur de l'électrode de Pt, il y ait en fait deux « types » de cristallites de Pt différents, qui présenteraient des orientations dans le plan différentes. En outre, ces deux familles de cristallites seraient probablement localisées à des profondeurs différentes. Néanmoins, les données obtenues indiquent la croissance épitaxiale du platine, confirmant ainsi les conclusions tirées des clichés ECP (**Figure 126**). Enfin, en combinant les **Figure 124** et **Figure 125**, nous pouvons constater qu'il n'existe plus aucune trace de phases secondaires. Le film de platine est donc constitué majoritairement de platine épitaxié, avec une orientation de croissance hors du plan (111) unique et présentant néanmoins une mosaïcité importante.

Le paramètre de maille du platine hors du plan du substrat a été calculé à partir des diagrammes de la **Figure 124** pour les deux échantillons. Les valeurs obtenues sont toutes deux égales à  $\sim 3,92 \text{ \AA}$ . Sachant que le paramètre de maille théorique du platine cubique est égal à  $3.9231 \text{ \AA}^{16}$ , nous pouvons en conclure, d'après notre résolution, que l'électrode de

---

<sup>16</sup> Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 31 (1953)

platine est complètement relaxée et que les conditions de débit différentes ne semblent pas avoir d'impact particulier sur les paramètres de maille des films déposés.

La mosaïcité des deux films a été évaluée par diffraction des rayons X en mode  $\omega$ -scan (Figure 127). La « rocking curve » obtenue pour le film réalisé avec un débit faible d'argon présente une largeur à mi-hauteur plus importante ( $0,88^\circ$ ) que celle obtenue avec un débit d'argon élevé ( $0,73^\circ$ ). La mosaïcité de la couche de platine est donc plus importante lorsque le débit d'argon lors du dépôt est faible : les valeurs ne sont effectivement pas négligeables.

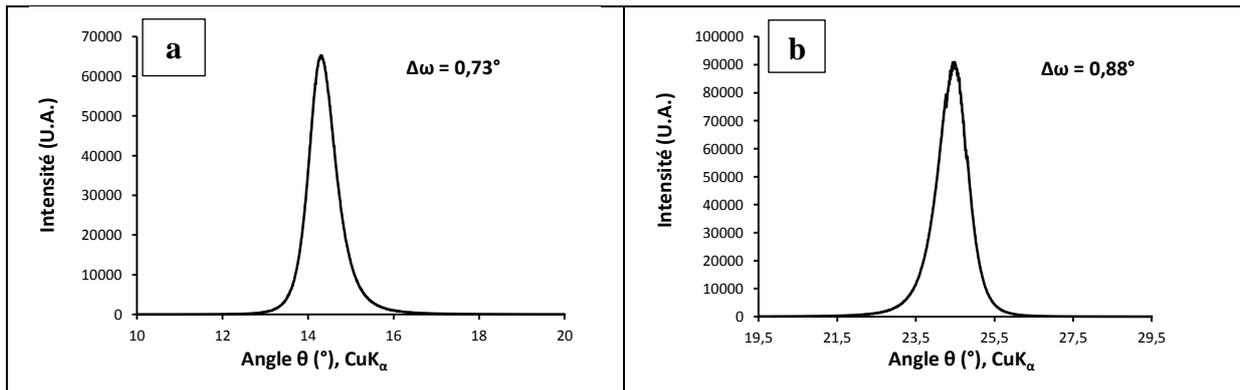


Figure 127 : Analyse par diffraction des rayons X en mode  $\omega$ -scan du platine (réflexion (111)) déposé sur substrats de saphir-c vicinaux avec : (a) un débit élevé et (b) un débit faible

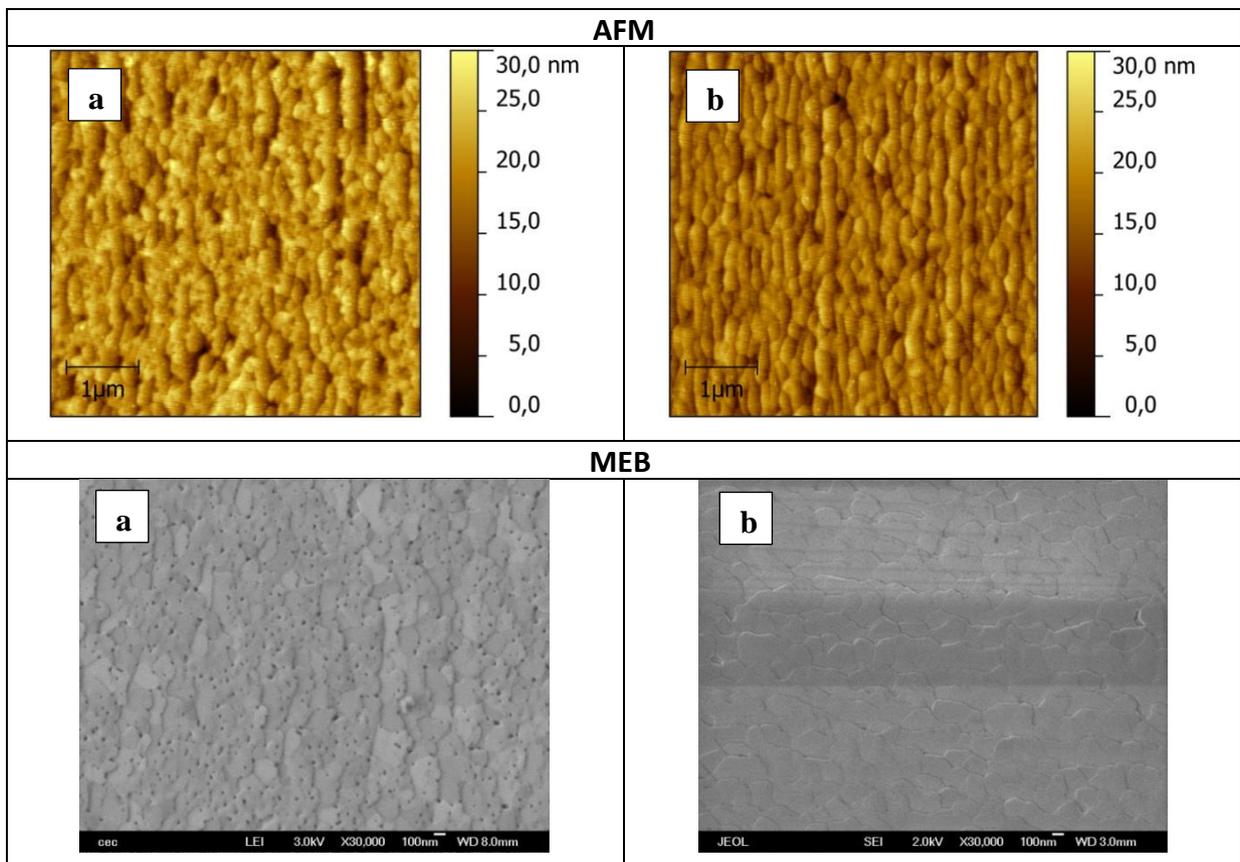


Figure 128 : Observation par AFM et MEB de la microstructure du platine déposé sur substrats de saphir-c vicinaux avec : (a) un débit élevé et (b) un débit faible.

D'un point de vue microstructural, les deux films présentent tout d'abord des grains préférentiellement orientés le long de « lignes » (**Figure 128**) (observation plus nette sur les images AFM). Ces « lignes » correspondent à ce qu'il reste de la structuration de la surface du substrat. Sur les clichés MEB réalisés à partir des électrons secondaires, il apparaît que le film de platine déposé avec un débit d'argon élevé (**Figure 128a**) présente une microstructure avec une légère porosité, alors que cette dernière est absente dans le cas du film déposé avec un faible débit d'argon (**Figure 128b**). De plus, on observe à l'AFM une microstructure plus régulière pour le film de platine déposé avec un faible débit d'argon. Les valeurs de rugosité RMS en témoignent : le film déposé avec un débit élevé d'argon présente une rugosité RMS supérieure à celui déposé avec un débit faible (3,6 nm contre 3,0 nm). L'utilisation d'un débit faible permet donc clairement d'obtenir des films d'une meilleure qualité microstructurale.

Pour la suite des travaux, nous avons privilégié la microstructure des films à la mosaïcité. Tous les films de platine servant d'électrodes inférieures pour les objets isolés et supportés seront donc déposés en utilisant un faible débit d'argon.

### III.1.3. Electrode de platine dite fine

Finalement, deux épaisseurs de platine différentes ont été testées : ~ 250 nm (platine dit épais) et ~ 40 nm (platine dit fin). Seule l'épaisseur du dépôt épais a été déterminée par MEB en observant la section transverse. L'épaisseur du dépôt fin est donc grossièrement estimée en divisant simplement par un facteur 6, issu du rapport des temps de dépôt (3 min 30s contre 21 min) et en considérant que le taux de dépôt est constant. Le film d'une épaisseur de 250 nm correspond au dépôt de Pt usuellement employé pour réaliser les hétérostructures de type NBT/Pt/substrat [88,91] (microstructure représentée en **Figure 128b**). En revanche, le dépôt de platine fin (épaisseur de 40 nm) est inhabituel et est employé spécifiquement afin d'observer s'il est possible de répliquer les marches originelles du substrat à travers l'électrode de platine dans le but d'auto-organiser les nano-objets de NBT sur cette dernière. Cependant, cette électrode étant très fine, le problème de la diffusion probable des éléments du substrat (exemple : aluminium) dans les nano-objets de NBT au travers de la couche de platine sera à considérer. En effet, il est à noter que des interdiffusions ont été mis en évidence par SIMS dans le cas d'hétérostructures NBT/Pt/MgO [159]. De telles interdiffusions pourraient alors, malheureusement, se révéler problématique pour les mesures électriques. Les conditions conduisant aux deux épaisseurs de platine sont résumées dans le tableau suivant (**Tableau 17**).

Substrats	Saphir- <i>c</i> miscut 5°	
	Épaisseur de l'électrode de platine déposée (nm)	~ 40 nm
Débit argon (mm)	7 mm	7 mm
Pression argon (mbar)	~10 <sup>-1</sup>	~10 <sup>-1</sup>
Tension (kV)	-1,5	-1,5
Durée du dépôt	3 min 30 sec	21 min

Tableau 17 : Conditions de dépôts des électrodes de platine qualifiées de fine et épaisse.

### III.2. Nano-objets de NBT réalisés par voie physique

Après réalisation des électrodes de platine, les îlots de NBT sont déposés sur les électrodes formant ainsi une hétérostructure schématisée sur la **Figure 129**.

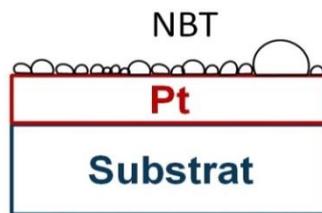


Figure 129 : Hétérostructure de type îlots de NBT/platine/saphir-*c* miscut.

La microstructure des objets réalisés par voie physique est caractérisée par AFM. Les objets sont déposés sur des substrats de saphir-*c* vicinaux platinés avec les mêmes conditions que pour la **partie II.1**, le nombre de pulses ayant été fixé à 100, et ce pour les deux épaisseurs de platine indiquées auparavant : ~ 40 nm (**Figure 130**) et ~ 250 nm (**Figure 131**).

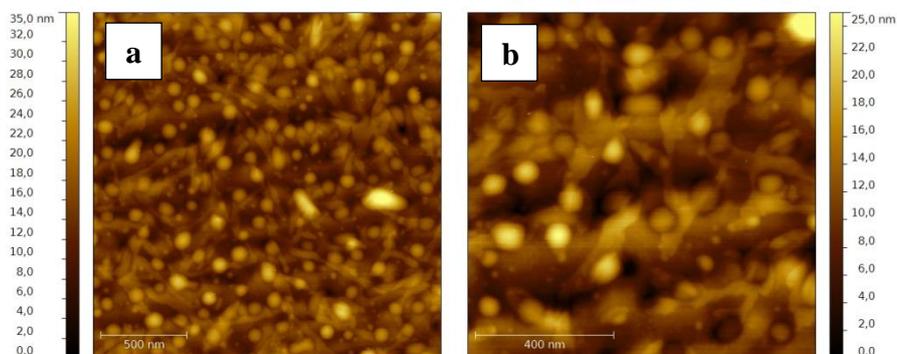


Figure 130 : Images AFM d'îlots de NBT déposés par voie physique (100 pulses laser) sur électrode de platine d'environ 40 nm d'épaisseur : (a) image de 2 µm x 2 µm et (b) image de 1 µm x 1 µm.

On observe sur la **Figure 130** que la couche de platine réplique les marches originales du saphir à travers la couche de platine. Les grains de NBT sont, quant à eux, parfaitement isolés, de formes sphériques et disposés aléatoirement par rapport aux marches répliquées. Ainsi, il apparaît d'ores et déjà qu'il est inutile de répliquer les marches dans le but d'auto-organiser les îlots de NBT. Cette microstructure des îlots se rapproche de ce qui a été observé sur substrat nu (**Figure 116**). On peut distinguer deux populations parmi les îlots de NBT : de petits grains d'environ 40 nm de diamètre, et des grains plus larges d'une hauteur moyenne de 10 nm pour environ 90 nm de diamètre. Cette deuxième population, majoritaire, est la plus intéressante pour envisager de mesurer les propriétés électriques de ces îlots isolés.

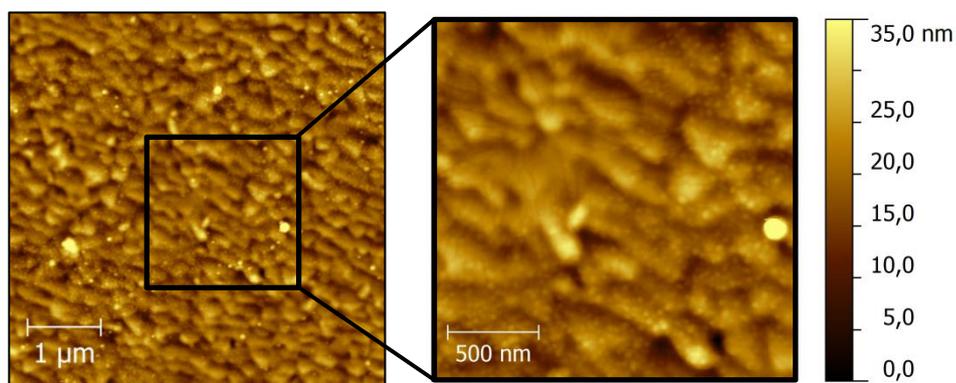


Figure 131 : Image AFM d'îlots de NBT déposés par voie physique sur une électrode de platine d'environ 250 nm d'épaisseur. L'échelle latérale est identique pour les deux images.

La **Figure 131** indique tout d'abord une orientation préférentielle des grains de platine, le long de lignes rappelant des marches originales du substrat saphir-*c* vicinal, comme cela avait été observé avant le dépôt des nano-objets de NBT (**Figure 128b**). L'utilisation d'une électrode épaisse modifie en revanche totalement la répartition des nano-objets de NBT à la surface du support. En effet, on observe dans ce cas très majoritairement des grains de très petite taille (environ 30 nm latéralement) totalement désorganisés, avec quelques grains ou agglomérats de tailles plus importantes (dimensions latérales supérieures à 100 nm de diamètre, pour une hauteur supérieure à 30 nm) qui serviront pour les mesures électriques. Il est à noter que quelques zones où le platine reste nu sont aussi observables. La multiplication du nombre d'objets par l'insertion de la couche de platine s'explique par le fait que cette dernière comporte sans doute nettement plus de « défauts » que la surface nue du saphir, défauts qui sont autant de zones de nucléation possibles pour NBT. Un plus grand nombre d'îlots de NBT croissent donc simultanément en de multiples endroits.

L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon réalisé avec une électrode de platine épaisse (**Figure 132**) indique que les îlots de NBT déposés à partir de 100 pulses laser sont détectables, contrairement à ce qui avait été observé pour les îlots déposés pour le même nombre de pulses laser sur substrat de saphir nu (**Figure 117**). En effet, on distingue un pic de Bragg de très faible intensité, caractéristique de la réflexion (011) de NBT. Nous précisons que ce pic ressort peu du fond continu en raison de la diffusion importante provenant du porte-échantillon. La détection de ce pic peut être expliquée par une quantité de matière déposée plus importante due à l'introduction de l'électrode de platine. En effet, comme nous l'avons suggéré au paragraphe précédent, les défauts de ce type d'électrodes peuvent être de multiples zones de nucléation servant de point d'accroche pour le matériau déposé. La forte affinité chimique entre le platine et le bismuth peut également expliquer un meilleur « collage » des îlots de NBT sur l'électrode de platine que sur le substrat de saphir nu.

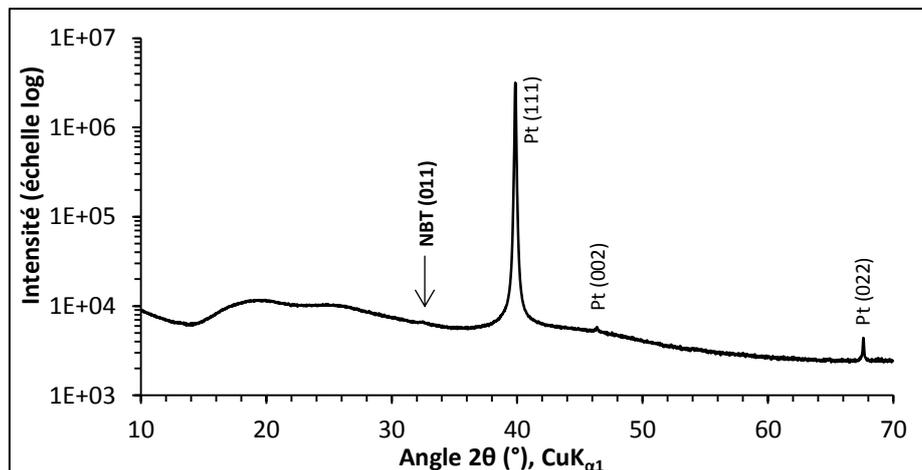
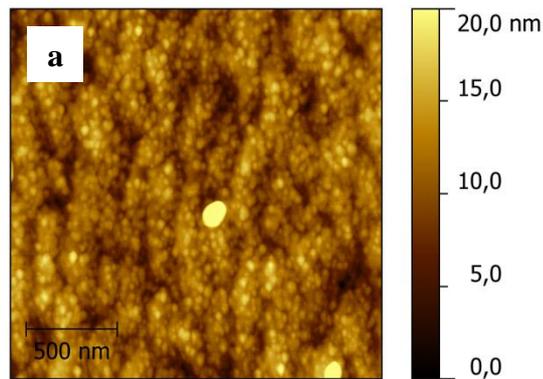


Figure 132 : Diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  des îlots de NBT déposés par voie physique sur une électrode de platine d'environ 250 nm d'épaisseur

### III.3. Nano-objets de NBT réalisés par voie chimique

Les dépôts d'îlots de NBT ont été réalisés à partir d'un sol de NBT concentré à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les paramètres de dépôt sont identiques à ceux fixés dans la **partie II.2.2**. Nous avons vu sur saphir-c vicinal nu que la voie chimique ne permettait pas d'auto-organiser les objets. De plus, les échantillons réalisés précédemment par voie physique indiquent que la présence d'une électrode de platine, même fine, ôte la possibilité d'organiser les objets. Seule l'électrode épaisse a donc été testée pour la réalisation de nano-objets par voie chimique. L'échantillon ainsi obtenu a été observé par microscopie à force atomique (**Figure 133**).



**Figure 133** : Cliché AFM de l'échantillon réalisé par dépôt chimique en solution sur substrat vicinal de saphir-  
c avec électrode de platine d'épaisseur égale à : 250 nm.

On observe, là encore, une modification drastique de la microstructure des îlots avec l'insertion de la couche de platine (microstructure des îlots en **Figure 133** avec la couche de platine et **Figure 120** sans la couche de platine). Les îlots sont cette fois-ci beaucoup plus nombreux et de très petite tailles. Ces objets de taille très faibles sont malheureusement peu intéressants car il est presque impossible, d'un point de vue pratique, d'en mesurer les propriétés : placer la pointe de l'AFM sur des objets si petits est difficilement réalisable. C'est pour cela que nous recherchons des objets d'une taille supérieure à 50-100 nm. Des agglomérats de taille plus importante (environ 120 nm latéralement pour 20 nm de hauteur) sont aussi parfois observés. Cette différence de microstructure vis-à-vis des échantillons réalisés sur substrats nus peut, là encore, être expliquée par les défauts de la couche de platine plus nombreux qu'à la surface même du substrat nu.

L'insertion de la couche de platine modifie donc considérablement la microstructure des échantillons. Aucune auto-organisation des îlots de NBT, en faisant appel à la voie chimique, n'est constatée.

Enfin, l'analyse par diffraction des rayons X sur l'échantillon réalisé par voie sol-gel n'a pas permis de détecter la réflexion (011)NBT, comme nous avons pu le faire dans le cas de l'échantillon élaboré par PLD (Cf. **Figure 132**). Nous ne savons pas pour l'heure si l'absence de détection de cette réflexion provient du simple fait qu'il n'y ait pas suffisamment de matière ou bien si les îlots de NBT élaborés par voie sol-gel vieillissent « moins bien » que ceux élaborés par PLD (hypothèse à laquelle nous ne croyons pas vraiment).

#### **IV. Propriétés électriques et piézoélectriques des nano-objets de NBT déposés par voie physique et voie chimique.**

Des microscopes à force atomique fonctionnant en mode TUNA et en mode réponse piézoélectrique ont ensuite été respectivement utilisés pour les mesures de propriétés électriques et piézoélectriques (**Chapitre II, parties II.4.2 et II.4.3**). Les mesures piézoélectriques sont d'une grande importance, car ce sont elles qui permettent de mettre en évidence le caractère polaire des échantillons qui est, lui-même, propre à la structure monoclinique de NBT. Si aucune réponse piézoélectrique n'est mesurée, la structure des nano-objets aura alors de fortes chances d'être cubique, voire quadratique...

Dans un premier temps, des mesures I-V ont été effectuées afin de déterminer les ordres de grandeur des courants de fuite et surtout les valeurs des tensions maximales à appliquer lors des mesures de cycles piézoélectriques locales pour ne pas détériorer les échantillons. Les mesures I-V serviront également à déterminer le comportement de l'échantillon vis-à-vis des courants de fuite ; il sera ainsi possible de savoir si les fuites sont uniformes sur toute la surface de l'échantillon ou bien si l'échantillon fuit préférentiellement en certains endroits (existence de points chauds). Des images PFM et des tests standards de lecture/écriture ont également été réalisés. Enfin, des mesures de cycles piézoélectriques ont été effectuées afin d'établir le caractère polaire à l'échelle locale des échantillons élaborés.

##### **IV.1. Propriétés électriques et piézoélectriques des nano-objets déposés par voie physique**

###### **IV.1.1. Mesures I-V**

Les mesures ont été faites en différents points de l'échantillon, tantôt au sommet des grands grains, tantôt dans des creux. Les courbes I-V ont été tracées pour chaque point (6 au total) avec des rampes de tension négative et positive et le courant a été mesuré lors de la montée et de la descente en tension (**Figure 134**). Les mesures sont faites, systématiquement, en partant de 0 Volt, en allant jusqu'à +/- 5 volts puis en revenant à 0 volts.

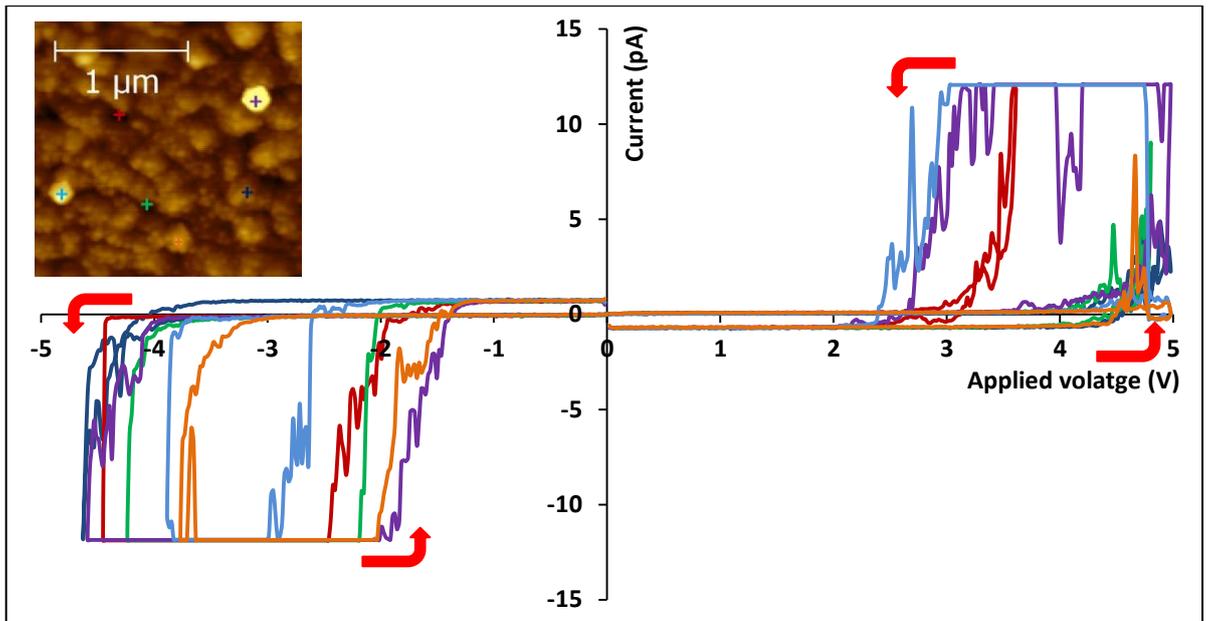


Figure 134 : Courbes I-V mesurées sur un échantillon de NBT déposé par ablation laser pulsée (100 pulses). L'image en insert indique les points testés à la surface de l'échantillon. Les flèches rouges indiquent le sens de parcours du balayage. On peut noter que le signal est écrêté car on fixe un courant limite ( $\pm 12$  pA) à ne pas dépasser lors des mesures afin de ne pas détériorer la pointe de l'AFM

Alors qu'il paraîtrait logique de s'attendre à quantifier des courants de fuites plus importants au niveau des trous et plus faibles au sommet des gros grains (le champ électrique local sous la pointe n'étant alors pas le même à cause de la différence d'épaisseur locale), les courbes I-V traduisent un comportement aléatoire des courants de fuite et aucun point chaud particulier n'est observé. Les courants de fuite débutent au-delà de  $\pm 2$  volts. Cette valeur ne devra donc pas être dépassée lors des mesures piézoélectriques sous peine de dégrader l'échantillon sous la pointe. Cette dégradation est en effet mise en évidence par le phénomène d'hystérèse observé ; l'échantillon continue d'avoir un comportement fuitieux lorsque que la tension appliquée est abaissée. Les courbes I-V mesurées sur cette surface de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon. En effet, d'autres zones ont été étudiées et les résultats obtenus sont similaires.

#### IV.1.2. Imagerie PFM et tests standards

Les images PFM se composent de deux images, l'une représentant l'amplitude et l'autre la phase de la réponse piézoélectrique locale. L'amplitude correspond à la déformation locale tandis que la phase indique l'orientation du vecteur de polarisation. Les images PFM en amplitude et en phase se composent de contrastes noirs, blancs et intermédiaires :

- Dans le cas de l'image en amplitude, le blanc correspond à la valeur "maximale" mesurée et le noir à la plus petite valeur (contraste similaire à la topographie).
- Dans le cas de l'image de phase, un contraste blanc témoigne d'une réponse piézoélectrique en antiphase avec le signal excitateur avec un axe de polarisation orientée vers l'électrode inférieure tandis qu'un contraste noir, signe d'un signal en phase, caractérise une polarisation dirigée vers l'électrode supérieure.

Quel que soit l'échantillon ayant été testé, les contrastes PFM d'amplitude et de phase observés sont très faibles et ne présentent aucune correspondance physique logique (comme par exemple les grains plus larges). Ainsi, les contrastes mis en évidence résultent davantage de contributions ayant une origine électrostatique, plutôt qu'électromécanique.

Nous avons également réalisé des tests standards de lecture/écriture sur des zones comportant plusieurs îlots de la manière suivante :

- Application (écriture) d'une tension continue négative sur une zone de l'échantillon en mode contact (en bleu sur la figure).
- Application (écriture) d'une tension continue positive sur une seconde zone, centrée sur la zone précédente, mais sur une aire plus réduite (en rouge sur la figure).
- Acquisition (lecture) simultanée des images AFM et PFM sur une région incluant les deux zones polarisées préalablement.

Si le matériau déposé se comportait comme un « bon ferroélectrique », à partir des manipulations décrites ci-dessus, nous devrions alors obtenir des zones carrées polarisées, bien définies, caractérisées par des contrastes blancs et noirs sur l'image de phase ; ces derniers étant représentatifs de chaque direction de la polarisation.

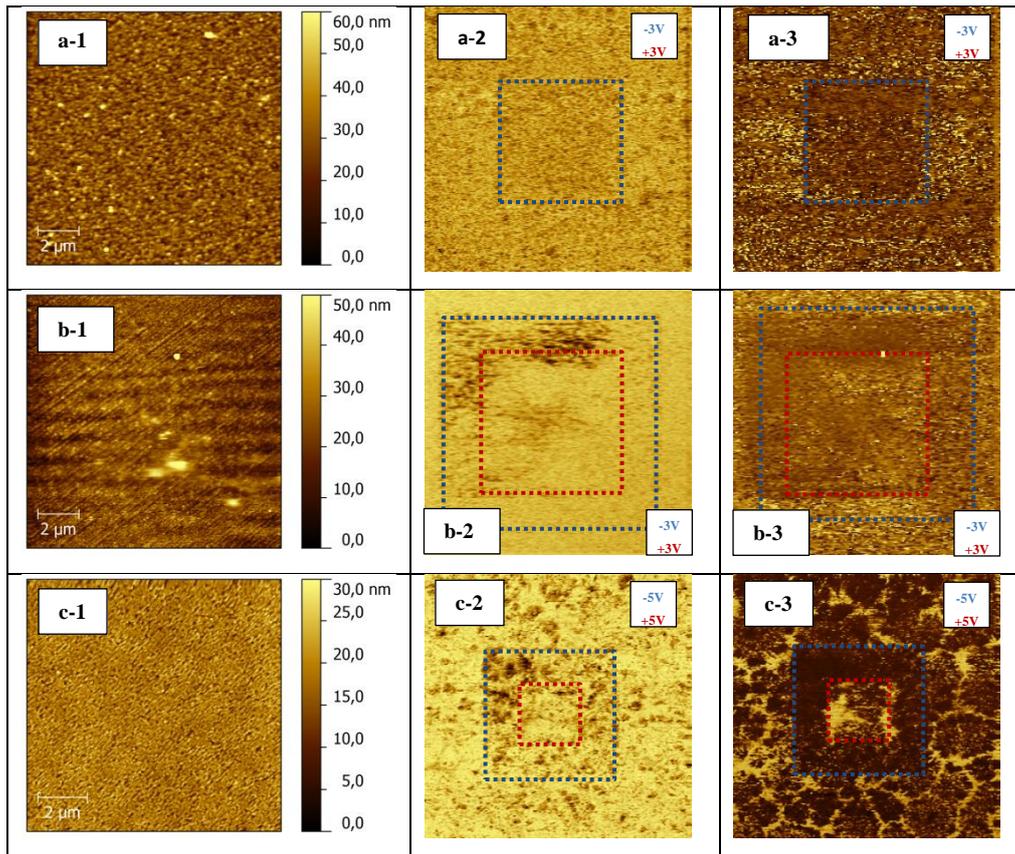


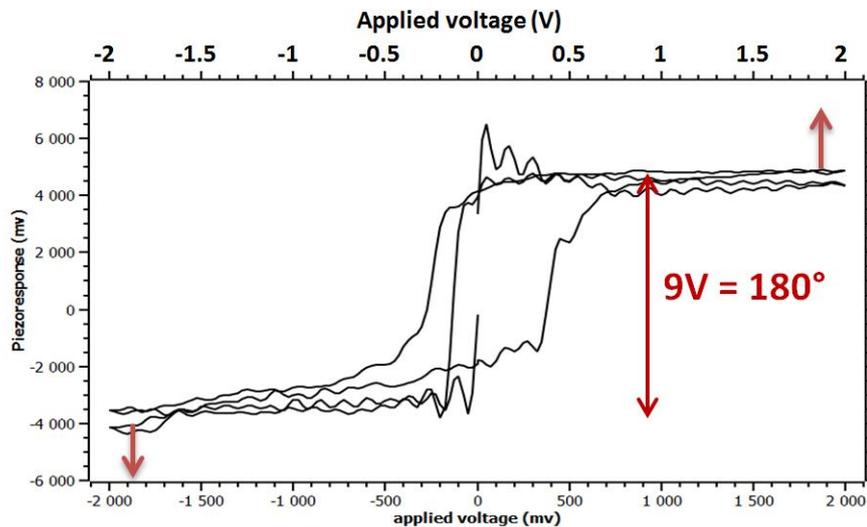
Figure 135 : Tests standards réalisés sur :

- (a) îlots de NBT déposés par 100 pulses laser sur une électrode de platine de 250 nm d'épaisseur
- (b) îlots de NBT déposés par 100 pulses laser sur une électrode de platine de 40 nm d'épaisseur
- (c) îlots de NBT déposés par 200 pulses laser sur une électrode de platine de 250 nm d'épaisseur
- (1) image topographique, (2) image en contraste d'amplitude et (3) image en contraste de phase.

Les tests standards nous indiquent que pour les deux échantillons réalisés avec un nombre de pulses égal à 100 (**Figures 135a** et **b**), les zones polarisées sont loin de présenter la forme carrée parfaite escomptée. En effet, nous observons un contraste très faible (le carré polarisé positivement n'est même pas visible sur la **Figure 135a**). Comme à la page précédente, les mêmes explications peuvent être fournies à savoir que les contrastes observés n'ont aucune correspondance physique avec les grains de NBT et qu'ils sont donc d'origine électrostatique et non électromécanique. Ces faibles contrastes peuvent aussi s'expliquer pour partie par la faible quantité de matière déposée à la surface du Pt et le fait que NBT ne se présente pas sous la forme d'un film continu. Cette observation est confortée par le fait que le contraste de phase soit plus prononcé dans le cas de l'échantillon le plus épais (celui réalisé à partir de 200 pulses, correspondant à la quantité de matière déposée est alors plus importante) (**Figure 135c**).

### IV.1.3. Tracé de cycles piézoélectriques

Les cycles piézoélectriques (**Figure 136**) ont été tracés à partir de mesures effectuées sur des grains et/ou des agglomérats de tailles latérales supérieures à 100 nm (pour des raisons de commodité) et de hauteur environ égale à 35 nm observés précédemment. Une rampe en tension continue allant de -2V à +2V a été appliquée par paliers de 25 mV. Pour chaque palier, une tension alternative a été superposée afin de pouvoir récupérer le signal de la réponse piézoélectrique. Celui-ci a été séparé du signal topographique grâce à une détection synchrone. Le grain étudié ayant une hauteur d'environ 35 nm, la tension appliquée de 2V est alors équivalente à un champ électrique local de  $570 \text{ kV.cm}^{-1}$ , ce qui est bien supérieur au champ coercitif de NBT (égal à  $73 \text{ kV.cm}^{-1}$  [30]) et doit donc permettre largement de faire basculer la polarisation.



**Figure 136 : Cycle piézoélectrique mesuré en configuration « sous champ », détecté sur un grain ou agglomérat de plus de 100 nm de diamètre et déposé par PLD sur saphir-c vicinal platiné.**

Le cycle piézoélectrique mis en évidence (ouverture réelle de la boucle) démontre ainsi clairement que la polarisation du grain peut être inversée de  $180^\circ$ . Une amplitude de 9V correspond à  $180^\circ$  pour la détection synchrone utilisée. Ce basculement de polarisation indique que le grain est polaire et donc par conséquent, que sa structure ne peut en aucun cas être cubique. Nous répondons ainsi partiellement à la question qui demeurerait posée à la fin de la partie II.1, à savoir celle de connaître la structure réelle des îlots de NBT. Nous pensons que la structure de NBT est bien monoclinique car c'est la variété polymorphique stable à température ambiante : bien entendu, à ces échelles, des distorsions structurales

(rhomboédrique, quadratique) peuvent toujours exister. Enfin, nous pouvons conclure que la technique d'ablation laser pulsée permet d'obtenir des nano-objets polaires, dans nos conditions expérimentales.

Nous avons également essayé, malheureusement sans aucun succès, d'acquérir les cycles piézoélectriques en configuration « rémanent », et non plus en configuration « sous champ ». Cela signifie donc que le matériau ne se comporte pas comme un bon ferroélectrique car il ne parvient pas à retenir complètement les charges électriques après avoir été polarisé : il s'agit donc d'un problème de rétention et les charges électriques fuient de l'échantillon, empêchant toute rémanence des états de polarisation. Ceci est aussi à mettre en rapport avec les courants de fuite relativement importants détectés pour ces échantillons et mis en évidence lors de l'acquisition des courbes I-V.

Enfin, il est important de noter que plusieurs autres cycles piézoélectriques similaires ont été mesurés sur d'autres grains du même échantillon de dimensions voisines : ceci démontre que la mesure précédente n'est pas un simple « hasard » et confirme donc bien le caractère polaire réel du matériau déposé.

Remarque : Des tentatives de mesures de cycles piézoélectriques sur des îlots de NBT déposés sur l'électrode de Pt fin se sont révélées totalement infructueuses, alors que les objets en question se « prêtaient » plutôt bien à ce type de mesures. Le fait même que l'électrode de Pt soit si fine doit vraisemblablement poser problème.

## **IV.2. Propriétés électriques et piézoélectriques des nano-objets déposés par voie chimique**

Les mêmes mesures des propriétés électriques ont été effectuées sur les îlots de NBT déposés par voie sol-gel sur substrat de saphir-c recouvert d'une électrode de platine de 250 nm d'épaisseur et présentés dans la partie III.3.

### **IV.2.1. Mesures I-V**

Comme dans le cas de l'échantillon déposé par la voie physique, les mesures I-V sont réalisées sur différents points. Nous précisons cependant que cette fois-ci, deux zones différentes ont été utilisées : une pour les mesures réalisées avec des tensions positives (**Figure 137** encart b) et une autre pour les mesures réalisées avec des tensions négatives (**Figure 137** encart a).

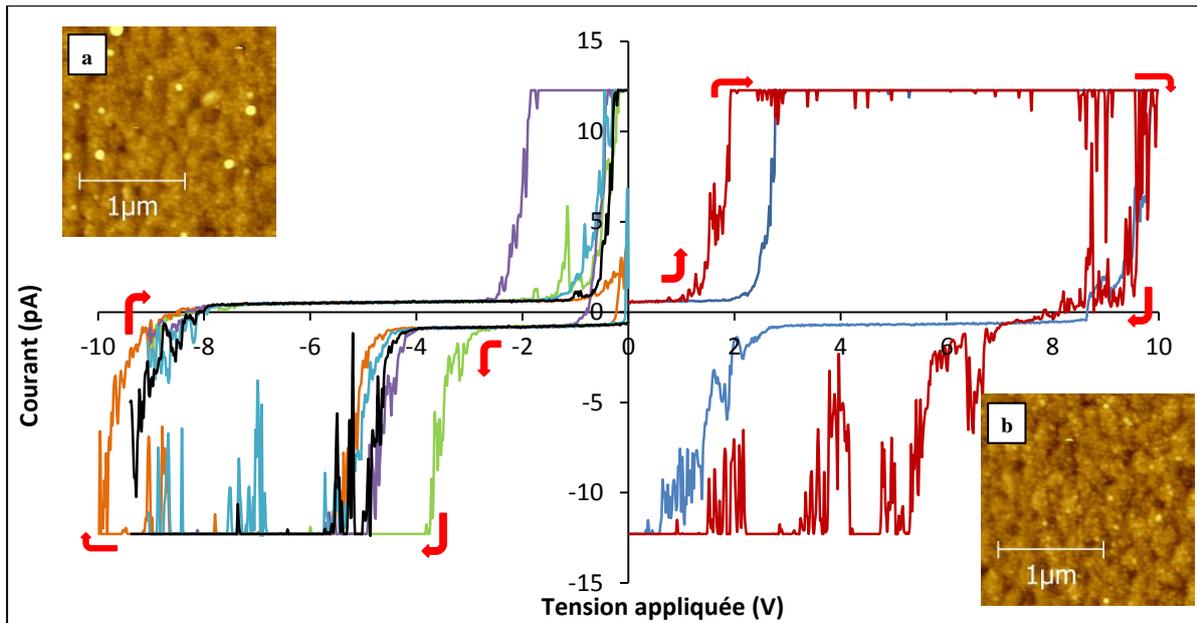


Figure 137 : Courbes I-V mesurées sur un échantillon de NBT déposé voie sol-gel. L'insert (a) indique la zone sur laquelle ont été appliquées des tensions négatives, le (b) la zone où ont été appliquées des tensions positives. Les flèches rouges indiquent le sens de parcours du balayage. Le signal est écrêté car on fixe un courant limite ( $\pm 12$  pA) à ne pas dépasser lors des mesures afin de ne pas détériorer la pointe de l'AFM

Comme pour l'échantillon déposé par la voie physique, on constate un comportement aléatoire des courants de fuite avec un seuil plus faible détecté pour les tensions positives. On observe également toujours un phénomène d'hystérèse caractéristique d'une dégradation de l'échantillon sous la pointe. Par rapport à l'échantillon réalisé par la voie physique (Figure 134), le seuil de fuite semble légèrement plus élevé lorsque la tension appliquée est négative.

#### IV.2.2. Imagerie PFM et test standards

Des tests standards de lecture/écriture ont été effectués sur l'échantillon élaboré par voie sol-gel (Figure 138). On observe là encore des contrastes d'amplitude et de phase très faibles, qui ont une origine électrostatique et non électromécanique.

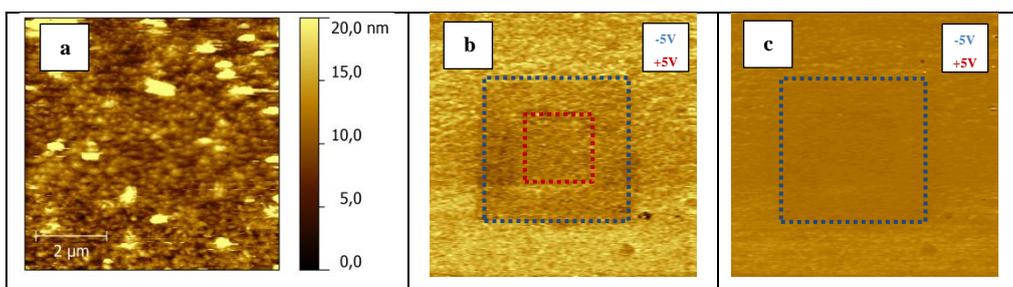


Figure 138 : Tests standards réalisés sur des îlots de NBT déposés par voie sol-gel sur une électrode de platine de 250 nm d'épaisseur. (a) image topographique, (b) contraste d'amplitude, (c) contraste de phase.

Ainsi, d'un point de vue des mesures I-V et des tests standards, les échantillons réalisés par voie sol-gel semblent donc présenter le même comportement électrique que ceux réalisés par ablation laser pulsée. Les mesures des cycles piézoélectriques locaux sur cet échantillon viendront compléter ces données électriques : elles sont actuellement en cours au sein de l'INL.

## **V. Nano-objets de NBT réalisés sur substrats « classiques » platinés**

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il était possible de faire croître par PLD et voie sol-gel des objets de tailles nanométriques sur des électrodes de Pt épitaxié supportées sur des substrats de *c*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vicinaux. Néanmoins, l'organisation de ces nano-objets de NBT à la surface des électrodes de Pt n'est pas satisfaisante. La surface du Pt se couvre en effet totalement d'une multitude de grains minuscules de NBT (dimensions latérales de l'ordre de 30-40 nm), avec parfois la présence de plus gros grains ou amas (dimensions latérales supérieures à 100 nm). Et ce sont justement sur ces îlots de dimensions plus importantes que le caractère polaire propre à la « bonne » structure de NBT a pu être mis en évidence par mesures PFM.

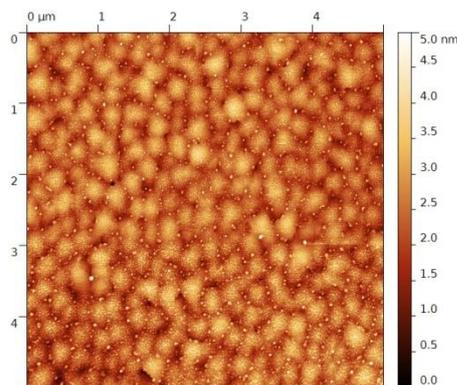
Dans cette partie, nous souhaitons étudier comment les îlots de NBT s'organisent sur des électrodes de Pt déposées sur des substrats monocristallins « classiques » (non-vicinaux), et ce, malgré les problèmes intrinsèques liés à la croissance du Pt, déjà évoqués en partie III.1.1. Ainsi, nous sommes partis de trois types de substrats monocristallins non-vicinaux (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*c*, SrTiO<sub>3</sub> (001) et (011)), recouverts d'une électrode de Pt épitaxié, sur lesquels a été systématiquement déposée la matière provenant de l'ablation de la cible utilisée (NBT 10-0), pour une « durée » constante correspondante à 100 tirs du laser. Cette partie ne concerne donc que des échantillons élaborés par PLD. L'emploi de substrats autres que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*c* vise finalement à faire croître les nano-objets de NBT, avec des orientations de croissance hors du plan différentes : à terme, une étude de l'anisotropie des propriétés électriques à des échelles locales pourrait ainsi être entreprise.

## V.1. Caractérisations des dépôts de Pt sur substrats « classiques » de c-saphir

Nous commençons tout d'abord par présenter les caractérisations structurales et microstructurales des dépôts de Pt réalisés sur substrats « classiques » de *c*-saphir : de cette façon, nous pouvons directement comparer à ce que nous avons précédemment obtenu dans le cas de la croissance sur substrats vicinaux.

Les images de la topographie de surface faites par AFM (**Figure 139**) indique une surface du Pt, très lisse d'aspect, où il est possible de clairement distinguer les grains de Pt de dimensions latérales de l'ordre de 300 nm. Disposés au niveau des joints de grains de Pt, nous pouvons observer des tous petits grains, de dimensions latérales inférieures ou avoisinant les 50 nm, avec une hauteur ne dépassant pas les 5 nm. Nous pensons que ces grains correspondent davantage à une pollution de surface, pour l'heure d'origine non identifiée, plutôt qu'à du Pt. La présence de ces grains minuscules soulève le problème réel de la façon de transporter et stocker nos échantillons.

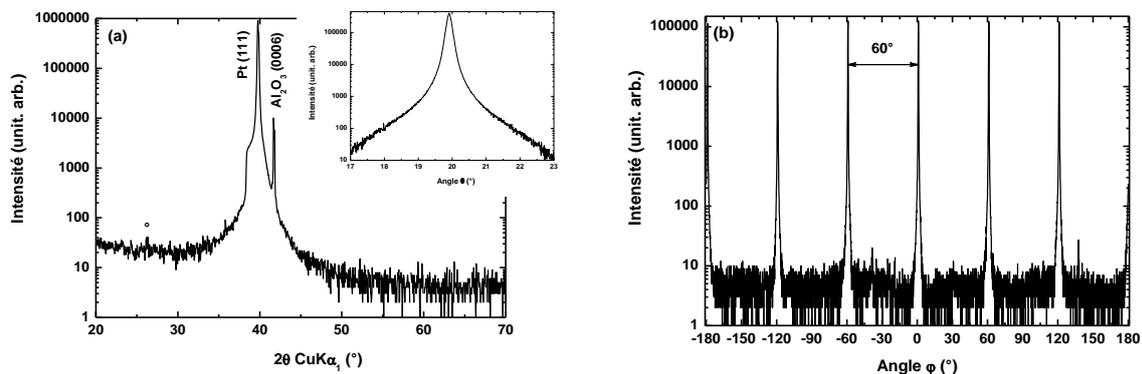
De plus, il est possible d'extraire la rugosité de surface RMS sur des zones de dimensions  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Cette dernière est environ égale à 0,5 nm, ce qui est nettement inférieur aux valeurs de 3,6 et 3,0 nm mesurées pour les surfaces de Pt déposées sur substrats de *c*-saphir vicinaux et confirme bien numériquement l'aspect visuel lisse.



**Figure 139 : Observation typique par AFM de la surface d'une électrode de Pt déposée sur substrat de c-saphir « classique » : zone de dimensions  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$**

Les données de diffraction des rayons X obtenues sur ce type d'électrode viennent confirmer indirectement les observations par AFM. En effet, d'après la **Figure 140a**, la quantité de phases secondaires détectée est très limitée et la rocking-curve mesurée sur la réflexion (111)Pt vaut seulement  $0,14^\circ$ , reflétant donc une très faible mosaïcité de la couche

de Pt. Indéniablement, cette valeur est nettement plus basse que les valeurs de  $0,73^\circ$  et  $0,88^\circ$  mesurées dans le cas d'électrodes de Pt de même épaisseur déposées sur des substrats de *c*-saphir vicinaux. Finalement, le diagramme de diffraction des rayons X obtenu en mode  $\varphi$ -scan et montré sur la **Figure 140b** souligne aussi, à travers la finesse des divers pics de Bragg ( $\Delta\varphi = 0,30^\circ$ ), la très bonne qualité de la croissance des cristallites de Pt. Enfin, le fait de détecter six pics de Bragg séparés chacun de  $60^\circ$  traduit la croissance épitaxiale des cristallites de Pt orientées (111), en respectant une symétrie d'ordre 6 [247].



**Figure 140** : Données de diffraction des rayons X collectées sur l'électrode de Pt déposée sur substrat « classique » de saphir-*c*. (a) Diagramme de diffraction typique obtenu en mode  $\theta$ - $2\theta$ . En insert : rocking-curve mesurée sur la réflexion (111)Pt. (b) Diagramme de diffraction typique obtenu en mode  $\varphi$ -scan, et mesuré sur la réflexion (200)Pt ( $\chi = 45^\circ$ ).

Remarque : Nous n'avons pour l'heure pas encore caractérisé les électrodes de Pt seul supportées sur substrats monocristallins de SrTiO<sub>3</sub> présentant des orientations (001) et (110).

## V.2. Caractérisation structurale des nano-objets de NBT élaborés sur les électrodes de Pt supportées sur divers substrats monocristallins

Les données de diffraction des rayons X montrent que le signal provenant de NBT est effectivement détectable (**Figure 141**). Dans les cas de croissance sur substrats de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*c* et SrTiO<sub>3</sub> (001), il s'agit de la réflexion (011) de NBT et non d'une réflexion relative à une quelconque phase secondaire car celle-ci n'est pas présente suite au simple dépôt de l'électrode de Pt (**Figure 141a** et **Figure 141b**). Dans le cas de la croissance sur SrTiO<sub>3</sub> (011), cette réflexion est évidemment indiscernable de la réflexion relative au substrat (**Figure 141c**).

En fait, dans le cas d'îlots/d'objets de NBT croissant de façon épitaxiale sur la surface d'électrodes de Pt elles-mêmes épitaxiées, on s'attend justement à ce que ces îlots/objets reproduisent très majoritairement l'orientation de croissance hors du plan de l'électrode inférieure : c'est d'ailleurs ce qui avait été montré par Marie Bousquet dans le cadre de sa thèse, lors de la croissance de films minces de NBT sur substrats monocristallins de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c,  $\text{MgO}$  (001) et  $\text{SrTiO}_3$  (011) [159].

La quantité de matière relative à NBT étant ici tellement faible, il est donc impossible d'accéder à la proportion du signal de diffraction correspondant aux îlots/objets orientés et épitaxiés sur l'électrode inférieure de Pt : cette partie du signal de diffraction est tout simplement noyée dans celle provenant du substrat et/ou de l'électrode (Cf. **Figure 141c**). Ainsi, à chaque fois que le signal diffracté par les îlots/objets de NBT est détecté (réflexion (011) en l'occurrence), il faut bien comprendre que ce sont les cristallites de NBT désorientées par rapport aux cristallites de Pt qui sont alors détectées. La présence de cette réflexion (011) suggère donc qu'au moins une proportion non négligeable des îlots/objets de NBT soit désorientée.

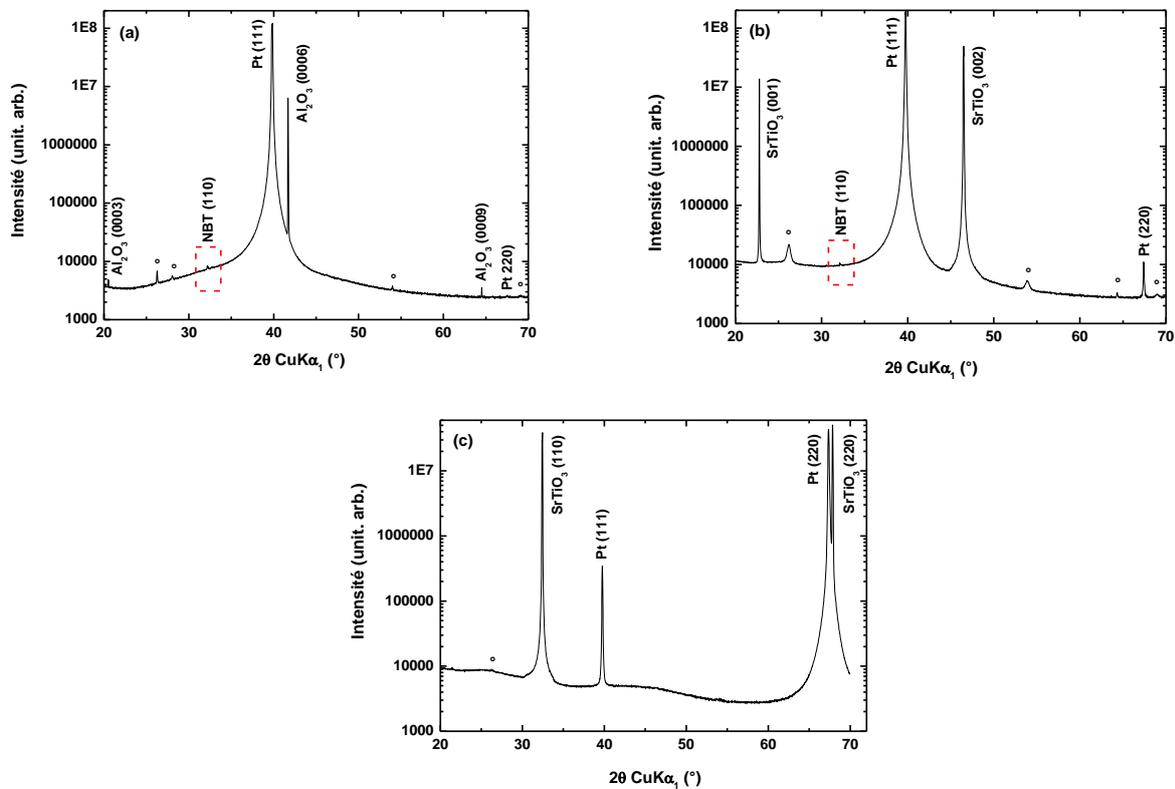


Figure 141 : Diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  enregistrés pour les échantillons élaborés à partir de 100 tirs laser sur divers substrats : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -c, (b)  $\text{SrTiO}_3$  (001), (c)  $\text{SrTiO}_3$  (011).

Le symbole (°) dénote la présence de phases secondaires

Par ailleurs, ces observations confortent aussi les observations et conclusions partielles précédentes (Cf **Figure 132**), à savoir que le signal de diffraction provenant d'îlots/d'objets de NBT déposés sur substrats monocristallins recouverts d'une électrode de Pt est détectable, tandis que celui provenant d'îlots/d'objets de NBT directement déposés sur substrats monocristallins nus (voir **Figure 117**) ne l'est pas : et ce bien entendu, suite à un même nombre de tirs laser (100) et dans les mêmes conditions de détection. Les mêmes explications que celles fournies précédemment (meilleur collage sur Pt, électrodes de Pt contenant davantage de défauts de surface par rapport aux substrats monocristallins, grande affinité chimique entre le bismuth et le platine,...) sont invoquées ici aussi pour expliquer cette différence notable.

### V.3. Commentaires concernant la qualité des substrats monocristallins

#### « classiques » utilisés

Bien entendu, avec l'utilisation de ces substrats « classiques », on retrouve strictement les mêmes problèmes que ceux rencontrés précédemment, c'est-à-dire :

- une réelle difficulté à contrôler une orientation de croissance hors plan du platine qui soit unique. Cette constatation est très flagrante dans le cas de la croissance de Pt sur substrats de STO (001). On voit effectivement que certaines couches de Pt, sans raison particulière, peuvent présenter une orientation hors du plan (111) unique (voir **Figure 141b**) alors que cette dernière devrait être purement ou ultra majoritairement (001). Ceci constitue le principal obstacle que nous avons rencontré.

- la formation inévitable de phases secondaires, néanmoins présentes en quantités relativement limitées. Ce point n'est pas forcément le principal problème et de plus, nous pensons que ces phases secondaires se formeraient préférentiellement à l'interface Pt/substrat, car ces dernières sont déjà présentes suite au simple dépôt de l'électrode de Pt (Cf. **Figure 140**).

Ces observations reflètent donc avant tout le problème réel de la qualité « aléatoire » des substrats commerciaux achetés. Pour illustration supplémentaire, le dernier lot de substrats commerciaux de saphir-*c* « classiques » que nous avons acheté s'avère être de bien meilleure qualité (Cf **Figure 123b** et **Figure 140a**), comparativement au précédent (voir **Figure 123a**). Avec cet exemple, on constate alors très clairement que le traitement thermique initial à haute température (1350°C), qui certes améliore sensiblement la qualité cristalline des

substrats, ne semble en rien jouer un quelconque rôle sur la limitation de la quantité de phases secondaires.

Finalement, concernant les substrats de saphir-*c*, il s'avère que seul l'emploi de substrats vicinaux, combinée au traitement thermique à haute température, nous a réellement permis d'éviter toute formation de phases secondaires et surtout d'obtenir des résultats reproductibles et répétables quant à l'état de surface et la qualité, certes diminuée, de l'électrode de Pt.

Par ailleurs, concernant les substrats de SrTiO<sub>3</sub>, pour l'heure, nous n'avons pas encore travaillé sur le contrôle rigoureux de l'état de surface, ni de la terminaison chimique. Dans le futur, dans le but de contrôler parfaitement l'orientation de croissance de l'électrode de Pt, nous devons impérativement nous inspirer des travaux de Blank *et al.* [243,248,249], qui parviennent à contrôler parfaitement l'état de surface et la terminaison de substrats de SrTiO<sub>3</sub>. Cette étape sera cruciale pour la poursuite des travaux dans ce domaine.

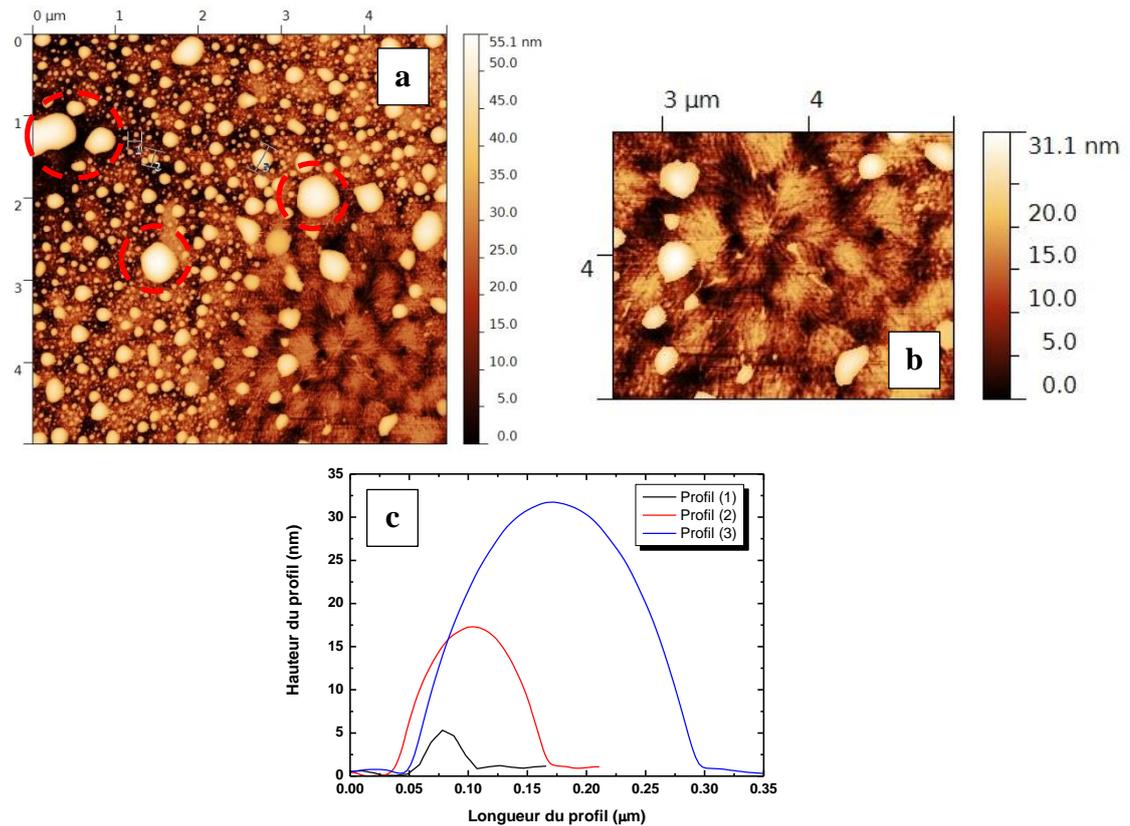
#### **V.4. Caractérisation microstructurale des échantillons élaborés**

Les surfaces des différents échantillons ont été observées à la fois par AFM et MEB. Dans un premier temps sont présentées les données AFM, où plusieurs zones de dimensions 5 µm x 5 µm ont été systématiquement observées, de manière à avoir une vision assez réaliste des échantillons.

##### **V.4.3. Observation par microscopie à force atomique**

###### **a. Croissance de nano-objets de NBT sur des hétérostructures Pt/*c*-saphir**

Nous commençons par montrer les images des surfaces des échantillons élaborés sur électrodes de Pt, elles-mêmes supportées sur substrats de saphir-*c* « classiques », après 100 tirs laser effectués sur la cible de NBT (**Figure 142**).



**Figure 142 :** Observation par AFM de la surface des échantillons élaborés sur électrodes de Pt, elles-mêmes supportées sur substrats de saphir-*c* « classiques », après 100 tirs laser effectués sur la cible de NBT. (a) Zone de 5 x 5 μm<sup>2</sup>, représentative de l'échantillon : on distingue une zone de Pt restée presque nue, mise en évidence par les traits pointillés. Les cercles rouges entourent des grains susceptibles de présenter des formes géométriques bien définies. (b) Zoom sur la zone de Pt restée presque nue. (c) Profils numérotés (1), (2) et (3), extraits de l'image (a).

Tout d'abord, la topographie de surface représentée sur la **Figure 142a** est complètement différente de celle représentée sur la **Figure 131**. La surface du Pt était alors recouverte quasi totalement d'une multitude de minuscules grains de NBT, d'une taille de l'ordre de 30-40 nm, avec parfois la présence de quelques plus gros grains ou amas allant jusqu'à des dimensions latérales supérieures à plus d'une centaine de nm, couplées à des hauteurs de 30-40 nm. Ici, on retrouve une microstructure davantage similaire à celle déjà observée sur les substrats vicinaux, sans bien entendu l'auto-organisation qui avait alors été constatée (Cf. **Figure 116**). Effectivement, on retrouve grossièrement trois populations de grains :

- des grains tous petits (dimensions latérales autour de 50 nm maximum, pour une hauteur maximale de 5 nm) – Cf. **Figure 142a** profil (1).

La majeure partie de ces tous petits grains correspond réellement à NBT, même s'il est impossible de rigoureusement faire une différence, d'un point de vue purement morphologique, d'avec les tous petits grains résultant d'une pollution de la surface de l'électrode de Pt.

- des grains moyens (dimensions latérales autour de 100-150 nm, pour une hauteur de 15 nm maximum) – Cf. profil (2)

- des grains plus gros (dimensions latérales d'au moins 200 nm, pour une hauteur de plus de 20-30 nm) – Cf. Profil (3)

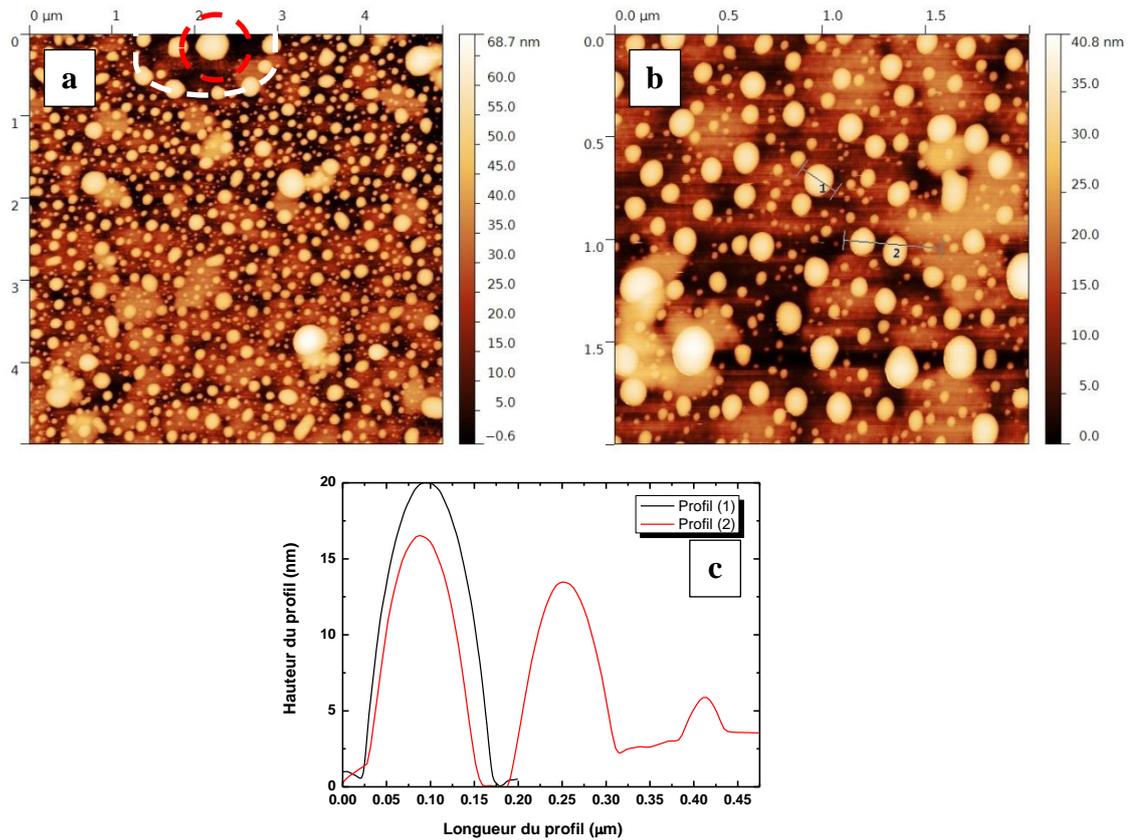
En plus de ces trois populations, quelques larges amas atteignant parfois des dimensions latérales supérieures à 500 nm, pour des hauteurs de l'ordre de 50 nm, sont aussi observables.

On trouve aussi fréquemment des zones assez larges de Pt restées presque nues, mises notamment en évidence sur la **Figure 142b**. Ces zones, si l'on observe attentivement la surface du Pt, ne recèlent effectivement quasiment plus de minuscules grains de NBT, et seulement quelques gros grains et amas. Parfois, ces zones peuvent également s'étendre plus largement que sur la **Figure 142b**.

Ainsi, la surface du Pt est maintenant recouverte d'une densité d'objets beaucoup plus réduite, dans le sens où la couverture de l'électrode de Pt par le NBT n'est plus totale. En outre, ces objets présentent souvent des tailles plus conséquentes. L'explication nous apparaissant la plus plausible serait que le meilleur état de la surface du Pt permettrait aux particules de matière provenant du plasma (plume) de pouvoir se déplacer à la surface du Pt sur de plus grandes distances, favorisant ainsi le regroupement sous forme de grains et d'amas plus larges.

#### b. Croissance de nano-objets de NBT sur des hétérostructures Pt/(001)SrTiO<sub>3</sub>

La **Figure 143** représente les images AFM des surfaces des échantillons élaborés sur électrodes de Pt, elles-mêmes supportées sur substrats de SrTiO<sub>3</sub>(001), après 100 tirs laser effectués sur la cible de NBT.



**Figure 143 : Observation par AFM de la surface des échantillons élaborés sur électrodes de Pt, elles-mêmes supportées sur substrats de SrTiO<sub>3</sub> (001), après 100 tirs laser effectués sur la cible de NBT. Les traits pointillés mettent en relief les zones de Pt restées à nues. (a) Zone de dimensions 5 x 5 μm<sup>2</sup>, représentative de l'échantillon. (b) Autre zone de l'échantillon, de dimensions 2 x 2 μm<sup>2</sup>. Les cercles rouges entourent des grains susceptibles de présenter des formes géométriques bien définies. (c) Profils numérotés (1) et (2), extraits de l'image (b).**

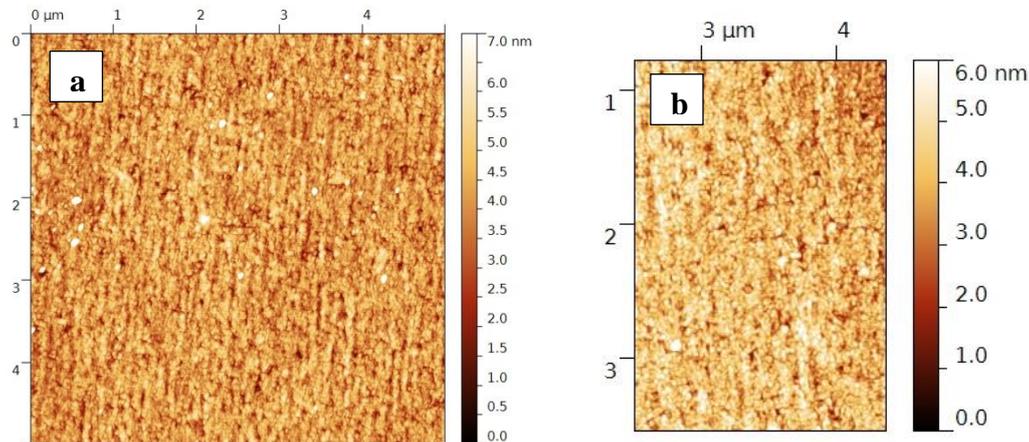
L'aspect de la surface est assez similaire au cas précédent. On retrouve aussi une séparation des tailles de grains en plusieurs familles. Néanmoins, les grandes différences portent sur :

- une plus faible proportion des tous petits grains (ceux de dimensions latérales autour de 50 nm, pour des hauteurs de l'ordre de 5 nm maximum)
- des grains minuscules (inférieures à des dimensions latérales de 40-50 nm) qui, cette fois-ci, semblent inexistantes

Les profils sélectionnés ici montrent que, hormis pour les quelques amas assez larges constatés, les hauteurs de la majeure partie des grains sont cantonnées en deçà de 20 nm (voir **Figure 143c**) : cette information sera importante à prendre en compte lors de la partie traitant de l'observation de ces mêmes échantillons par MEB.

c. Croissance de nano-objets de NBT sur des hétérostructures Pt/SrTiO<sub>3</sub> (011)

La **Figure 144** correspond enfin aux images AFM des surfaces des échantillons élaborés sur électrodes de Pt, elles-mêmes supportées sur substrats de SrTiO<sub>3</sub> (011), après 100 tirs laser effectués sur la cible de NBT.



**Figure 144** : Observation par AFM de la surface des échantillons élaborés sur électrodes de Pt, elles-mêmes supportées sur substrats de SrTiO<sub>3</sub> (011), après 100 tirs laser effectués sur la cible de NBT. (a) Zone de dimensions 5 x 5 μm<sup>2</sup>, représentative de l'échantillon. (b) Autre zone de l'échantillon, où les grains minuscules de NBT semblent plus visibles.

La morphologie de surface des échantillons est ici totalement différente des deux précédentes, pour une raison pour l'heure inconnue (surface légèrement plus rugueuse à l'origine de nombreux sites de nucléation, rôle de l'orientation de croissance hors du plan ?).

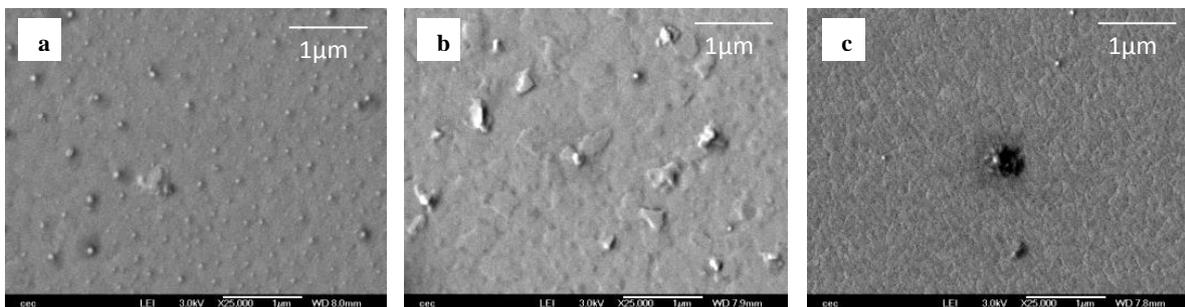
On observe en effet une multitude de grains de très petite taille, comme ce qui avait pu être observé pour les îlots déposés sur substrats de saphir-*c* vicinaux recouverts de Pt (Cf. **Figure 131**), ainsi que quelques gros amas plus rares (non présenté sur les figures). De plus, on distingue que les grains de platine forment des lignes (verticales sur la **Figure 144**) qui traduisent l'orientation hors du plan (011) de la couche de platine. Ces échantillons ne seront donc pas exploitables pour des mesures électriques par PFM en raison de la trop faible taille des nano-îlots.

#### V.4.4. Observation par microscopie électronique à balayage

Sur certaines images AFM, certains grains de NBT, mis en évidence sur les **Figure 142** et **Figure 143**, semblent parfois présenter des formes géométriques. Pensant que nos conditions retenues de balayage de la surface par la pointe AFM ne sont peut-être pas les plus

adaptées afin de mettre en évidence sans ambiguïté des formes géométriques bien précises, la surface des échantillons a donc également été observée par MEB.

Il apparaît alors impératif de commencer par bien regarder comment l'aspect de la surface des échantillons, observé par MEB, se compare à celui déjà observé par AFM. En effectuant cette comparaison (**Figure 145**), on s'aperçoit très rapidement qu'il est parfois assez délicat de bien distinguer les îlots de NBT de la surface du Pt. Autant pour la **Figure 145a**, la visualisation des nano-objets de NBT apparaît suffisamment claire, autant pour la **Figure 145b**, ce n'est plus le cas : le contraste employé ne permet plus que de deviner les îlots mis en évidence à la **Figure 143**. Ceci est bien entendu à rapprocher du fait que la très grande majorité de ces îlots ne dépasse pas une hauteur de 20 nm comme il a été évoqué précédemment. Enfin, la **Figure 145c** semble être aussi en accord avec l'image AFM représentée à la **Figure 144** : dans cette dernière avait effectivement été relevée la présence de très peu de gros îlots, avec une multitude de ce qui semblait être de tous petits grains. L'imagerie MEB ne permet malheureusement pas de pouvoir mettre en évidence de tels petits grains.



**Figure 145** : Images MEB (grandissement x25 000) collectées sur la surface des différents échantillons élaborés : (a) NBT/Pt/saphir-c, (b) NBT/Pt/SrTiO<sub>3</sub> (001), (c) NBT/Pt/SrTiO<sub>3</sub> (011)

Dans chaque cas de figure, nous avons par la suite enregistré des images à plus fort grandissement, dans des zones présentant plutôt des larges amas isolés, dans le but d'essayer de prouver si ou non ces amas présentaient des formes géométriques bien définies. **La Figure 146** parle d'elle-même, dans le sens où toutes les images MEB indiquent sans aucune ambiguïté que les amas de NBT imagés peuvent présenter des formes géométriques bien précises, avec des angles bien précis, comme :

- beaucoup d'hexagones ou parties d'hexagones (disons des motifs 3D à section hexagonale)
- des cubes

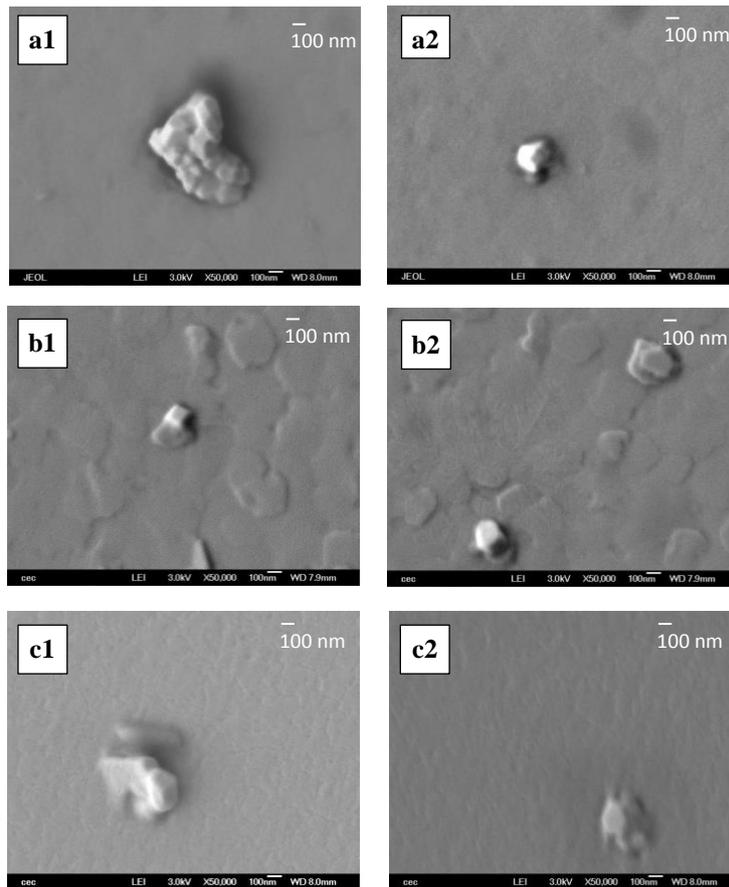
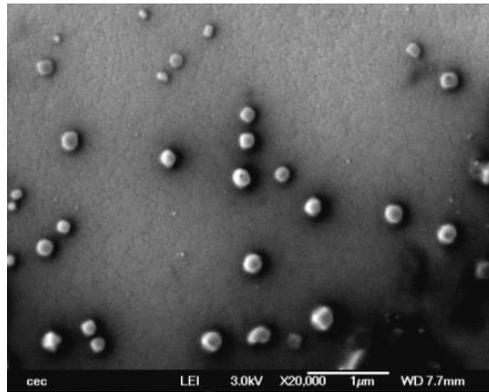


Figure 146 : Images MEB (grandissement x50 000) collectées sur la surface des différents échantillons élaborés : (a) NBT/Pt/saphir-c, (b) NBT/Pt/SrTiO<sub>3</sub> (001), (c) NBT/Pt/SrTiO<sub>3</sub> (011).

Le fait que certains amas de NBT puissent présenter des formes géométriques bien définies, en respectant des angles bien précis (ex : 120°), laisse supposer que ces amas croissent de façon épitaxiale à la surface des électrodes de Pt. Bien entendu, tous les amas sondés ne présentent pas systématiquement de formes géométriques bien définies.

Par ailleurs, il semblerait que le fait que les amas présentent des formes géométriques soit corrélé à une taille minimale de ces mêmes amas : par exemple, au-delà de 50 nm, voire davantage. La **Figure 147** illustre une zone où se regroupent un nombre conséquent d'amas de NBT, isolés les uns des autres. Ce type d'échantillon, obtenu dans des conditions de pression en O<sub>2</sub> différentes (plus forte pression : P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,4 mbar), souligne très clairement ce point : de nombreux amas (voir **Annexe 5**) présentent là encore sans ambiguïté les mêmes formes géométriques bien définies que précédemment.



**Figure 147 : Image MEB (grandissement x20 000) de la surface d'un échantillon élaboré sur un substrat de c-saphir recouvert d'une électrode de Pt : pression en O<sub>2</sub> = 0,4 mbar**

Enfin, nous terminerons par souligner le fait qu'il s'agit exactement du type de microstructure que nous recherchions, dans le sens où il y a une multitude d'objets de NBT de tailles supérieures à 100 nm, sur lesquels il serait beaucoup plus aisé de conduire des mesures électriques. Chaque îlot de NBT est isolé des autres, permettant alors de négliger les influences électrostatiques parasites des grains environnants lors des mesures PFM.

## V.5. Conclusion du chapitre V

Le but de ce chapitre était d'élaborer des objets de NBT de tailles nanométriques, supportés et isolés par deux voies : une physique, l'ablation laser pulsée et l'autre chimique, la voie sol-gel couplée à la technique de dépôt par spin-coating. Le but, à terme, étant de pouvoir mesurer les propriétés électriques locales d'un grain de NBT unique grâce à l'emploi d'un support faisant office d'électrode inférieure (substrat platiné).

Dans un premier temps, des substrats monocristallins vicinaux de saphir-c ont été retenus pour favoriser l'auto-organisation des nano-objets de NBT à la surface du substrat. Les substrats vicinaux subissent tout d'abord un traitement thermique afin d'agrandir la taille des marches par un phénomène de step-bunching. Les objets sont ensuite déposés par les deux voies sur les substrats de saphir-c vicinaux nus. Il s'avère que seule la voie physique permet l'auto-organisation des nano-îlots le long des marches du substrat. Ceux-ci sont de formes sphériques et possèdent une distribution en taille importante. Trois populations de tailles sont alors observées : une petite (50 nm de diamètre pour 5 nm de hauteur), une moyenne (entre 50 et 100 nm de diamètre pour une hauteur variant de 10 à 15 nm) et une grande (jusqu'à 150 nm

de diamètre pour 20 nm de hauteur). La voie chimique, elle, ne permet pas l'auto-arrangement des îlots mais conduit à une distribution en taille des objets plus réduite (entre 150 et 250 nm de diamètre pour une hauteur comprise entre 5 et 10 nm).

Les îlots ont ensuite été déposés par les deux voies sur ces mêmes substrats vicinaux de saphir-*c* recouverts d'une électrode de platine destinée à servir d'électrode inférieure pour la mesure des propriétés électriques. L'insertion de l'électrode de platine modifie totalement la microstructure des échantillons. En effet, sans doute en raison des défauts présents à la surface de l'électrode de platine et servant de sites de nucléation, de très nombreux grains de NBT de très petites tailles sont observés avec parfois des amas de tailles plus importantes. Ce sont ces types d'amas qui nous intéressent pour la réalisation future de mesures électriques.

Les tests standards de lecture/écriture montrent que les contrastes en amplitude et en phase de la réponse piézoélectrique ne sont pas très prononcés. Ces contrastes sont d'origine électrostatique et non électromécanique. Par ailleurs, les mesures I-V montrent que les échantillons présentent aussi des courants de fuite relativement importants. Dans le cas de l'échantillon réalisé par voie physique, des cycles piézoélectriques locaux ont pu être mesurés sur certains grains larges (ou amas), prouvant le caractère polaire des grains de NBT et démontrant ainsi que la structure de ces nano-îlots n'est pas cubique et que ces derniers présentent probablement une symétrie monoclinique. L'ablation laser pulsée est donc une technique adaptée à la fabrication de nano-objets présentant des propriétés polaires.

Enfin, des nano îlots de NBT ont été déposés par voie physique sur différents substrats « classiques » (non vicinaux) recouverts d'une électrode de platine. Trois types de substrats ont été étudiés :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -*c*,  $\text{SrTiO}_3$  (001) et  $\text{SrTiO}_3$  (011). Le but était d'obtenir des électrodes de platine plus « lisses » afin de limiter le phénomène de nucléation multiple au profit de celui de coalescence de NBT sous forme d'îlots isolés suffisamment grands pour permettre la réalisation de mesures électriques. Le contrôle de l'orientation de la croissance de ces électrodes s'est révélé délicat : différentes qualités de croissance du platine ont été observées en fonction de la nature du lot de substrats commerciaux utilisés. Les observations par microscopie électronique à balayage indiquent que les îlots de tailles importantes présentent souvent des formes bien spécifiques et définies (cubes, hexagones...), suggérant une orientation, voire la croissance épitaxiale de ces îlots. Ce résultat est important car, à terme, nous pourrions alors envisager l'étude de l'anisotropie des propriétés électriques des nano-objets de NBT. Enfin, deux substrats permettent d'obtenir des îlots isolés et de tailles satisfaisantes pour réaliser facilement les mesures PFM : le saphir-*c* et  $\text{SrTiO}_3$  (001).



*Conclusion générale et  
perspectives*



Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la poursuite des recherches menées au laboratoire concernant les matériaux ferroélectriques sans plomb. Les objectifs initiaux de ces travaux étaient d'une part l'obtention de films minces de NBT monophasés et épitaxiés sur différents substrats monocristallins et/ou électrodes de nature oxyde et d'autre part la synthèse d'objets de NBT aux échelles nanométriques puis l'analyse de leurs propriétés structurales, microstructurales et électriques.

Ce manuscrit s'est articulé autour de cinq chapitres dont le contenu va être brièvement rappelé. Le **Chapitre I** a présenté le contexte général dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, à savoir la recherche de solutions de substitution aux conventionnels matériaux PZT utilisés dans les dispositifs électro-mécaniques et électro-optiques. Le bilan de ce chapitre indique qu'il subsiste des lacunes dans la littérature concernant :

- la croissance épitaxiale de films minces de NBT pur sur électrodes et/ou substrats monocristallins de nature oxyde,
- la synthèse de nanoparticules de NBT par des voies originales, autres que sol-gel et hydrothermale,
- les mesures des propriétés électriques d'objets nanométriques isolés de NBT.

Le **Chapitre II** est consacré pour partie à la présentation de la technique de dépôt par voie physique employée pour la réalisation de films minces et de nano-îlots de NBT ; à savoir l'ablation laser pulsé. Cette même technique est également utilisée en milieu liquide dans le but d'élaborer des nanoparticules de NBT dispersées dans un solvant. Les différentes techniques de caractérisation structurales et microstructurales employées sont également décrites. Enfin, les méthodes de mesure des propriétés électriques aux échelles locales et macroscopiques sont également listées dans ce chapitre.

Un des objectifs du **chapitre III** était d'obtenir des films minces de NBT épitaxiés sur divers substrats monocristallins de nature oxyde, recouverts ou non de couches tampon épitaxiées et elles aussi de nature oxyde. Puis, lorsque cela était possible, il s'agissait également de mesurer les propriétés de ces films.

L'effet de l'insertion de deux couches tampons différentes sur la croissance des films minces de NBT a tout d'abord été étudié. Parmi les couches tampons retenues figurent :

- une couche de CeO<sub>2</sub>, déposée sur substrats monocristallins de saphir-*c* et *-r*

- l'autre de  $\text{LaNiO}_3$ , déposées sur substrats monocristallins de  $\text{SrTiO}_3(001)$ .

Il s'avère que l'insertion de la couche tampon de  $\text{CeO}_2$  modifie fortement, voire totalement, l'orientation hors du plan des couches minces de NBT pour chaque coupe des substrats de saphir utilisée. Notamment, pour les substrats de saphir-*r*, cette couche tampon de  $\text{CeO}_2$  permet d'atteindre la croissance épitaxiale du film de NBT ; ce qui n'était pas le cas sur saphir-*r* nu. La couche de  $\text{LaNiO}_3$ , quant à elle, ne modifie en rien la croissance épitaxiale du film de NBT selon la direction [001], mais modifie en revanche la microstructure. Il s'agit là, à notre connaissance, des premiers résultats concernant la croissance épitaxiale de NBT pur sur des couches tampons épitaxiées de nature oxyde.

La couche intermédiaire de  $\text{LaNiO}_3$  a par ailleurs servi d'électrode inférieure lors des mesures des propriétés ferroélectriques et diélectriques des films minces de NBT épitaxiés. Concernant plus particulièrement la mesure des propriétés électriques, l'impact du dopage par le manganèse a été également étudié. Aucun effet n'a été observé au niveau des valeurs de permittivité relative. Par contre, une légère diminution des pertes diélectriques est constatée à basse fréquence ( $< 100$  kHz) avec l'ajout en Mn. Aucun effet de ce dernier n'a été en revanche constaté sur les mesures des propriétés ferroélectriques, qui se sont révélées médiocres. Nous suggérons l'existence de fortes interdiffusions entre les éléments chimiques de la couche de  $\text{LaNiO}_3$  et du film de NBT comme étant la principale cause de la dégradation des performances ferroélectriques : cette hypothèse devra bien sûr être vérifiée dans le futur.

Enfin, des mesures d'accordabilité de la permittivité diélectrique en fonction de la tension appliquée ont été réalisées dans le domaine des micro-ondes sur les films minces épitaxiés de NBT, dopés ou non, et déposés sur substrats monocristallins de  $\text{LaAlO}_3(001)$ . Il a été possible d'extraire la valeur de la permittivité et des pertes diélectriques des films en utilisant des modèles déjà développés dans la littérature. Il s'avère que le dopage améliore l'agilité des films mais augmente légèrement la valeur des pertes diélectriques dans cette gamme de fréquences.

Le **chapitre IV** était consacré à la réalisation de nanoparticules de NBT par différentes voies chimiques (sol-gel, hydrothermale, solvothermale, hybride) et une voie physique : l'ablation laser pulsée en milieu liquide.

Nous avons pu constater que la voie sol-gel permet d'obtenir, après calcination à plus de 650°C, des grains de NBT de taille micrométrique, de structure pérovskite, sphériques et constitués de grains plus petits de formes cubiques d'environ 50 nm.

La voie hydrothermale permet d'obtenir des poudres de NBT de taille plus fine (de l'ordre de 500 nm). Les diagrammes de diffraction présentent une asymétrie importante pour les pics de Bragg les plus intenses qui peut être associée à des variations de la composition chimique et/ou des effets de contraintes au sein des particules, ainsi qu'à des défauts plans présents dans la structure en concentration importante. Il s'est avéré que le mode de chauffage (conventionnel ou micro-ondes), le solvant utilisé ainsi que la concentration en agent minéralisant ont un impact sur la structure et la morphologie de grains formés. Le chauffage micro-onde permet de réduire la durée des traitements thermiques et modifie la structure des grains de NBT dans le cas d'un traitement court (1 heure). L'utilisation d'un co-solvant constitué d'eau et d'éthanol conduit à l'obtention de micro-cubes de plusieurs microns.

La voie solvothermale n'a pas permis d'obtenir des poudres monophasées de NBT en raison d'une tendance des précurseurs de bismuth à être réduits en bismuth métallique. Cependant, cette réduction du bismuth a pu être limitée et la fraction de NBT augmentée par l'utilisation d'acétophénone, de nitrate de bismuth le tout dans un milieu faiblement enrichi en hydroxyde de sodium.

Des particules correspondant à la phase pérovskite NBT ont été obtenues pour la première fois dans le cadre d'une synthèse solvothermale hybride, basée sur un système liquide biphasé. Les particules sont de formes cubiques et mesurent entre 60 et 80 nm. De plus, elles semblent, au premier abord, dispersées. Ces résultats demandent à être confirmés mais sont très encourageants.

Les tests préliminaires concernant l'utilisation de l'ablation laser sous liquide pour l'obtention de nanoparticules de NBT ont mis en évidence un effet du solvant utilisé et de sa température sur la nature des nanoparticules obtenues. L'utilisation d'eau froide mène à l'obtention de nanoparticules amorphes tandis qu'une solution de chlorure de sodium permet d'obtenir un mélange de nanoparticules amorphes et cristallisées. De plus, la proportion de particules cristallisées augmente avec la concentration en NaCl. Cette phase cristalline semble correspondre à  $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$  (en se basant sur les données de diffraction électronique). Ce premier résultat d'obtention de nanoparticules cristallisées est encourageant car cette phase

possède en réalité la même composition chimique que NBT ( $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6 = 2 \text{ NBT}$ ). L'utilisation d'eau chaude pure permet, quant à elle, d'obtenir majoritairement des nanoparticules cristallisées, avec un mélange de nanocristaux de NBT et de  $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$ . Malgré l'inhomogénéité structurale de l'échantillon, ces résultats sont très prometteurs. En outre, cette inhomogénéité s'expliquerait peut être en tenant simplement compte du refroidissement de la solution, au départ chaude, se produisant lors des 15 mn correspondant à la durée des expériences d'ablation en milieu liquide.

Le **chapitre V** concernait la réalisation d'objets isolés et supportés de NBT par voie sol-gel et par ablation laser pulsée. Dans un premier temps, des substrats de saphir-*c* vicinaux ont été utilisés dans le but d'isoler et d'auto-organiser les nano-objets à la surface du substrat. Nous avons constaté que seule la voie physique permet de conduire à l'auto-organisation des objets de NBT en les alignant le long des marches du substrat. Trois populations de tailles sont alors observées, une petite (50 nm de diamètre pour 5 nm de hauteur), une moyenne (entre 50 et 100 nm de diamètre pour une hauteur variant de 10 à 15 nm) et une grande (jusqu'à 150 nm de diamètre pour 20 nm de hauteur). En revanche, la voie chimique permet d'obtenir des objets présentant une dispersion en taille plus réduite. Celle-ci varie alors entre 150 et 250 nm de diamètre pour une hauteur comprise entre 5 et 10 nm.

Afin de mesurer les propriétés électriques de ces objets, les substrats vicinaux de saphir-*c* ont été recouverts d'une électrode de platine épitaxiée déposée par pulvérisation cathodique. Il s'avère que l'insertion de l'électrode de platine modifie la microstructure des échantillons et ne permet plus l'auto-arrangement des nano-objets de NBT. En effet, sans doute en raison des défauts présents à la surface de l'électrode de platine et jouant le rôle de site de nucléation, de très nombreux grains de NBT de tailles très réduites (environ 40 nm latéralement) sont obtenus, rendant ainsi délicates, de par les dimensions mêmes des objets, les mesures des propriétés électriques par PFM. Dans le cas de nano-objets élaborés par PLD, le caractère polaire de grains de tailles suffisantes a notamment été mis en lumière à travers l'obtention claire de cycles piézoélectriques locaux.

De façon à limiter la formation de multiples grains de très petites tailles, nous sommes « revenus » vers l'utilisation de substrats plans dans le but d'obtenir une électrode de platine plus « lisse » et de limiter le phénomène de nucléations multiples. Nous espérons ainsi favoriser les mécanismes conduisant à la coalescence d'îlots de NBT isolés suffisamment grands pour permettre de réaliser plus facilement les mesures piézoélectriques locales. Le

contrôle de l'orientation de la croissance de ces électrodes s'est révélé délicat : différentes qualités de croissance du platine ont été observées en fonction du lot commercial de substrats utilisés, et ce, pour des substrats de même nature. Pour cette étude, trois types de substrats monocristallins (saphir-*c* « classique »,  $\text{SrTiO}_3(001)$  et  $\text{SrTiO}_3(110)$ ) ont été recouverts d'une électrode de platine. Dans le cas de la croissance sur substrats « classiques » de saphir-*c* (où il est possible d'établir une comparaison directe), les nano-objets de NBT s'organisent complètement différemment par rapport à ce qui avait pu être observé précédemment avec l'utilisation des substrats de saphir-*c* vicinaux. Les nano-objets peuvent s'avérer effectivement suffisamment grands et en densité suffisante pour permettre de réaliser plus facilement les mesures électriques par PFM.

Après avoir établi ce bilan, nous pouvons proposer les perspectives suivantes :

Concernant les films minces de NBT, il faudrait tenter de réduire les pertes diélectriques à basses fréquences trop importantes. Le dopage par le manganèse a donné des résultats intéressants. Des recuits *ex situ*, voire *in situ*, des films (simplement sous air ou sous flux d' $\text{O}_2$ ) peuvent être envisagés afin de relaxer les contraintes d'interface, diminuer la teneur en lacunes d'oxygène et conduire à un éventuel grossissement des grains.

Il est nécessaire d'essayer d'expliquer l'asymétrie des pics de Bragg constatée dans les diagrammes de diffraction des rayons X collectés sur certaines poudres réalisées par voies de synthèse hydrothermales conventionnelles ou hybrides. Il est envisagé d'effectuer des mesures de diffusion totale du rayonnement X sur des échantillons pulvérulents de NBT élaborés par ces différentes voies (sol-gel, hydrothermale, hybride...), mais aussi simplement par voie de chimie à l'état solide. Le but sera alors d'extraire de ces mesures la fonction de distribution de paires, dans l'objectif de retirer des informations structurales sur l'ordre local dans NBT. En particulier, il serait passionnant de comprendre comment l'organisation à l'échelle locale peut éventuellement être affectée par la voie de synthèse, tout en conservant une structure moyenne identique ou fortement similaire.

Plusieurs utilisations peuvent être faites des suspensions de nanoparticules obtenues par ablation laser en milieu liquide. Après nous être assurés que les expériences sont

répétables, que l'effet de la température de l'eau et que le caractère plus ou moins ioniques de la solution aqueuse sont réels, nous envisageons d'utiliser les nanoparticules de NBT et/ou de  $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$  comme germes pour la croissance future en suspension de nanoparticules de NBT par voies hydro ou solvothermale.

Dans le même ordre d'idée, nous envisageons de déposer quelques gouttes des suspensions obtenues par ablation laser en milieu liquide sur des substrats par spin-coating. Ces substrats pourront alors être positionnés dans l'enceinte d'ablation laser sous vide, pour pouvoir reproduire les mêmes expériences que celles décrites dans ce manuscrit, à savoir se limiter à 100 tirs laser sur la cible de NBT. Nous espérons ainsi que les nanoparticules situées à la surface du substrat agiront alors comme germes et que la matière provenant du plasma viendra alors s'accumuler autour de ces germes afin de former des nano-îlots de NBT en tailles et densité suffisantes.

Les nano-objets obtenus à la fin du chapitre V présentent une taille satisfaisante : leurs propriétés électriques locales devront être mesurées par PFM. Des formes différentes ayant été observées, il se pourrait, que les différents échantillons élaborés puissent servir dans le futur à l'étude de l'anisotropie des propriétés à l'échelle locale des îlots de NBT. Par ailleurs, il faudrait également, spécifiquement pour ces échantillons, améliorer la qualité de nos acquisitions par diffraction des rayons X en utilisant un porte échantillon évidé autour d'un plot central permettant de supporter l'échantillon. Ceci devrait ainsi limiter la diffusion provoquée par le porte-échantillon ; diffusion qui « noie » actuellement au sein du bruit du fond les pics de Bragg caractéristiques des îlots de NBT déposés.

Enfin, il est nécessaire de clairement contrôler l'orientation de croissance du platine, qui est un paramètre clé pour la réalisation d'objets clairement isolés et présentant des tailles suffisantes pour les mesures des propriétés électriques locales. Des traitements chimiques et thermiques similaires à ceux entrepris par Koster *et al.* [249], visant à contrôler la terminaison chimique de substrats de  $\text{SrTiO}_3$ , pourraient être appliqués afin d'obtenir un état de surface plus propice à une croissance épitaxiale des électrodes de platine, avec orientation unique.

Ces travaux ont été réalisés au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de traitement de surfaces (SPCTS). Plusieurs étroites collaborations ont eu lieu avec :

- l'Institut des Sciences Chimique de Rennes, où ont été réalisées les électrodes de platine par pulvérisation cathodique ainsi que tous les échantillons élaborés par ablation laser pulsée (en enceinte sous vide),
- l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, où ont été effectuées les mesures de propriétés électriques locales des nano-objets de NBT supportés par microscopie à force atomique fonctionnant en mode piezoréponse,
- l'Institut XLim à Limoges, où ont été mesurées les propriétés électriques macroscopiques des films dans le domaine des micro-ondes et réalisées les électrodes supérieures par photolithographie.

Les résultats obtenus lors de ces travaux ont pour l'heure donné lieu au proceeding et à la publication suivante :

**Epitaxial growth and properties of lead-free ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition on various single crystal substrates,**

F. Jean, M. Bousquet, J.-R. Duclère, A. Boule, F. Rémondier, S. Députier, J.-C. Orlianges, P. Marchet, and M. Guilloux-Viry, Applications of Ferroelectrics held jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM), 2012 Intl Symp, 2012.

**Randomly organized and self-assembled  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanodots elaborated by sol-gel and pulsed laser deposition routes**

F. Jean, J.-R. Duclère, F. Rémondier, A. Boule, S. Députier, V. Coudert, and M. Guilloux-Viry, Materials Letters, vol. 107, pp. 299–302, Sep. 2013.



# *Références bibliographiques*



- 
- [1] K.C. Kao, Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes, Elsevier Academic Press, 2004.
  - [2] S. Katzir, The beginnings of piezoelectricity: a study in mundane physics, Springer-Verlag New York Inc., 2006.
  - [3] S.B. Lang, Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool, *Physics Today*. 58 (2005) 31–36.
  - [4] M. Trainer, Kelvin and piezoelectricity, *European Journal of Physics*. 24 (2003) 535–542.
  - [5] J. Curie, P. Curie, Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances De l'Académie Des Sciences, Séance Du 26 Décembre 1881*. 093 (1881) 1137–1140.
  - [6] J. Holterman, P. Groen, *An Introduction to Piezoelectric Materials and Components*, Stichting Applied Piezo, 2012.
  - [7] J. Kreisel, W. Kleemann, R. Haumont, *Les matériaux multiferroïques*, *Reflets De La Physique*. (2008) 10–13.
  - [8] J.G. Simmons, Theory of metallic contacts on high resistivity solids - I. Shallow traps, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 32 (1971) 1987–1999.
  - [9] J.G. Simmons, Theory of metallic contacts on high resistivity solids - II. Deep traps, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 32 (1971) 2581–2591.
  - [10] H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, A.I. Kingon, O. Auciello, Influence of platinum interlayers on the electrical properties of RuO<sub>2</sub>/Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> capacitor heterostructures, *Applied Physics Letters*. 66 (1995) 239–241.
  - [11] J. Lee, L. Johnson, A. Safari, R. Ramesh, T. Sands, H. Gilchrist, et al., Effects of crystalline quality and electrode material on fatigue in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin film capacitors, *Applied Physics Letters*. 63 (1993) 27–29.
  - [12] B. Jaffe, W.R. Cook, H.L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, 1971.
  - [13] B. Noheda, D.E. Cox, Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions, *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 79 (2006) 5–20.
  - [14] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park, A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution, *Applied Physics Letters*. 74 (1999) 2059.
  - [15] B. Noheda, Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 6 (2002) 27–34.
  - [16] H. Fu, R.E. Cohen, Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics, *Nature*. 403 (2000) 281–283.
  - [17] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 1153–1177.
  - [18] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J Mater Sci*. 44 (2009) 5049–5062.
  - [19] Directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage, *Journal Officiel*. (2000) 34–43.
  - [20] Directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, *Journal officiel de l'Union européenne*. (2003) 19–23.
  - [21] Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), (2008).
  - [22] C.A.-P. de Araujo, J.D. Cuchiario, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott, Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes, *Nature*. 374 (1995) 627–629.

- [23] M.M. Vijatovic, J.D. Bobic, B.D. Stojanovic, History and challenges of barium titanate: Part I, *Science of Sintering*. 40 (2008) 155–165.
- [24] M.M. Vijatovic, J.D. Bobic, B.D. Stojanovic, History and challenges of barium titanate: Part II, *Science of Sintering*. 40 (2008) 235–244.
- [25] B. Malic, A. Bencan, T. Rojac, M. Kosec, Lead-free Piezoelectrics Based on Alkaline Niobates : Synthesis, Sintering and Microstructure, *Acta chimica slovenica*. 55 (2008) 719–726.
- [26] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiNbO}_3$  ceramics, *Applied Physics Letters*. 85 (2004) 4121.
- [27] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato,  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiTaO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Materials Letters*. 59 (2005) 241–244.
- [28] P.V.B. Rao, E.V. Ramana, T.B. Sankaram, Electrical properties of  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Journal of Alloys and Compounds*. 467 (2009) 293–298.
- [29] M. Otoničar, S.D. Škapin, M. Spreitzer, D. Suvorov, Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  system, *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 971–979.
- [30] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, New ferroelectrics of complex composition, *Sov. Phys. Solid State*. 2 (1961) 2651–2654.
- [31] J.A. Zvirgzds, P.P. Kapostin, J.V. Zvirgzde, T.V. Kruzina, X-ray study of phase transitions in ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Ferroelectrics*. 40 (1982) 75–77.
- [32] S.B. Vakhrushev, B.E. Kvyatkovskii, N.M. Okuneva, E.L. Plachenova, P.P. Syrnikov, Phase transition in sodium-bismuth titanate, *JETP Letters*. 35 (1982) 134.
- [33] G.O. Jones, 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*. 58 (2002) 168–178.
- [34] V. Dorcet, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ , Université de Limoges, 2008.
- [35] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 25 (1969) 925–946.
- [36] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 28 (1972) 3384–3392.
- [37] S. Gorfman, P.A. Thomas, Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Journal of Applied Crystallography*. 43 (2010) 1409–1414.
- [38] S. Gorfman, A.M. Glazer, Y. Noguchi, M. Miyayama, H. Luo, P.A. Thomas, Observation of a low-symmetry phase in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  crystals by optical birefringence microscopy, *Journal of Applied Crystallography*. 45 (2012) 444–452.
- [39] J. Suchanicz, J. Kwapulinski, X-ray diffraction study of the phase transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Ferroelectrics*. 165 (1995) 249–253.
- [40] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fábry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, et al., Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , *J. Phys.: Condens. Matter*. 16 (2004) 2719.
- [41] A.M. Balagurov, E.Y. Koroleva, A.A. Naberezhnov, V.P. Sakhnenko, B.N. Savenko, N.V. Ter-Oganessian, et al., The rhombohedral phase with incommensurate modulation in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , *Phase Transitions*. 79 (2006) 163–173.
- [42] J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm, J. Warczewski, High temperature X-ray single crystal study of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , *Phase Transitions*. 70 (1999) 223–229.

- [43] V.A. Shuvaeva, D. Zekria, A.M. Glazer, Q. Jiang, S.M. Weber, P. Bhattacharya, et al., Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric  $(K_xNa_{1-x})_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ , *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 174114.
- [44] J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P.A. Thomas, A.M. Glazer, T.R. Welberry, et al., High-pressure x-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: Application to  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ , *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 014113.
- [45] V. Dorcet, G. Trolliard, A transmission electron microscopy study of the A-site disordered perovskite  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ , *Acta Materialia.* 56 (2008) 1753–1761.
- [46] E. Aksel, J.S. Forrester, J.C. Nino, K. Page, D.P. Shoemaker, J.L. Jones, Local atomic structure deviation from average structure of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ : Combined x-ray and neutron total scattering study, *Physical Review B.* 87 (2013) 104113.
- [47] D.S. Keeble, E.R. Barney, D.A. Keen, M.G. Tucker, J. Kreisel, P.A. Thomas, Bifurcated Polarization Rotation in Bismuth-Based Piezoelectrics, *Advanced Functional Materials.* 23 (2013) 185–190.
- [48] V.A. Isupov, Ferroelectric  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  and  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  Perovskites and Their Solid Solutions, *Ferroelectrics.* 315 (2005) 123–147.
- [49] S.M. Emel'yanov, I.P. Raevskii, V.G. Smotrakov, F.I. Savenko, Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals, *Soviet Physics Solid State.* 26 (1984) 1151.
- [50] X.Y. Zhou, H.S. Gu, Y. Wang, W.Y. Li, T.S. Zhou, Piezoelectric properties of Mn-doped  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.92}Ba_{0.08}TiO_3$  ceramics, *Materials Letters.* 59 (2005) 1649–1652.
- [51] Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun, et al., Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$  ceramics, *Materials Chemistry and Physics.* 90 (2005) 111–115.
- [52] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics.* 105 (2009) 084112.
- [53] J.R. Gomah-Petry, Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb:  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ – $MTiO_3$  (M = Ba, Sr, Ca), Université de Limoges, 2002.
- [54] J. Li, G. Wang, H. Wang, C. Tang, Y. Wang, C. Liang, et al., In situ self-assembly synthesis and photocatalytic performance of hierarchical  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  micro/nanostructures, *Journal of material chemistry.* 19 (2009) 2253–2258.
- [55] M. Zeng, S.W. Or, H.L.W. Chan, First-principles study on the electronic and optical properties of  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  lead-free piezoelectric crystal, *Journal of Applied Physics.* 107 (2010) 043513.
- [56] C.-Y. Kim, T. Sekino, K. Niihara, Optical, mechanical, and dielectric properties of  $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$  thin film synthesized by sol–gel method, *J Sol-Gel Sci Technol.* 55 (2010) 306–310.
- [57] M. Bousquet, J.-R. Duclère, E. Orhan, A. Boule, C. Bachelet, C. Champeaux, Optical properties of an epitaxial  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  thin film grown by laser ablation: Experimental approach and density functional theory calculations, *Journal of Applied Physics.* 107 (2010) 104107.
- [58] S. Zhang, M. Han, J. Zhang, Y. Li, Z. Hu, J. Chu, Optoelectronic and Ferroelectric Properties of Cerium-Doped  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{0.99}Fe_{0.01})O_3$  Nanocrystalline Films on (111) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si: A Composition-Dependent Study, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 3191–3198.
- [59] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka, Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, *Ceramic Transitions.* 167 (2004) 213–221.

- [60] Z.H. Zhou, J.M. Xue, W.Z. Li, J. Wang, H. Zhu, J.M. Miao, Leakage current and charge carriers in  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin film, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 642–648.
- [61] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -and  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control.* 56 (2009) 1595–1612.
- [62] H. Yan, D. Xiao, P. Yu, J. Zhu, D. Lin, G. Li, The dependence of the piezoelectric properties on the differences of the A-site and B-site ions for  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ -based ceramics, *Materials & Design.* 26 (2005) 474–478.
- [63] M. Spreitzer, M. Valant, D. Suvorov, Sodium deficiency in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *J. Mater. Chem.* 17 (2006) 185–192.
- [64] Y.S. Sung, J.M. Kim, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, H.H. Chong, et al., Effects of Na nonstoichiometry in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$  ceramics, *Applied Physics Letters.* 96 (2010) 022901.
- [65] X.X. Wang, X.G. Tang, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Effect of excess  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the electrical properties and microstructure of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  ceramics, *Appl. Phys. A.* 80 (2005) 1071–1075.
- [66] X.X. Wang, K.W. Kwok, X.G. Tang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Electromechanical properties and dielectric behavior of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{(1-1.5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Solid State Communications.* 129 (2004) 319–323.
- [67] R. Zuo, S. Su, Y. Wu, J. Fu, M. Wang, L. Li, Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics, *Materials Chemistry and Physics.* 110 (2008) 311–315.
- [68] C. Xu, D. Lin, K.W. Kwok, Structure, electrical properties and depolarization temperature of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Solid State Sciences.* 10 (2008) 934–940.
- [69] M. Chen, Q. Xu, B.H. Kim, B.K. Ahn, J.H. Ko, W.J. Kang, et al., Structure and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society.* 28 (2008) 843–849.
- [70] F. Rémondière, B. Malič, M. Kosec, J.-P. Mercurio, Synthesis and crystallization pathway of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin film obtained by a modified sol–gel route, *Journal of the European Ceramic Society.* 27 (2007) 4363–4366.
- [71] C.-Y. Kim, T. Sekino, Y. Yamamoto, K. Nihara, The Synthesis of Lead-Free Ferroelectric  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  Thin Film by Solution-Sol–Gel Method, *J Sol-Gel Sci Technol.* 33 (2005) 307–314.
- [72] C.H. Yang, Z. Wang, Q.X. Li, J.H. Wang, Y.G. Yang, S.L. Gu, et al., Properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectric films prepared by chemical solution decomposition, *Journal of Crystal Growth.* 284 (2005) 136–141.
- [73] T. Yu, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Preparation and properties of sol–gel-derived  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free ferroelectric thin film, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3563–3566.
- [74] X.-G. Tang, J. Wang, X.-X. Wang, H.L.-W. Chan, Preparation and Electrical Properties of Highly (111)-Oriented  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  Thin Films by a Sol–Gel Process, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5293–5296.
- [75] T. Hayashi, T. Kogure, W. Sakamoto, Chemical Solution Processing and Properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  Thin Films, in: *Sixteenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2007*: pp. 104–105.

- [76] H. Zhou, X. Liu, N. Qin, D. Bao, Strong red emission in lead-free ferroelectric Pr<sup>3+</sup>-doped Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films without the need of charge compensation, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011) 034102.
- [77] T. Zhang, X. Zhang, L. Ding, W. Zhang, Study on Resistance Switching Properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films Using Impedance Spectroscopy, *Nanoscale Res Lett*. 4 (2009) 1309–1314.
- [78] H. Ji, W. Ren, L. Wang, P. Shi, X. Chen, X. Wu, et al., Structure and electrical properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric thick films derived from a polymer modified sol-gel method, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 58 (2011) 2042–2049.
- [79] F. Rémondière, A. Wu, P.M. Vilarinho, J.P. Mercurio, Piezoforce microscopy study of lead-free perovskite Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films, *Applied Physics Letters*. 90 (2007) 152905.
- [80] J. Xu, Y. Liu, R.L. Withers, F. Brink, H. Yang, M. Wang, Ferroelectric and non-linear dielectric characteristics of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited via a metallorganic decomposition process, *Journal of Applied Physics*. 104 (2008) 116101.
- [81] J. Schwarzkopf, M. Schmidbauer, A. Duk, A. Kwasniewski, S.B. Anooz, G. Wagner, et al., Growth of epitaxial sodium-bismuth-titanate films by metal-organic chemical vapor phase deposition, *Thin Solid Films*. 520 (2011) 239–244.
- [82] A. Duk, J. Schwarzkopf, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, R. Fornari, Impact of the crystallographic structure of epitaxially grown strained sodium–bismuth–titanate thin films on local piezo- and ferroelectric properties, *Materials Research Bulletin*. 47 (2012) 2056–2061.
- [83] S. Quignon, C. Soyer, D. Remiens, Synthesis and Electrical Properties of Sputtered (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Films on Silicon Substrate, *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 3180–3184.
- [84] Z.H. Zhou, J.M. Xue, W.Z. Li, J. Wang, H. Zhu, J.M. Miao, Ferroelectric and electrical behavior of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films, *Applied Physics Letters*. 85 (2004) 804.
- [85] J. Wu, G. Kang, H. Liu, J. Wang, Ferromagnetic, ferroelectric, and fatigue behavior of (111)-oriented BiFeO<sub>3</sub>/(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> lead-free bilayered thin films, *Applied Physics Letters*. 94 (2009) 172906.
- [86] S. Quignon, C. Soyer, D. Remiens, Synthesis and characterization of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> (NBT) thin films, in: *European Materials Research Society Spring Meeting, E-MRS Spring 2009, Symposium G: Fundamentals and Technology of Multifunctional Oxide Thin Films, 2009*.
- [87] A.S. Daryapurkar, J.T. Kolte, P.R. Apte, P. Gopalan, Structural and electrical properties of sodium bismuth titanate (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>) thin films optimized using the Taguchi approach, *Ceramics International*. (Article in press).
- [88] M. Bousquet, J.-R. Duclère, B. Gautier, A. Boule, A. Wu, S. Députier, et al., Electrical properties of (110) epitaxial lead-free ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films grown by pulsed laser deposition: Macroscopic and nanoscale data, *Journal of Applied Physics*. 111 (2012) 104106.
- [89] J.-R. Duclère, C. Cibert, A. Boule, V. Dorcet, P. Marchet, C. Champeaux, et al., Lead-free Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films grown by Pulsed Laser Deposition on epitaxial platinum bottom electrodes, *Thin Solid Films*. 517 (2008) 592–597.
- [90] A.S. Daryapurkar, J.T. Kolte, P. Gopalan, Effect of Barium Titanate buffer layer on dielectric properties of Sodium Bismuth Titanate thin films grown using Pulsed Laser Deposition, in: *Applications of Ferroelectrics Held Jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp*

- Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM), 2012 Intl Symp, 2012.
- [91] M. Bousquet, J.-R. Duclère, C. Champeaux, A. Boule, P. Marchet, A. Catherinot, et al., Macroscopic and nanoscale electrical properties of pulsed laser deposited (100) epitaxial lead-free  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films, *Journal of Applied Physics*. 107 (2010) 034102.
- [92] M.S.B. Darby, S. Guerin, B.E. Hayden, H.-J. Schreiner, S. Yakovlev, High throughput physical vapour deposition and dielectric and ferroelectric screening of  $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$  thin-film libraries, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 014104.
- [93] Y. Tanaka, T. Harigai, H. Adachi, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, et al., Strain-driven control of piezoelectricity in  $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  epitaxial thin films, *Applied Physics Letters*. 102 (2013) 192901.
- [94] H. Adachi, Y. Tanaka, T. Harigai, M. Ueda, E. Fujii, Large Transverse Piezoelectricity in Strained  $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  Epitaxial Thin Films on  $\text{MgO}(110)$ , *Applied Physics Express*. 4 (2011) 051501.
- [95] Y. Tanaka, T. Harigai, M. Ueda, H. Adachi, E. Fujii, Structural Modification and Large Piezoelectricity of Strained  $(\text{Na, Bi}) \text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  Epitaxial Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 3547–3553.
- [96] T. Harigai, Y. Tanaka, H. Adachi, E. Fujii, Piezoelectric Properties of Lead-Free  $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (001) Epitaxial Thin Films around the Morphotropic Phase Boundary, *Applied Physics Express*. 3 (2010) 111501.
- [97] D.Y. Wang, N.Y. Chan, S. Li, S.H. Choy, H.Y. Tian, H.L.W. Chan, Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in doped lead-free  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  thin films, *Applied Physics Letters*. 97 (2010) 212901.
- [98] A. Wold, B. Post, E. Banks, Rare Earth Nickel Oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4911–4913.
- [99] K.M. Satyalakshmi, R.M. Mallya, K.V. Ramanathan, X.D. Wu, B. Brainard, D.C. Gautier, et al., Epitaxial metallic  $\text{LaNiO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters*. 62 (1993) 1233.
- [100] H. Han, J. Zhong, S. Kotru, P. Padmini, X.Y. Song, R.K. Pandey, Improved ferroelectric property of  $\text{LaNiO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{LaNiO}_3$  capacitors prepared by chemical solution deposition on platinized silicon, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 092902.
- [101] D. Bao, K. Ruan, T. Liang, Structure and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  thin films on  $\text{LaNiO}_3$ -Coated thermally oxidized Si substrates, *J Sol-Gel Sci Technol*. 42 (2007) 353–356.
- [102] R. Martínez, A. Kumar, R. Palai, R.S. Katiyar, J.F. Scott, Study of physical properties of integrated ferroelectric/ferromagnetic heterostructures, *Journal of Applied Physics*. 107 (2010) 114107.
- [103] X. Yang, X. Wu, W. Ren, P. Shi, X. Yan, H. Lei, et al., Effects of  $\text{LaNiO}_3$  buffer layers on preferential orientation growth and properties of  $\text{PbTiO}_3$  thin films, *Ceramics International*. 34 (2008) 1035–1038.
- [104] T. Li, G. Wang, D. Remiens, X. Dong, Characteristics of highly (001) oriented  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  films grown on  $\text{LaNiO}_3$  bottom electrodes by RF magnetron sputtering, *Ceramics International*. 39 (2013) 1359–1363.
- [105] L. Qiao, X. Bi, Effect of different buffer layers on the microstructure and dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  thin films grown on Si substrates, *Journal of Alloys and Compounds*. 477 (2009) 560–564.

- [106] Y.W. Li, Z.G. Hu, J.L. Sun, X.J. Meng, J.H. Chu, Effects of LaNiO<sub>3</sub> bottom electrode on structural and dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> films fabricated by sol-gel method, *Applied Physics Letters*. 92 (2008) 042901.
- [107] Y. Guo, D. Akai, K. Sawada, M. Ishida, Dielectric and ferroelectric properties of highly (100)-oriented (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> thin films grown on LaNiO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si substrates by chemical solution deposition, *Solid State Sciences*. 10 (2008) 928–933.
- [108] H. Miyazaki, T. Goto, Y. Miwa, T. Ohno, H. Suzuki, T. Ota, et al., Preparation and evaluation of LaNiO<sub>3</sub> thin film electrode with chemical solution deposition, *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 1005–1008.
- [109] R. Scherwitzl, S. Gariglio, M. Gabay, P. Zubko, M. Gibert, J.-M. Triscone, Metal-Insulator Transition in Ultrathin LaNiO<sub>3</sub> Films, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 246403.
- [110] A.X. Gray, A. Janotti, J. Son, J.M. LeBeau, S. Ueda, Y. Yamashita, et al., Insulating state of ultrathin epitaxial LaNiO<sub>3</sub> thin films detected by hard x-ray photoemission, *Phys. Rev. B*. 84 (2011) 075104.
- [111] J. Son, P. Moetakef, J.M. LeBeau, D. Ouellette, L. Balents, S.J. Allen, et al., Low-dimensional Mott material: Transport in ultrathin epitaxial LaNiO<sub>3</sub> films, *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 062114.
- [112] C.H. Yang, G.D. Hu, W.B. Wu, H.T. Wu, F. Yang, Z.Y. Lu, et al., Reduced leakage current, enhanced ferroelectric and dielectric properties in (Ce,Fe)-codoped Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> film, *Applied Physics Letters*. 100 (2012) 022909.
- [113] C. Yang, H. Sui, H. Yang, X. Li, Preparation of perovskite Fe-doped Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin film from polyethylene glycol-modified solution precursor on LaNiO<sub>3</sub>/Si substrate, *Materials Letters*. 102–103 (2013) 109–111.
- [114] T. Yu, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, X.-Y. Chen, L. Sun, N.-B. Ming, et al., Epitaxial growth of conductive LaNiO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser ablation, *Materials Letters*. 26 (1996) 73–76.
- [115] X. Fang, B. Shen, J. Zhai, X. Yao, Preparation and ferroelectric properties of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited on Pt electrodes using LaNiO<sub>3</sub> as buffer layer, *Ceramics International*. 38, Supplement 1 (2012) S83–S86.
- [116] W. Qin, Y. Guo, B. Guo, M. Gu, Dielectric and optical properties of BiFeO<sub>3</sub>–(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films deposited on Si substrate using LaNiO<sub>3</sub> as buffer layer for photovoltaic devices, *Journal of Alloys and Compounds*. 513 (2012) 154–158.
- [117] L. Haitao, W. xiaohui, L. Longtu, Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> powders from the poly vinyl alcohol evaporation route, *Journal of Physics: Conference Series*. 188 (2009) 012058.
- [118] H.H.J. Mohammad, M.M. Siti, R. Awang, M. Yahaya, M.M. Salleh, Effect of annealing temperatures on nanostructure of NBT ceramics prepared via sol-gel method, *Advanced Materials Research*. 364 (2012) 412–416.
- [119] J. Hao, X. Wang, R. Chen, L. Li, Synthesis of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> nanocrystalline powders by stearic acid gel method, *Materials Chemistry and Physics*. 90 (2005) 282–285.
- [120] Y. Lin, C.-W. Nan, J. Wang, H. He, J. Zhai, L. Jiang, Photoluminescence of nanosized Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> synthesized by a sol–gel process, *Materials Letters*. 58 (2004) 829–832.
- [121] C.Y. Kim, T. Sekino, K. Niihara, Synthesis of bismuth sodium titanate nanosized powders by solution/sol–gel process, *Journal of the American Ceramic Society*. 86 (2003) 1464–1467.
- [122] X.L. Zhang, W.P. Tang, H.Y. Wu, B.B. Zhang, X.C. Zheng, Effect of hydrothermal temperatures on the structure of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> nanomaterials, *Advanced Materials Research*. 482-484 (2012) 2573–2576.

- [123] K. Kanie, Y. Numamoto, S. Tsukamoto, T. Sasaki, M. Nakaya, J. Tani, et al., Size-controlled hydrothermal synthesis of bismuth sodium and bismuth potassium titanates fine particles and application to lead-free piezoelectric ceramics, *Materials Transactions*. 52 (2011) 1396–1401.
- [124] L. Yang, Y. Wang, Y. Wang, Sodium nitrate assisted hydrothermal synthesis of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanoflakes, *Advanced Materials Research*. 463-464 (2012) 777–780.
- [125] M.M. Lencka, M. Oledzka, R.E. Riman, Hydrothermal synthesis of sodium and potassium bismuth titanates, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1323–1330.
- [126] T. Lu, J. Dai, J. Tian, W. Song, X. Liu, L. Lai, et al., Synthesis of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  powders through hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*. 490 (2010) 232–235.
- [127] Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, et al., Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  microcubes, *Ceramics International*. 35 (2009) 1657–1659.
- [128] L. Wang, W. Wang, Photocatalytic hydrogen production from aqueous solutions over novel  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  microspheres, *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 3041–3047.
- [129] J. Liu, H. Wang, Y. Hou, M. Zhu, H. Yan, M. Yoshimura, Low-temperature preparation of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanowhiskers by a sol–gel–hydrothermal method, *Nanotechnology*. 15 (2004) 777–780.
- [130] Y.-D. Hou, L. Hou, J.-L. Zhao, M.-K. Zhu, H. Yan, Lead-free Bi-based complex perovskite nanowires: sol–gel–hydrothermal processing and the densification behavior, *Journal of Electroceramics*. 26 (2010) 37–43.
- [131] K. Kanie, H. Sakai, J. Tani, H. Takahashi, A. Muramatsu, Synthesis of bismuth sodium titanate fine particles with different shapes by the gel-sol method, *Materials transactions*. 48 (2007) 2174–2178.
- [132] J. Qi, L. Sun, P. Du, L. Li, Slurry synthesis of bismuth sodium titanate with a transient aurivillius-type structure, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 1044–1048.
- [133] P. Setasuwon, N. Vaneesorn, S. Kijamnajsuk, A. Thanaboonsombut, Nanocrystallization of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  piezoelectric material, *Science and Technology of Advanced Materials*. 6 (2005) 278–281.
- [134] P. Setasuwon, S. Kijamnajsuk, Synthesis of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  submicron particles in molten salt, *Advanced Materials Research*. 55-57 (2008) 161–164.
- [135] D. Maurya, V. Petkov, A. Kumar, S. Priya, Nanostructured lead-free ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  whiskers: synthesis mechanism and structure, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5643–5652.
- [136] L. Sun, J.Q. Qi, P. Du, X.H. Wang, L.T. Li, Synthesis and characterization of  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  nanopowders by pyrogenation-with-sugar-protection method, *Materials Chemistry and Physics*. 113 (2009) 329–333.
- [137] J. Nedderson, G. Chumanov, T.M. Cotton, Laser Ablation of Metals: A New Method for Preparing SERS Active Colloids, *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 1959–1964.
- [138] A. Fojtik, A. Henglein, Laser ablation of films and suspended particles in a solvent - formation of cluster and colloid solutions, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*. 97 (1993) 252 – 254.
- [139] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, Laser Ablation Synthesis of Gold Nanoparticles in Organic Solvents, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 7232–7237.
- [140] V. Amendola, G.A. Rizzi, S. Polizzi, M. Meneghetti, Synthesis of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Toluene: Quenching and Recovery of the Surface Plasmon Absorption, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 23125–23128.

- [141] V. Amendola, M. Meneghetti, Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 4277–4285.
- [142] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and Their Easy Functionalization, *Langmuir*. 23 (2007) 6766–6770.
- [143] Q.A. Drmosh, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, T.A. Saleh, Spectroscopic characterization approach to study surfactants effect on ZnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesis by laser ablation process, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 4661–4666.
- [144] F. Tian, J. Sun, J. Yang, P. Wu, H.-L. Wang, X.-W. Du, Preparation and photocatalytic properties of mixed-phase titania nanospheres by laser ablation, *Materials Letters*. 63 (2009) 2384–2386.
- [145] W. Gong, Z. Zheng, J. Zheng, W. Gao, X. Hu, X. Ren, Luminescence Study of Water-Soluble CdS Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Ablation at High Laser Fluence, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 9983–9987.
- [146] V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, Magnetic Nanoparticles of Iron Carbide, Iron Oxide, Iron@Iron Oxide, and Metal Iron Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 5140–5146.
- [147] J.-L. Guo, Y.-D. Chiou, W.-I. Liang, H.-J. Liu, Y.-J. Chen, W.-C. Kuo, et al., Complex Oxide–Noble Metal Conjugated Nanoparticles, *Advanced Materials*. 25 (2013) 2040–2044.
- [148] D. Amans, C. Malaterre, M. Diouf, C. Mancini, F. Chaput, G. Ledoux, et al., Synthesis of Oxide Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquids Containing a Complexing Molecule: Impact on Size Distributions and Prepared Phases, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 5131–5139.
- [149] L.J. McGilly, J.M. Gregg, Scaling of superdomain bands in ferroelectric dots, *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 132902.
- [150] I. Jung, J.Y. Son, Dip-pen lithography of BiFeO<sub>3</sub> nanodots, *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 3716–3718.
- [151] J. Li, M. Luo, W. Weng, K. Cheng, P. Du, G. Shen, et al., Enhanced field emission from PbTiO<sub>3</sub> nanodots prepared by phase separation approach, *Applied Surface Science*. 256 (2009) 342–345.
- [152] J. Kim, J. Hong, M. Park, W. Zhe, D. Kim, Y.J. Jang, et al., Facile Preparation of PbTiO<sub>3</sub> Nanodot Arrays: Combining Nanohybridization with Vapor Phase Reaction Sputtering, *Advanced Functional Materials*. 21 (2011) 4277–4284.
- [153] V. Amendola, M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3027–3046.
- [154] O. Masson, Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres - Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation, Université de Limoges, 1998.
- [155] A. Boule, Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale, Université de Limoges, 2002.
- [156] O. Masson, A. Boule, R. Guinebretière, A. Lecomte, A. Dager, On the use of one-dimensional position sensitive detector for x-ray diffraction reciprocal space mapping: Data quality and limitations, *Review of Scientific Instruments*. 76 (2005) 063912.
- [157] B. Gautier, J.-R. Duclere, M. Guilloux-Viry, Nanoscale study of the ferroelectric properties of SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films grown by pulsed laser deposition on epitaxial Pt electrodes using atomic force microscope, *Applied Surface Science*. 217 (2003) 108–117.

- [158] B. Gautier, B. Fares, G. Prudon, J.-C. Dupuy, Imaging by atomic force microscopy of the electrical properties difference of the facets of oxygen-ion-induced ripple topography in silicon, *Applied Surface Science*. 231–232 (2004) 136–140.
- [159] M. Bousquet, Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , Université de Limoges, 2010.
- [160] X. Castel, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, J. Lesueur, F. Lalu, High crystalline quality  $\text{CeO}_2$  buffer layers epitaxied on (1 -1 0 2) sapphire for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films, *Journal of Crystal Growth*. 187 (1998) 211–220.
- [161] J.C. Nie, H. Yamasaki, H. Yamada, K. Develos-Bagarinao, Y. Nakagawa, Y. Mawatari, Improvements in the microstructure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on sapphire with self-assembled  $\text{CeO}_2$  buffer layers, *Physica C: Superconductivity*. 412–414, Part 2 (2004) 1272–1276.
- [162] Kyocera Industrial Ceramics Corporation, <http://americas.kyocera.com/kicc/pdf/Kyocera%20Sapphire.pdf>, (2004).
- [163] Š. Gaži, M. Španková, Š. Chromik, I. Vávra, V. Štrbík, P. Gierlowski, et al., The influence of the  $\text{CeO}_2$  buffered r-sapphire microstructure on the quality of the YBCO films determined by microwave measurements, *Vacuum*. 69 (2002) 277–282.
- [164] M. Maul, B. Schulte, P. Häussler, G. Frank, T. Steinborn, H. Fuess, et al., Epitaxial  $\text{CeO}_2$  buffer layers for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on sapphire, *Journal of Applied Physics*. 74 (1993) 2942–2944.
- [165] M. Shirakawa, M. Miura, T. Ohazama, Y. Shingai, A. Saito, M. Mukaida, et al., Fabrication and characterization of YBCO thin film on  $\text{CeO}_2$ /a-plane sapphire substrate, *Physica C: Superconductivity*. 412–414, Part 2 (2004) 1277–1280.
- [166] X.D. Wu, R.C. Dye, R.E. Muenchausen, S.R. Foltyn, M. Maley, A.D. Rollett, et al., Epitaxial  $\text{CeO}_2$  films as buffer layers for high-temperature superconducting thin films, *Applied Physics Letters*. 58 (1991) 2165–2167.
- [167] T. Scherer, P. Marienhoff, R. Herwig, M. Neuhaus, W. Jutzi, Anisotropy on the a, b-plane of c-axis orientated almost twin-free YBCO films on  $\text{NdGaO}_3$ , *Physica C: Superconductivity*. 197 (1992) 79–83.
- [168] F. Jean, M. Bousquet, J.-R. Duclere, A. Boulle, F. Remondiere, S. Deputier, et al., Epitaxial growth and properties of lead-free ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition on various single crystal substrates, in: *Applications of Ferroelectrics Held Jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM), 2012 Intl Symp, 2012*.
- [169] W. Ge, J. Li, D. Viehland, H. Luo, Influence of Mn Doping on the Structure and Properties of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  Single Crystals, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 1372–1377.
- [170] H. Liu, W. Ge, X. Jiang, X. Zhao, H. Luo, Growth and characterization of Mn-doped  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  lead-free ferroelectric single crystal, *Materials Letters*. 62 (2008) 2721–2724.
- [171] C.-S. Tu, S.-H. Huang, C.-S. Ku, H.-Y. Lee, R.R. Chien, V.H. Schmidt, et al., Phase coexistence and Mn-doping effect in lead-free ferroelectric  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  crystals, *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 062903.
- [172] Q. Zhang, Y. Zhang, F. Wang, Y. Wang, D. Lin, X. Zhao, et al., Enhanced piezoelectric and ferroelectric properties in Mn-doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  single crystals, *Applied Physics Letters*. 95 (2009) 102904.
- [173] K. Kang, M.-H. Lim, H.-G. Kim, Y. Choi, H.L. Tuller, I.-D. Kim, et al., Mn-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  high-K gate dielectrics for low voltage organic transistor on polymer substrate, *Applied Physics Letters*. 87 (2005) 242908.

- [174] W. Ge, H. Liu, X. Zhao, W. Zhong, X. Pan, T. He, et al., Growth, optical and electrical properties of pure and Mn-doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric crystals, *Journal of Alloys and Compounds*. 462 (2008) 256–261.
- [175] M. Abazari, E.K. Akdoğan, A. Safari, Effect of manganese doping on remnant polarization and leakage current in  $(\text{K}_{0.44}, \text{Na}_{0.52}, \text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}, \text{Ta}_{0.10}, \text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$  epitaxial thin films on  $\text{SrTiO}_3$ , *Applied Physics Letters*. 92 (2008) 212903–212903–3.
- [176] E. Aksel, P. Jakes, E. Erdem, D.M. Smyth, A. Ozarowski, J. van Tol, et al., Processing of Manganese-Doped  $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3$  Ferroelectrics: Reduction and Oxidation Reactions During Calcination and Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*. 94 (2011) 1363–1367.
- [177] Q. Zhang, X. Li, R. Sun, X. Wu, B. Ren, X. Zhao, et al., Electric properties of Mn doped  $0.95\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.05\text{BaTiO}_3$  crystal after different annealing processes, *Journal of Crystal Growth*. 318 (2011) 870–873.
- [178] M.M. Hejazi, E. Taghaddos, A. Safari, Reduced leakage current and enhanced ferroelectric properties in Mn-doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based thin films, *J Mater Sci*. 48 (2013) 3511–3516.
- [179] W. Sakamoto, N. Makino, B.-Y. Lee, T. Iijima, M. Moriya, T. Yogo, Influence of volatile element composition and Mn doping on the electrical properties of lead-free piezoelectric  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films, *Sensors and Actuators A: Physical*. 200 (2013) 60–67.
- [180] X.-J. Li, Q. Wang, Q.-L. Li, Effects of  $\text{MnO}_2$  addition on microstructure and electrical properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  ceramics, *J Electroceram*. 20 (2008) 89–94.
- [181] J.F. Scott, Ferroelectrics go bananas, *J. Phys.: Condens. Matter*. 20 (2008) 021001.
- [182] L. Pintilie, Charge Transport in Ferroelectric Thin Films, in: *Ferroelectrics - Physical Effects*, InTech, 2011.
- [183] H.-W. Cheng, X.-J. Zhang, S.-T. Zhang, Y. Feng, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, et al., Combinatorial studies of  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3$  thin-film chips, *Applied Physics Letters*. 85 (2004) 2319–2321.
- [184] F.L. Martinez, J. Hinojosa, G. Domenech, F.J. Fernandez-Luque, J. Zapata, R. Ruiz, et al., Dielectric constant tunability at microwave frequencies and pyroelectric behavior of lead-free submicrometer-structured  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 60 (2013) 1595–1602.
- [185] W. Ge, C. Luo, Q. Zhang, J. Li, H. Luo, D. Viehland, Large dielectric tunability in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}x\%\text{BaTiO}_3$  single crystals, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 6 (2012) 397–399.
- [186] F. Fu, J. Zhai, Z. Xu, C. Ye, X. Yao, Temperature dependence of ferroelectric and dielectric properties of textured  $0.98(0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaTiO}_3)\text{--}0.02\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  thick film, *J Mater Sci*. 46 (2011) 1053–1057.
- [187] Š. Kunej, A. Veber, D. Suvorov, Electrical characterization of sol–gel-derived  $(1-x)\text{NBT}\text{--}x\text{NTa}$  ( $0.05 < x < 0.3$ ) thin films, *Ceramics International*. 39 (2013) 5991–5995.
- [188] Š. Kunej, A. Veber, D. Suvorov, Sol–Gel Synthesis and Characterization of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}\text{NaTaO}_3$  Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society*. 96 (2013) 442–446.
- [189] Y. Liu, A.S. Nagra, E.G. Erker, P. Periaswamy, T.R. Taylor, J. Speck, et al.,  $\text{BaSrTiO}_3$  interdigitated capacitors for distributed phase shifter applications, *IEEE Microwave and Guided Wave Letters*. 10 (2000) 448–450.

- [190] M. Al Ahmad, M. Brunet, S. Payan, D. Michau, M. Maglione, R. Plana, Wide-Tunable Low-Field Interdigitated Barium Strontium Titanate Capacitors, *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*. 17 (2007) 769–771.
- [191] D. Ghosh, B. Laughlin, J. Nath, A.I. Kingon, M.B. Steer, J.-P. Maria, Tunable high-quality-factor interdigitated (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> capacitors fabricated on low-cost substrates with copper metallization, *Thin Solid Films*. 496 (2006) 669–673.
- [192] F.A. Houndonougbo, Conception, réalisation, test et optimisation de filtres reconfigurables en fréquence intégrant de nouveaux matériaux ferroélectriques :, thesis, Université de Limoges, n.d.
- [193] V. Laur, A. Rousseau, G. Tanné, P. Laurent, S. Députier, M. Guilloux-Viry, et al., KTa<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric thin film behavior at microwave frequencies for tunable applications, *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*. 53 (2006) 2280–2286.
- [194] J. Nath, D. Ghosh, J.-P. Maria, M.B. Steer, A. Kingon, G.T. Stauff, Microwave properties of bst thin film interdigital capacitors on low cost alumina substrates, in: *Microwave Conference, 2004. 34th European, 2004*: pp. 1497–1500.
- [195] J. Nath, W.M. Fathelbab, P.G. Lam, D. Ghosh, S. Aygiin, K.G. Gard, et al., Discrete Barium Strontium Titanate (BST) Thin-Film Interdigital Varactors on Alumina: Design, Fabrication, Characterization, and Applications, in: *Microwave Symposium Digest, 2006. IEEE MTT-S International, 2006*: pp. 552–555.
- [196] S.E. Moon, H.C. Ryu, M.H. Kwak, Y.T. Kim, S.-J. Lee, K.-Y. Kang, X-Band Phased Array Antenna Using Ferroelectric (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Coplanar Waveguide Phase Shifter, *ETRI Journal*. 27 (2005) 677–684.
- [197] Q. Simon, Y. Corredores, X. Castel, R. Benzerga, R. Sauleau, K. Mahdjoubi, et al., Highly tunable microwave stub resonator on ferroelectric KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> thin film, *Applied Physics Letters*. 99 (2011) 092904.
- [198] A. Rousseau, V. Laur, M. Guilloux-Viry, G. Tanné, F. Huret, S. Députier, et al., Pulsed laser deposited KNbO<sub>3</sub> thin films for applications in high frequency range, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 2353–2360.
- [199] O.G. Vendik, S.P. Zubko, M.A. Nikol'skii, Modeling and calculation of the capacitance of a planar capacitor containing a ferroelectric thin film, *Tech. Phys.* 44 (1999) 349–355.
- [200] K.C. Gupta, R. Garg, R. Chadha, *Computer-Aided Design of Microwave Circuits*, Artech, 1981.
- [201] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Boston: Academic Press, 1990.
- [202] J.-P. Jolivet, J. Livage, M. Henry, *De la solution à l'oxide*, InterEditions, 1994.
- [203] P.H. Mutin, A. Vioux, Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure, *Chem. Mater.* 21 (2009) 582–596.
- [204] A.C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Éd. Septima, 1992.
- [205] G. Demazeau, Solvothermal and hydrothermal processes: the main physico-chemical factors involved and new trends, *Res Chem Intermed.* 37 (2011) 107–123.
- [206] I. Bilecka, M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale.* 2 (2010) 1358–1374.
- [207] D. Alonso-Sanjosé, R. Jiménez, I. Bretos, M.L. Calzada, Lead-Free Ferroelectric (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> Thin Films in the Morphotropic Phase Boundary Composition: Solution Processing and Properties, *Journal of the American Ceramic Society.* 92 (2009) 2218–2225.
- [208] F. Rémondière, *Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure pérovskite*, Université de Limoges, 2006.

- [209] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205–1241.
- [210] Y. Liu, Y. Lu, S. Dai, Hydrothermal synthesis of monosized  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  spherical particles under low alkaline solution concentration, *Journal of Alloys and Compounds.* 484 (2009) 801–805.
- [211] X. Jing, Y. Li, Q. Yin, Hydrothermal synthesis of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  fine powders, *Materials Science and Engineering: B.* 99 (2003) 506–510.
- [212] J.F. Trelcat, Synthèses par voies solide et hydrothermale pour céramiques de type BNT-BT-BKT, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 2010.
- [213] D. Hu, X. Kong, K. Mori, Y. Tanaka, K. Shinagawa, Q. Feng, Ferroelectric Mesocrystals of Bismuth Sodium Titanate: Formation Mechanism, Nanostructure, and Application to Piezoelectric Materials, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10542–10551.
- [214] H. Reiss, The Growth of Uniform Colloidal Dispersions, *The Journal of Chemical Physics.* 19 (2004) 482–487.
- [215] D.V. Talapin, A.L. Rogach, M. Haase, H. Weller, Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 12278–12285.
- [216] D.V. Talapin, A.L. Rogach, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Dynamic Distribution of Growth Rates within the Ensembles of Colloidal II–VI and III–V Semiconductor Nanocrystals as a Factor Governing Their Photoluminescence Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5782–5790.
- [217] Y. Jun, J. Choi, J. Cheon, Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes, *Angewandte Chemie International Edition.* 45 (2006) 3414–3439.
- [218] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals, *Angewandte Chemie International Edition.* 46 (2007) 4630–4660.
- [219] M. Niederberger, Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 793–800.
- [220] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, M. Antonietti, Nonaqueous and Halide-Free Route to Crystalline  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , and  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  Nanoparticles via a Mechanism Involving C–C Bond Formation, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9120–9126.
- [221] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801–802.
- [222] D. Pan, S. Jiang, L. An, B. Jiang, Controllable Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse CdS Nanocrystals by a Two-Phase Approach under Mild Conditions, *Advanced Materials.* 16 (2004) 982–985.
- [223] D. Pan, Q. Wang, S. Jiang, X. Ji, L. An, Synthesis of Extremely Small CdSe and Highly Luminescent CdSe/CdS Core–Shell Nanocrystals via a Novel Two-Phase Thermal Approach, *Advanced Materials.* 17 (2005) 176–179.
- [224] D. Pan, N. Zhao, Q. Wang, S. Jiang, X. Ji, L. An, Facile Synthesis and Characterization of Luminescent  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals, *Advanced Materials.* 17 (2005) 1991–1995.
- [225] Q. Wang, D. Pan, S. Jiang, X. Ji, L. An, B. Jiang, A New Two-Phase Route to High-Quality CdS Nanocrystals, *Chemistry – A European Journal.* 11 (2005) 3843–3848.
- [226] N. Zhao, D. Pan, W. Nie, X. Ji, Two-Phase Synthesis of Shape-Controlled Colloidal Zirconia Nanocrystals and Their Characterization, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10118–10124.

- [227] N. Zhao, W. Nie, X. Liu, S. Tian, Y. Zhang, X. Ji, Shape- and Size-Controlled Synthesis and Dependent Magnetic Properties of Nearly Monodisperse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Nanocrystals, *Small*. 4 (2008) 77–81.
- [228] H. Du, S. Wohlrab, M. Weiß, S. Kaskel, Preparation of  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals using a two-phase solvothermal method, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4605–4610.
- [229] D. Pan, Q. Wang, L. An, Controlled synthesis of monodisperse nanocrystals by a two-phase approach without the separation of nucleation and growth processes, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1063–1073.
- [230] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S.-M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi, et al., Size dependence of dielectric properties for nm-sized barium titanate crystallites and its origin, *Journal of the Korean Physical Society*. 46 (2005) 303–307.
- [231] T.-C. Huang, M.-T. Wang, H.-S. Sheu, W.-F. Hsieh, Size-dependent lattice dynamics of barium titanate nanoparticles, *J. Phys.: Condens. Matter*. 19 (2007) 476212.
- [232] M. Hernández-Vélez, Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview, *Thin Solid Films*. 495 (2006) 51–63.
- [233] E. Thune, A. Boulle, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures, *Applied Surface Science*. 256 (2009) 924–928.
- [234] F. Cuccureddu, S. Murphy, I.V. Shvets, M. Porcu, H.W. Zandbergen, N.S. Sidorov, et al., Surface morphology of c-plane sapphire ( $\alpha$ -alumina) produced by high temperature anneal, *Surface Science*. 604 (2010) 1294–1299.
- [235] L. Pham Van, O. Kurnosikov, J. Cousty, Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of  $\alpha$ -alumina, *Surface Science*. 411 (1998) 263–271.
- [236] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, et al., Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication, *Applied Physics Letters*. 67 (1995) 2615–2617.
- [237] V. Dorcet, G. Trolliard, Reinvestigation of Phase Transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition, *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 5061–5073.
- [238] G. Trolliard, V. Dorcet, Reinvestigation of Phase Transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part II: Second Order Orthorhombic to Tetragonal Phase Transition, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5074–5082.
- [239] A. Gupta, B. Mercey, H. Hervieu, B. Raveau, Thin-Film Stabilization of Metastable Phases in the  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$  System, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1011–1016.
- [240] L. Hamed, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, Z.Z. Li, H. Raffy, Support-Promoted Stabilization of the Metastable PZT Pyrochlore Phase by Epitaxial Thin Film Growth, *Journal of Solid State Chemistry*. 158 (2001) 40–48.
- [241] G.V. Franks, Y. Gan, Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing, *Journal of the American Ceramic Society*. 90 (2007) 3373–3388.
- [242] X. Chen, T. Garrent, S.W. Liu, Y. Lin, Q.Y. Zhang, C. Dong, et al., Scanning tunnelling microscopy studies of growth morphology in highly epitaxial c-axis oriented Pt thin film on (0 0 1)  $\text{SrTiO}_3$ , *Surface Science*. 542 (2003) L655–L661.
- [243] G. Koster, G. Rijnders, D.H.A. Blank, H. Rogalla, Surface morphology determined by (001) single-crystal  $\text{SrTiO}_3$  termination, *Physica C: Superconductivity*. 339 (2000) 215–230.
- [244] R. Bachelet, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, Université de Limoges, 2006.

- [245] L. Chen, Y. Zhou, C. Lei, Z.-M. Zhou, Effect of sputtering parameters and sample size on giant magnetoimpedance effect in NiFe and NiFe/Cu/NiFe films, *Materials Science and Engineering: B*. 172 (2010) 101–107.
- [246] M. Guilloux-Viry, C. Thivet, A. Perrin, M. Sergent, M.G. Karkut, C. Rossel, et al., Crystal growth of (110) and (103) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films in-situ deposited by laser ablation on (110) SrTiO<sub>3</sub> single-crystal substrates, *Journal of Crystal Growth*. 132 (1993) 396–404.
- [247] J.-R. Duclere, Croissance épitaxiale par ablation laser et caractérisations de couches minces du matériau ferroélectrique SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Université de Rennes 1, 2002.
- [248] J.M. Huijbregtse, J.H. Rector, B. Dam, Effect of the two (1 0 0) SrTiO<sub>3</sub> substrate terminations on the nucleation and growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films, *Physica. C. Superconductivity and its applications*. 351 (n.d.) 183–199.
- [249] G. Koster, B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, H. Rogalla, Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub>, *Materials Science and Engineering: B*. 56 (1998) 209–212.



# *Annexes*



### Annexe 1 : Protocole de préparation des cibles

Les cibles ont été réalisées par voie solide classique. Les trois poudres de départ sont l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ALDRICH, 99,9%), l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (ALFA AESAR, 99,9%) et le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (MERCK, 99,5%). Ces poudres sont préalablement séchées dans l'étuve à  $200^\circ\text{C}$ , puis stockées dans un dessiccateur. Elles sont ensuite pesées dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir la composition désirée.

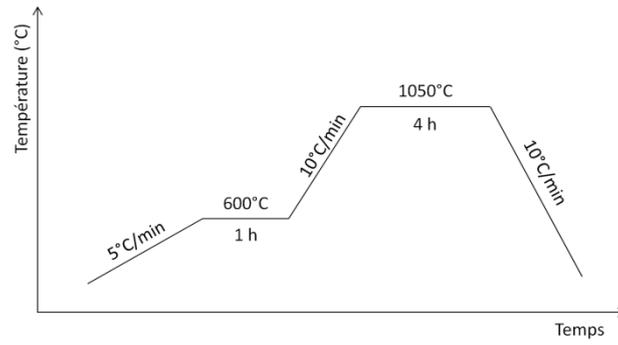
Les poudres sont ensuite intimement mélangées dans un mortier en agate, puis broyées en présence d'acétone ( $\sim 1$  mL par gramme de poudre) dans un broyeur planétaire à billes d'agate pendant environ une demi-heure. Ceci permet de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. L'ensemble est ensuite placé à l'étuve afin d'éliminer le solvant.

La synthèse de NBT est ensuite réalisée à l'air libre dans un four à moufles à une température de  $900^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. La vitesse de montée et de descente en température est égale à  $600^\circ\text{C/h}$ .

Le produit de calcination est ensuite broyé manuellement au mortier en présence de quelques gouttes d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) et de polyéthylène glycol (PEG) à 1% (liant et plastifiant). Une fois séchée, la "pâte" obtenue est ensuite broyée puis tamisée à  $250 \mu\text{m}$  ; on obtient alors une poudre fine ayant une bonne aptitude au frittage.

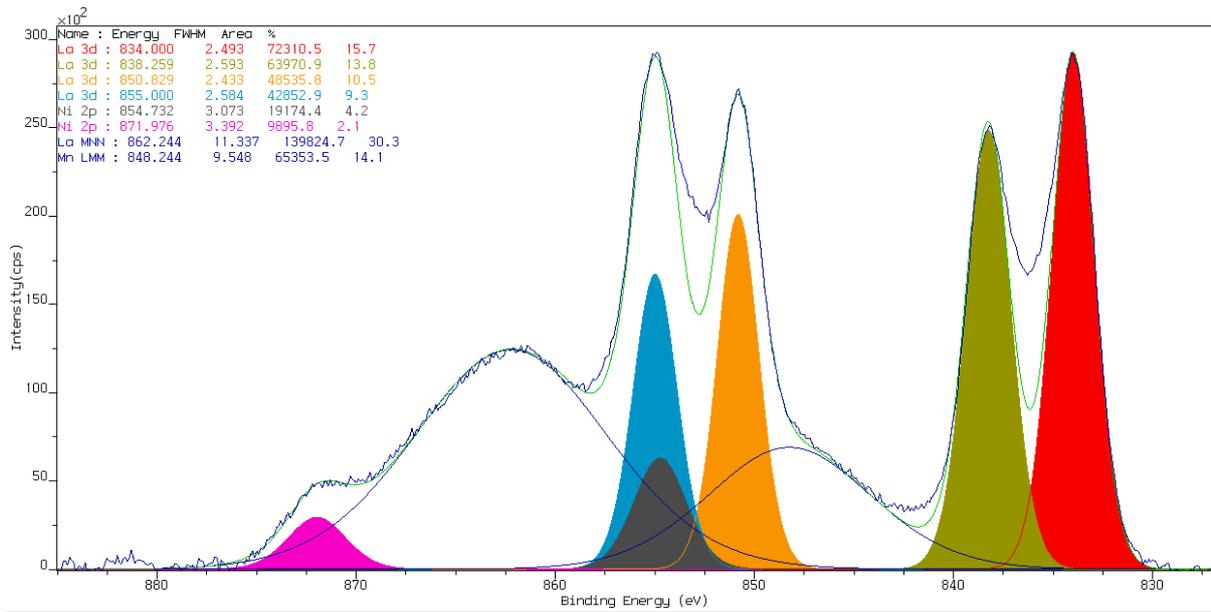
Cette poudre est ensuite mise en forme de manière à obtenir une pastille de 2 cm de diamètre et d'environ 0,6 cm d'épaisseur, sous une pression d'1 MPa. Compte tenu de la volatilité du sodium, un enrichissement en sodium s'avère nécessaire. Ainsi, un excès de 10% molaire en sodium est ajouté.

Les pastilles sont ensuite frittées suivant le cycle présenté en **Figure 35**. Pour finir, nous avons effectué sur les cibles un léger polissage afin d'éliminer les défauts de surface et obtenir une surface la plus plane possible.

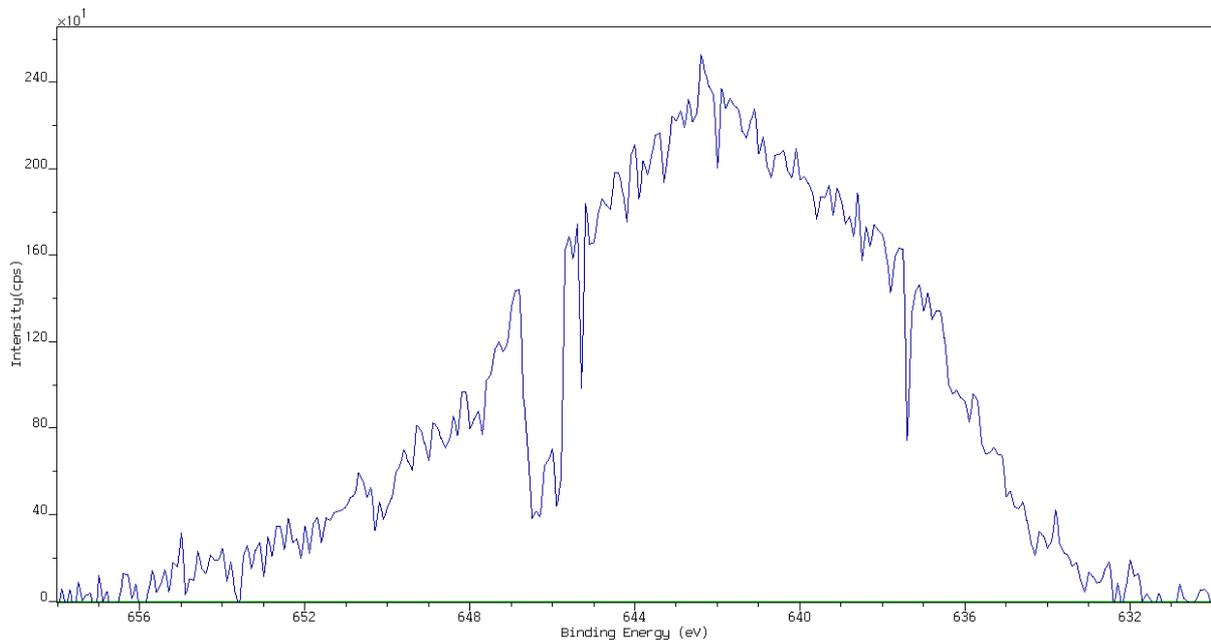


**Figure 148 : Cycle de frittage des cibles de NBT. Le premier palier (à 600°C) est un palier de déliantage, le deuxième (à 1050°C) est le palier de frittage.**

**Annexe 2 : Spectres XPS (Figure 57)**



**Spectre XPS enregistré sur la partie de la couche de LNO laissée à nue autour du doublet spin-orbite du La3d**



**Spectre XPS enregistré sur la partie de la couche de LNO laissée à nue autour de la raie 2p du Mn.**

### Annexe 3 : Procédé de fabrication des capacités inter-digitées.

La technique utilisée est une photolithographie et une gravure pour dessiner les motifs des capacités sur le substrat. La première étape consiste à réaliser une évaporation de Cr/Au puis un lift off permet d'obtenir les électrodes de la capacité et pour finir la métallisation d'or sera épaissie par électrolyse. Les différentes étapes sont décrites ci-après :

- *Nettoyage du substrat + dépôt Cr par évaporation*

Dans le cas de la capacité inter-digitée (topologie coplanaire), la métallisation sera réalisée sur une seule face de l'échantillon (**Figure 149**).

Le nettoyage de l'échantillon est primordial pour une fabrication efficace en microélectronique. Nous avons utilisé un bain d'acétone et d'éthanol pour extraire les impuretés du matériau ferroélectrique.

Une couche de chrome (Cr) de 1 nm d'épaisseur est déposée par évaporation thermique. Cette couche est essentielle pour définir les motifs de la capacité par photolithographie. Nous déposons ensuite par spin coating une couche de PMGI (résine non photosensible) qui servira d'une part de moule pour épaissir les électrodes sans risque de bavure et d'autre part à protéger les espacements entre les doigts. Une résine photosensible 1813 est déposée pour réaliser la photolithographie.

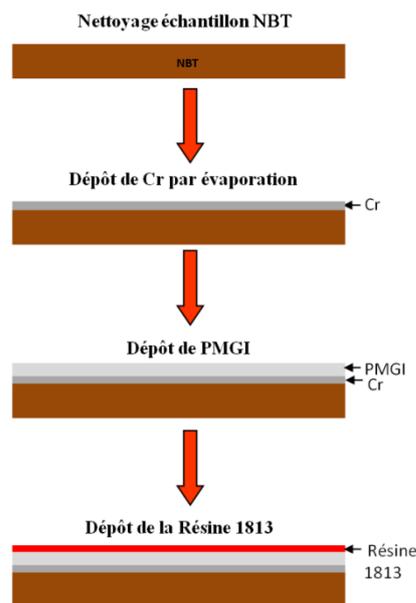
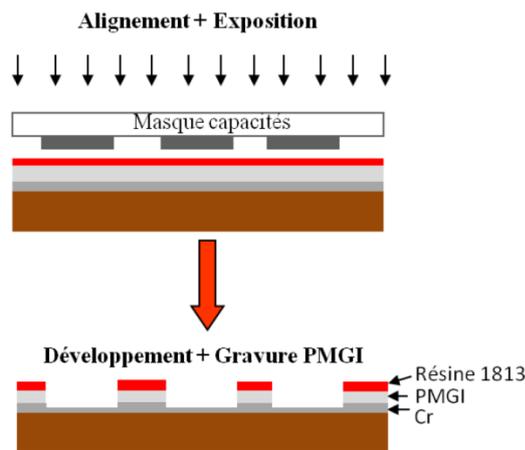


Figure 149 : Etapes préliminaires du procédé de fabrication de la capacité inter-digitée

- *Photolithographie + gravure de la PMGI*

La photolithographie permet de projeter l'image des motifs à réaliser sur l'échantillon. Ainsi l'exposition de la résine photosensible 1813 au rayon UV va insoler les électrodes de la capacité à métalliser. La partie insolée sera donc éliminée par le développeur spécifique à la résine utilisée (Developper concentrate) puis la PMGI est gravée dans un bain de MIF (developper AZ 300 MIF) au travers de la résine. Elle crée ainsi un moule lors de l'épaissement des électrodes (**Figure 150**).



**Figure 150 : Procédé de l'insolation et gravure PMGI**

La résine non insolée permet de protéger les espacements entre les lignes. La gravure de la couche de PMGI est délicate car une sous gravure de celle-ci peut entraîner par la suite l'électrolyse de zones non désirées. Une fois cette étape validée, l'oxyde de chrome est légèrement gravé pour rendre conductrice la surface du substrat avant le dépôt par évaporation de couches de chrome et d'or (Cr/Au).

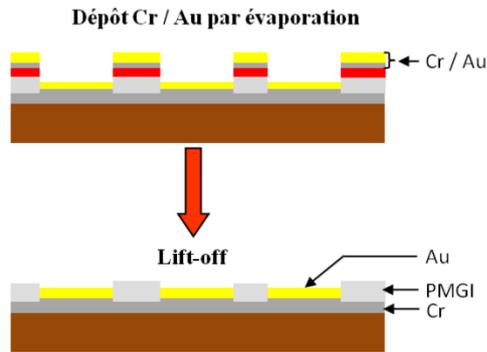
- *Evaporation Cr/Au suivie d'un Lift Off*

Cette évaporation va permettre de créer une couche de chrome (Cr) qui va servir de couche d'accrochage pour l'or et aussi de couche conductrice pour l'électrolyse finale. La couche de chrome déposée est de 150 Å et celle d'or de 1500 Å.

Nous pouvons remarquer dans ce procédé que les électrodes sont gravées avant le dépôt de la couche d'or pour faciliter le retrait de l'or entre les doigts. Ainsi, nous procédons à un Lift off pour enlever l'or et le chrome entre les doigts et sur le reste du circuit où la métallisation n'est pas nécessaire. Il est à noter que les espacements entre les doigts des capacités sont de l'ordre de 10 à 20 µm.

Le Lift off consiste à plonger le circuit après dépôt du Cr/Au dans plusieurs bain d'acétone et d'extraire en attaquant la résine les couches de chrome et d'or (**Figure 151**).

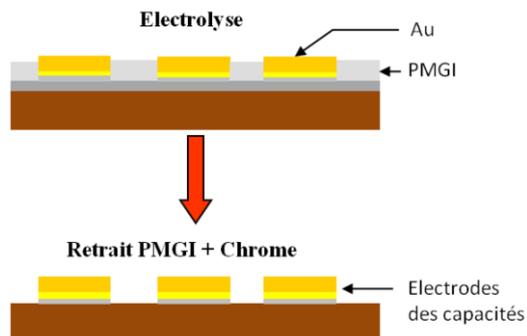
Cette étape aussi est assez délicate car il ne faut pas attaquer le film de PMGI pour ne pas créer une sous gravure. Dans ces conditions, le temps du bain du circuit dans l'acétone doit être contrôlé.



**Figure 151 : Etape intermédiaire avant l'électrolyse : Lift Off**

- *Electrolyse + le retrait du chrome*

Les électrodes de la capacité sont alors épaissies dans un bain électrolytique pour avoir une épaisseur de 3  $\mu\text{m}$  environ (épaisseur obtenue avec le moule par PMGI). Nous avons ensuite effectué une gravure complète des couches de PMGI et de chrome (**Figure 152**).



**Figure 152 : Procédé final de la fabrication de la capacité inter-digitée**

Les capacités ainsi fabriquées sont plongées dans un bain de removeur PG (solvant) portée à 75 ° C sous agitation pour décaper les résidus de résines du circuit.

**Annexe 4 : images de microscopie électronique en transmission présentées au chapitre IV, partie III.**

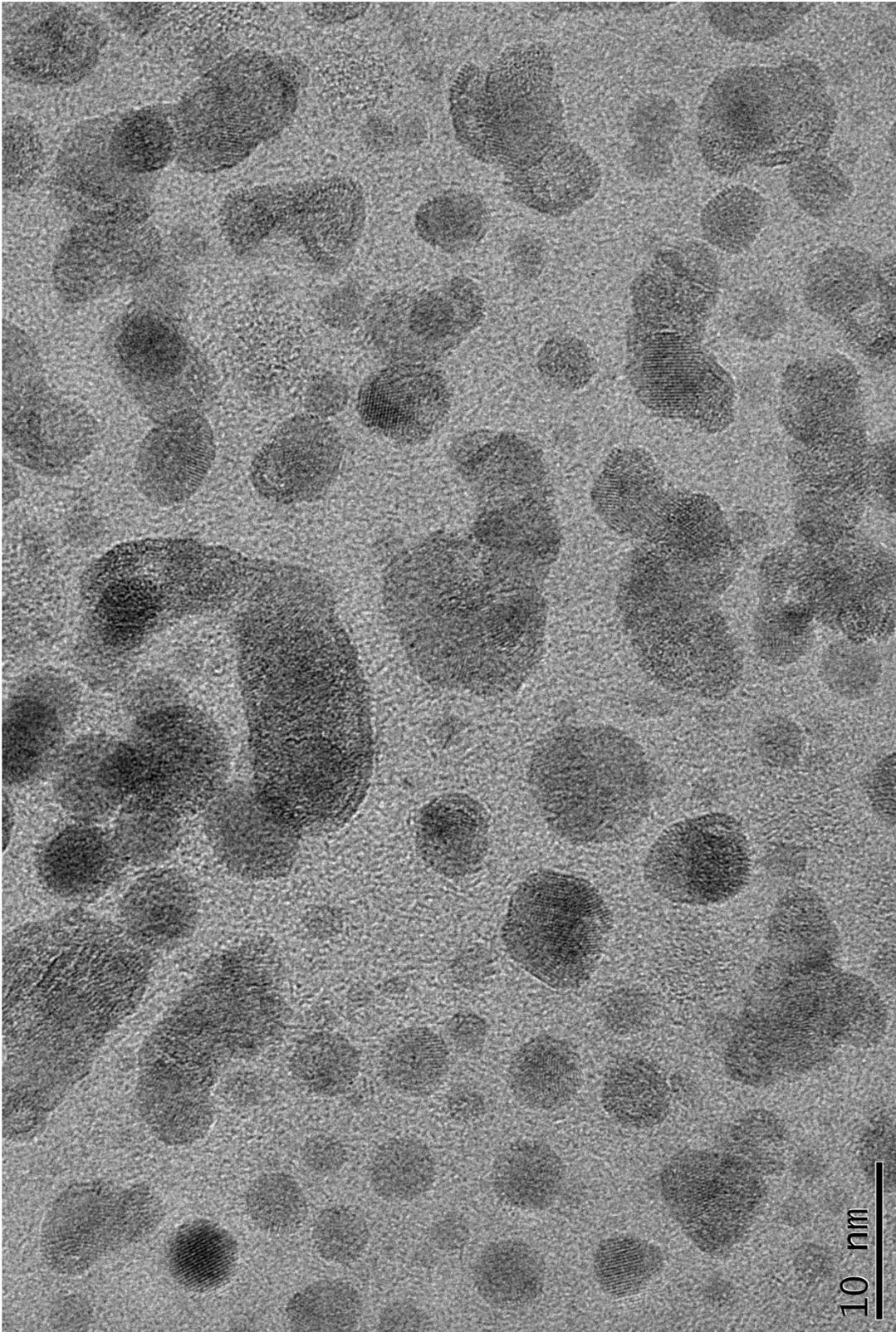


Figure 109c

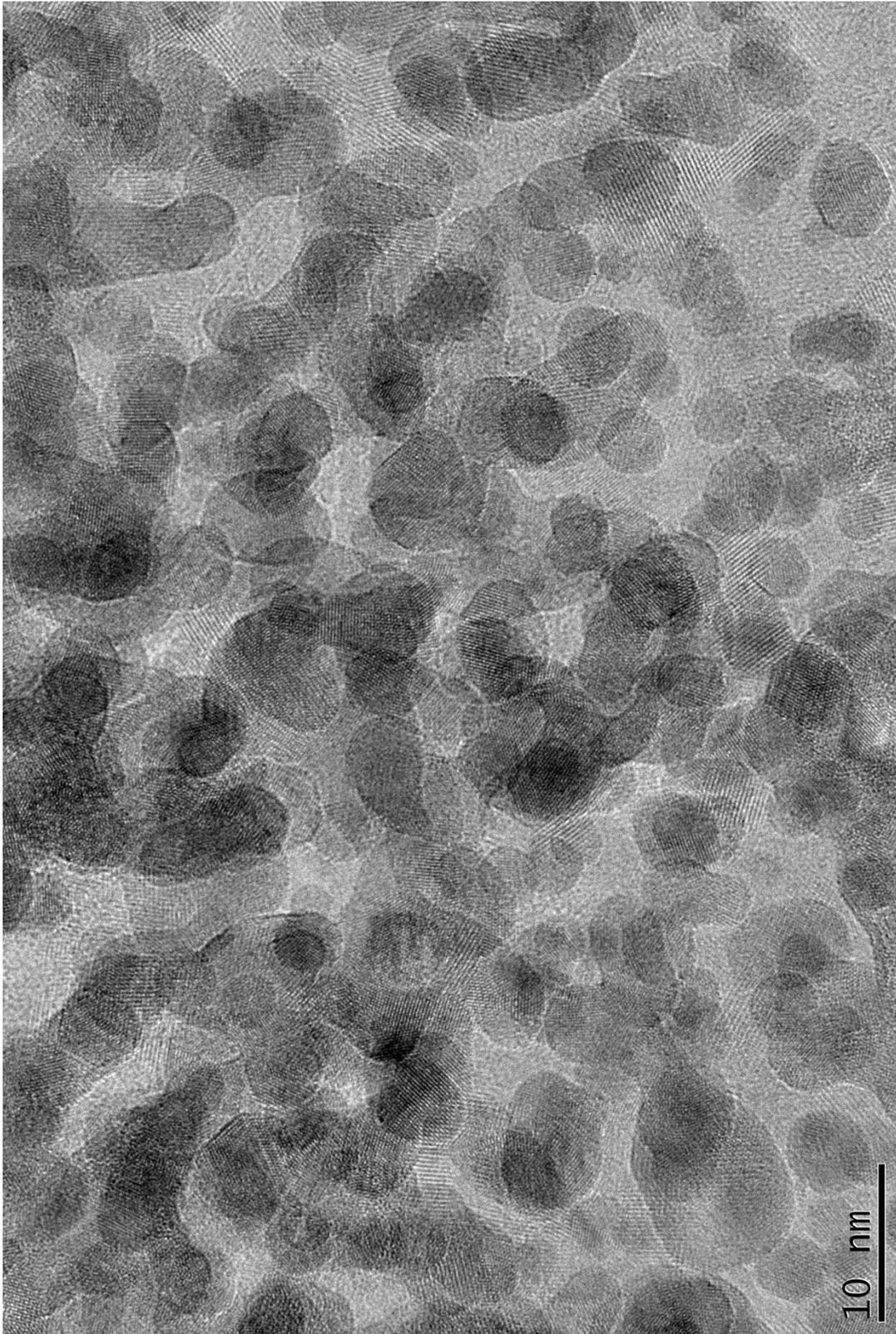


Figure 110c

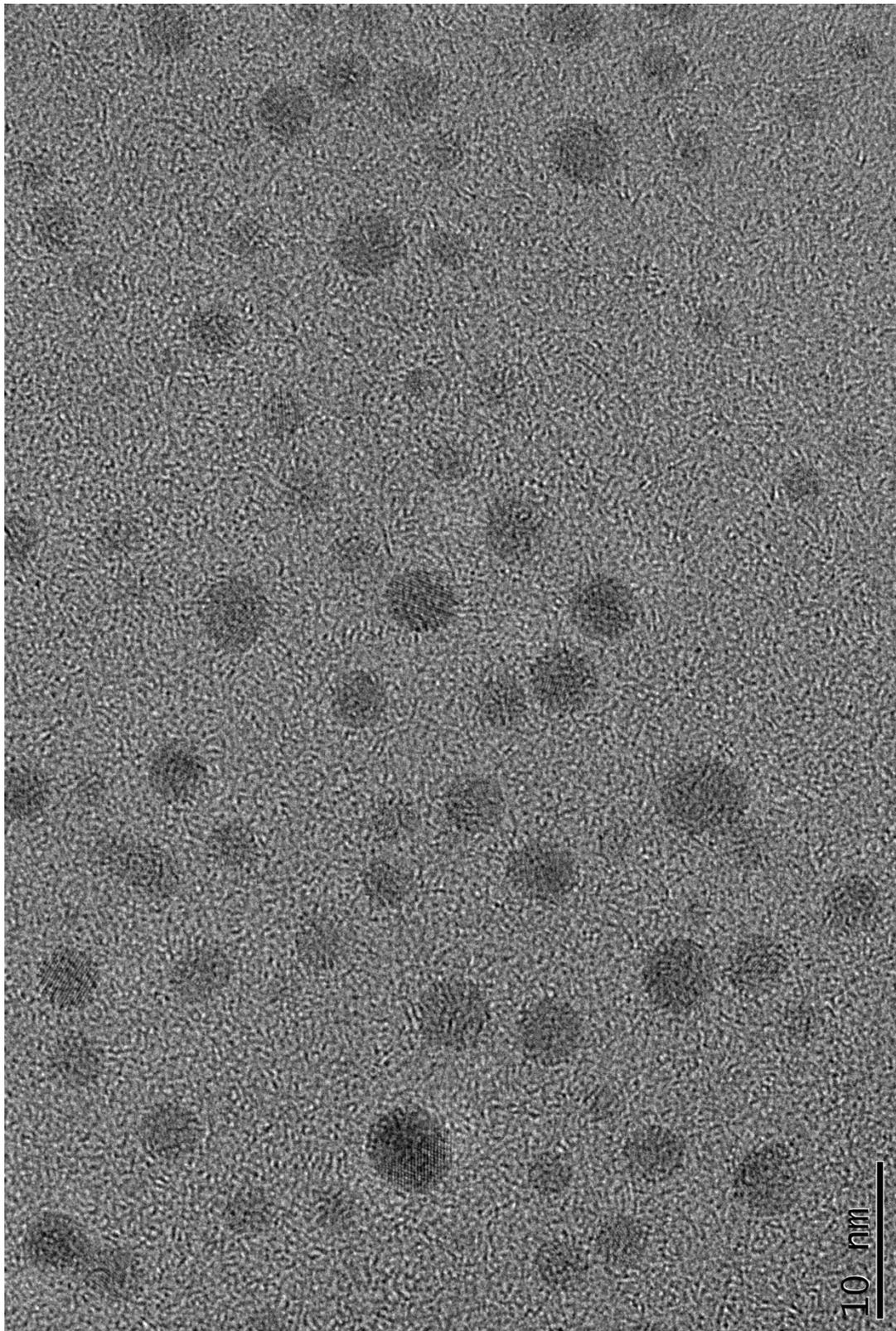


Figure 111c

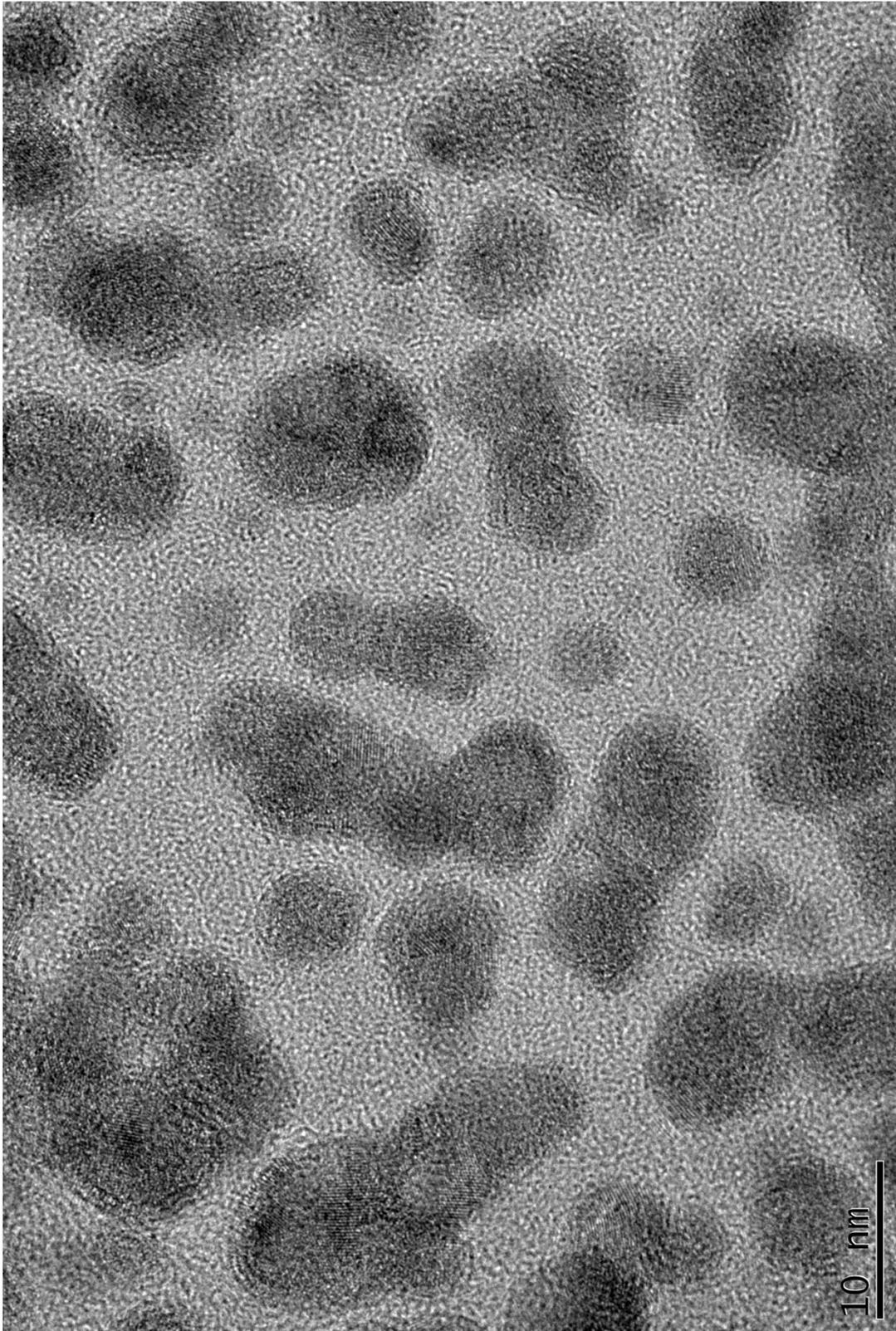


Figure 112a

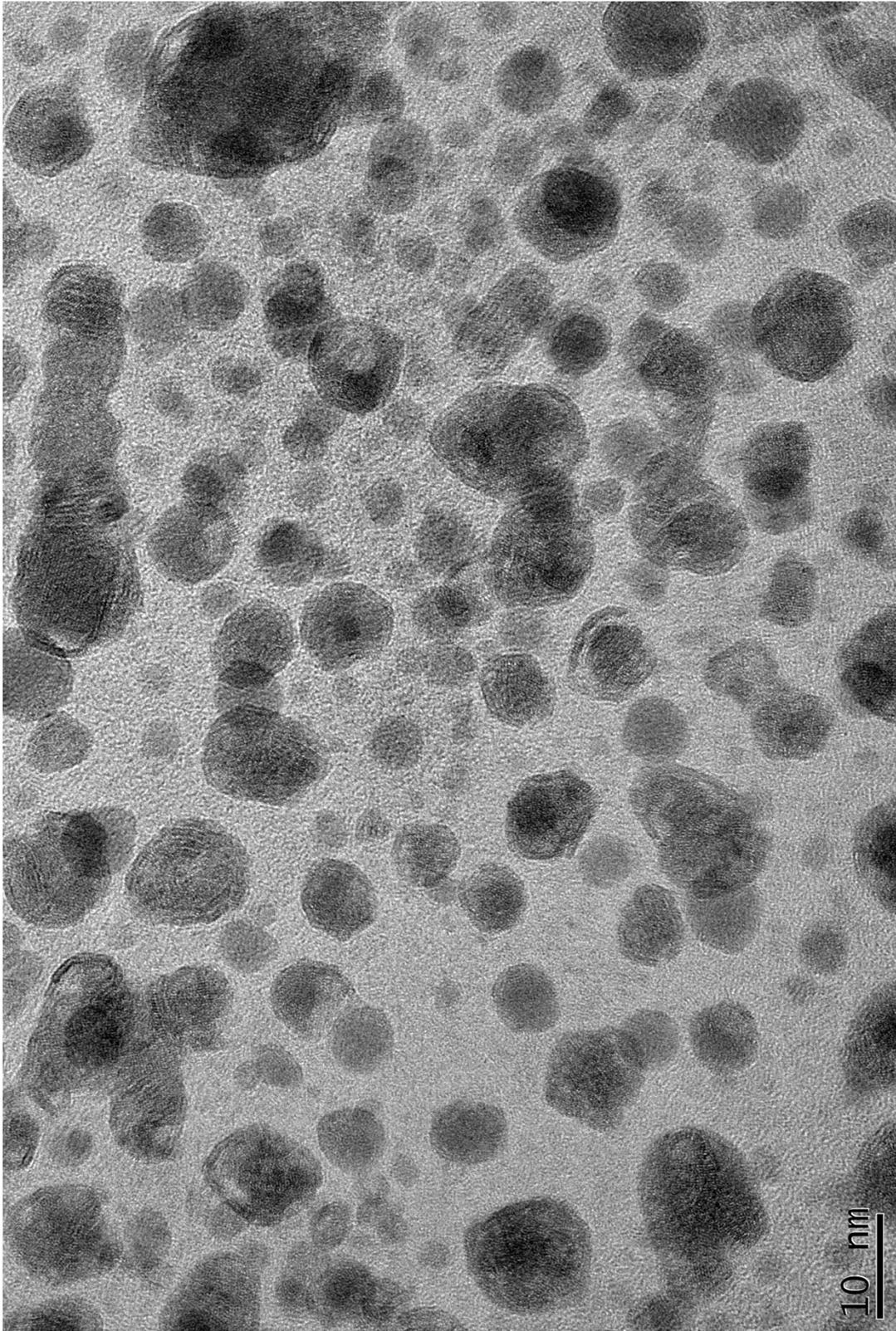


Figure 113c

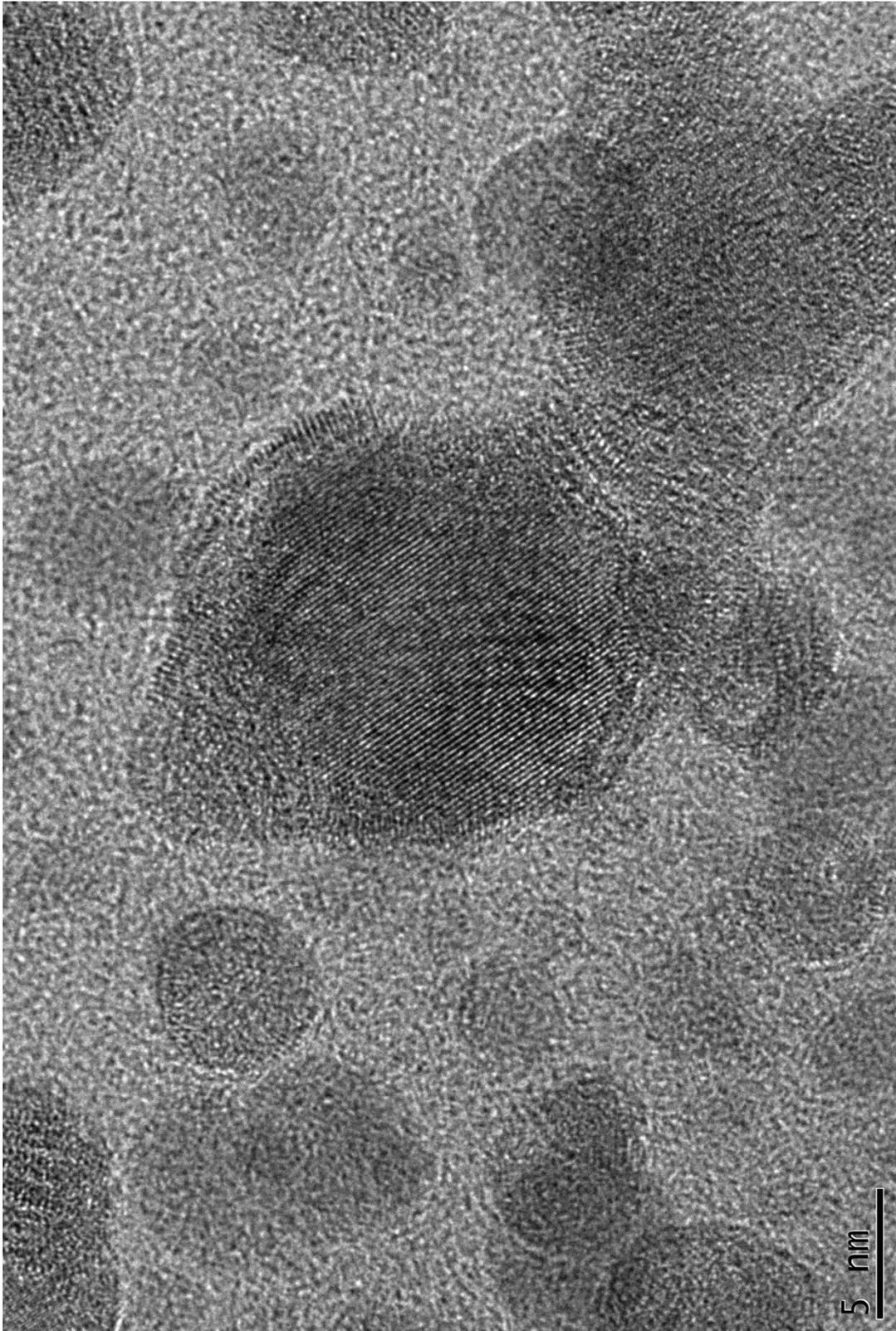


Figure 113d

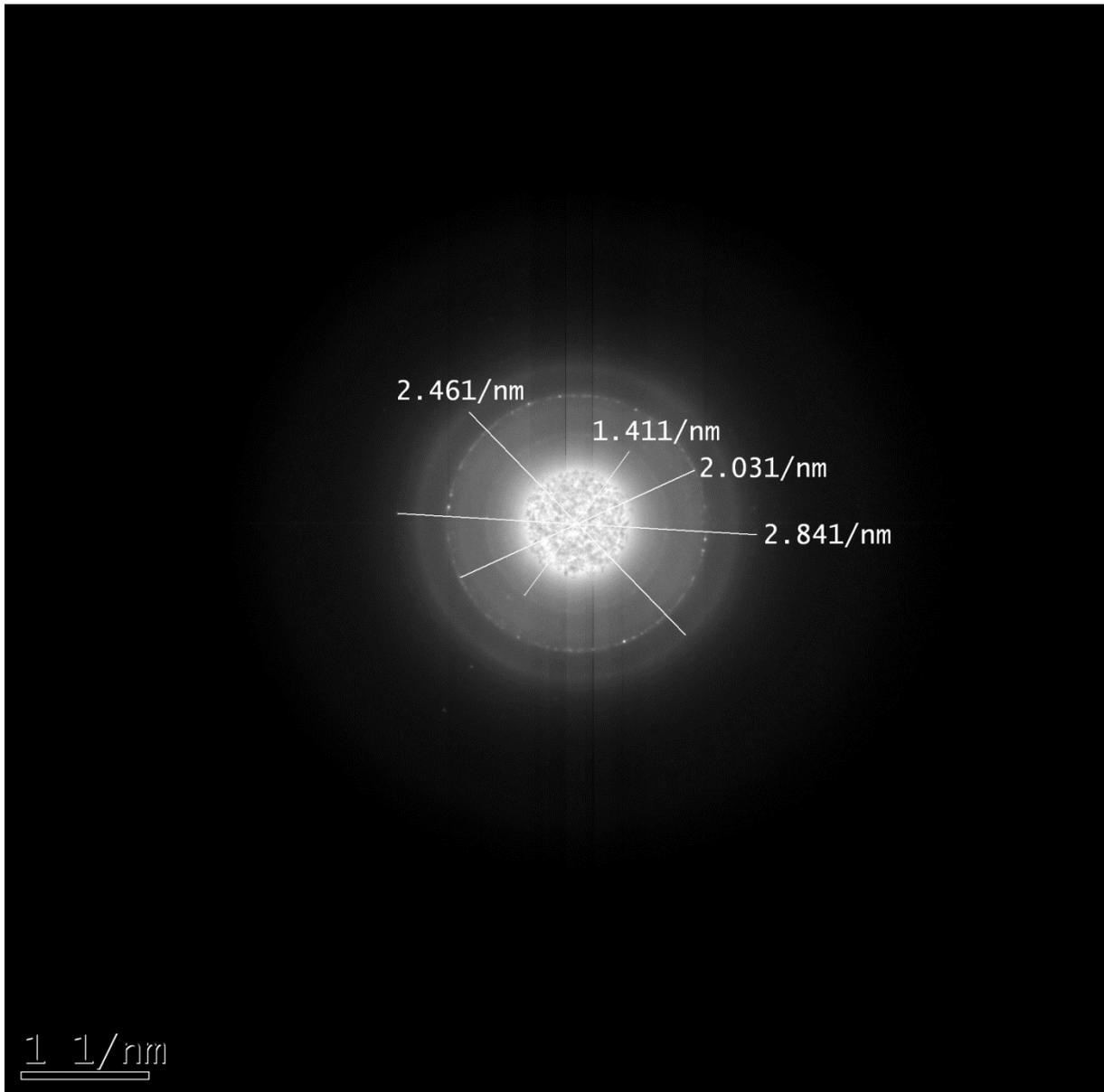
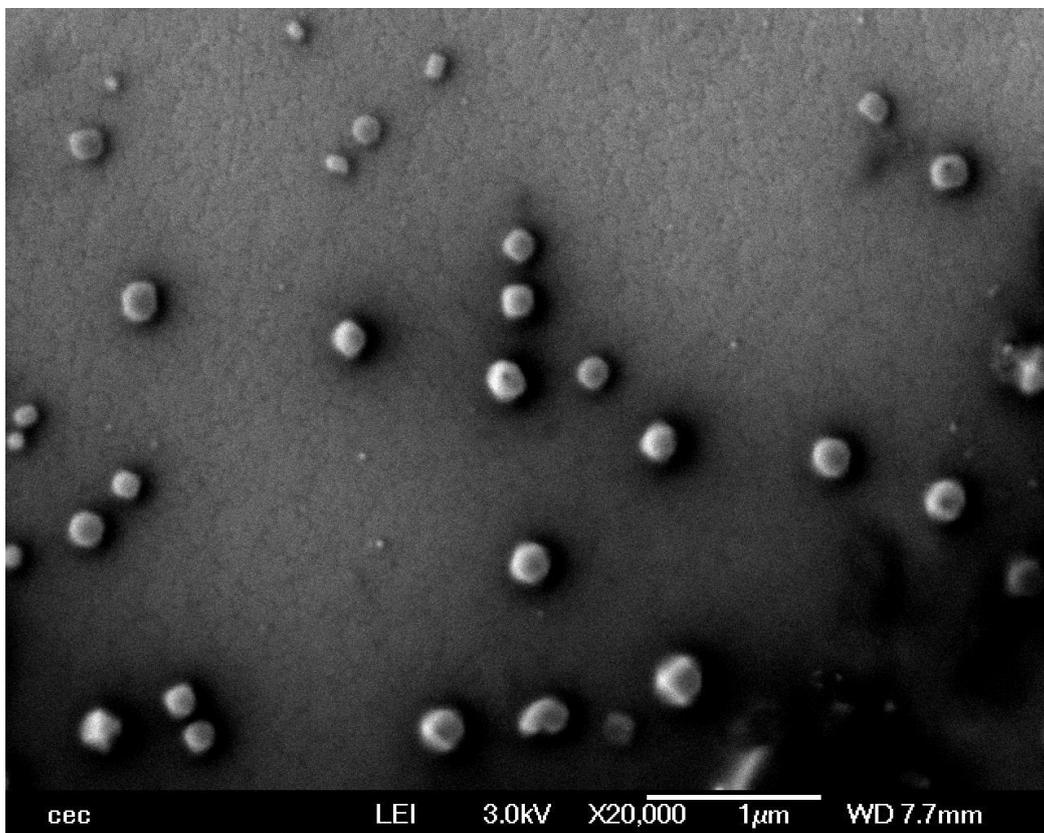
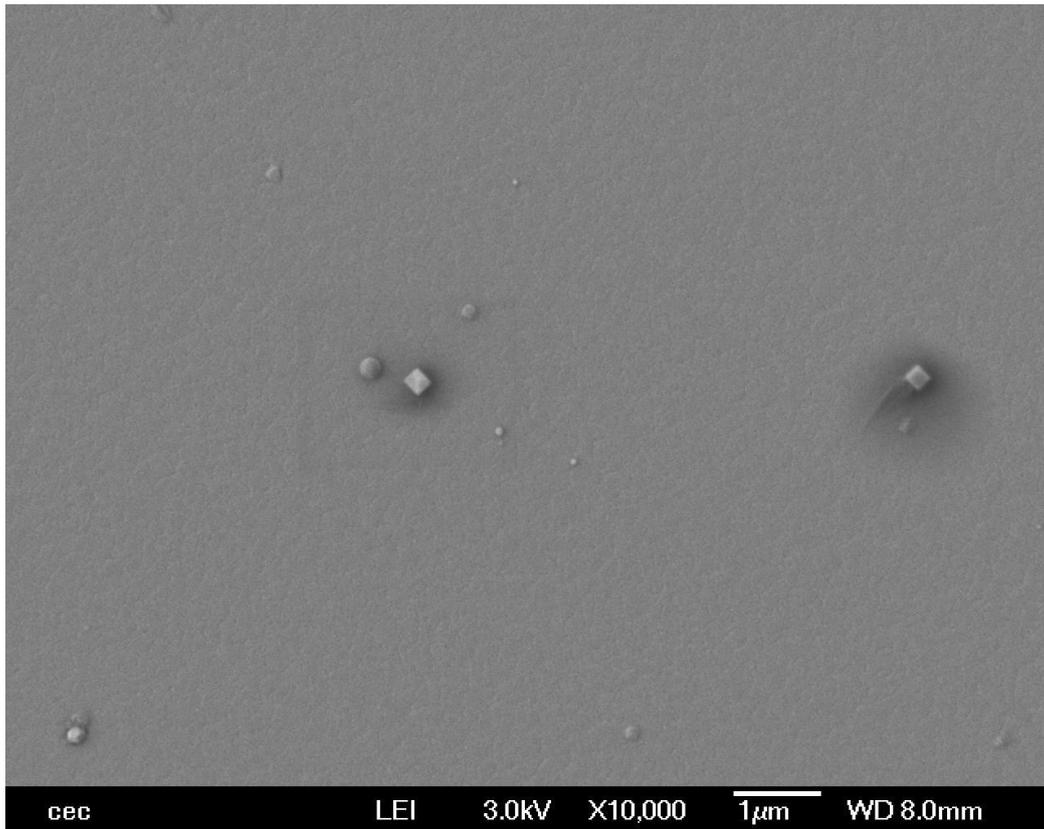


Figure 113e

**Annexe 5 : Images MEB de la surface d'un échantillon élaboré sur un substrat de saphir-*c* recouvert d'une électrode de Pt : pression en O<sub>2</sub> = 0,4 mbar**



## Résumé

### Elaboration et caractérisation de couches minces et d'objets nanométriques de pérovskite sans plomb $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Ce travail est consacré à la synthèse et la caractérisation du matériau sans plomb  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) par différentes techniques, sous formes de films minces et de nano-objets supportés ou non.

Dans un premier temps, des films minces de NBT ont été déposés par ablation laser pulsée sur différents substrats monocristallins de nature oxyde avec pour but l'obtention d'une croissance épitaxiale. L'effet de l'insertion d'une couche tampon de  $\text{CeO}_2$  sur la croissance des films a été étudié. Les propriétés électriques (ferroélectriques, diélectriques, agilité dans le domaine des micro-ondes) ont été mesurées sur des films minces de NBT épitaxiés, dopés ou non par le manganèse, et déposés sur substrats de  $\text{LaAlO}_3$  nus et  $\text{SrTiO}_3$  recouverts d'une électrode oxyde de  $\text{LaNiO}_3$ .

Dans un deuxième temps, des nano-objets de NBT ont été élaborés par différentes voies chimiques. Les voies de synthèses sol-gel, hydrothermale et hybrides ont permis l'obtention de la phase pérovskite de NBT. Pour chaque voie de synthèse, différents paramètres influençant la structure ou la forme des nano-objets ont été étudiés. Une voie physique, l'ablation laser en milieu liquide, a également été explorée.

Enfin, des nano-objets de NBT ont été déposés par ablation laser pulsée et par dépôt chimique en solution sur des substrats monocristallins recouverts ou non d'une électrode de platine. L'utilisation de substrats de saphir-*c* vicinaux nus combinée à un dépôt par voie physique permet l'auto-arrangement des objets à la surface du substrat.

Les propriétés électriques locales ont été mesurées par PFM pour des grains isolés mettant en avant le caractère polaire de ces derniers.

**Mots clés :**  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , couche mince, matériau piézoélectrique sans plomb, croissance épitaxiale, ablation laser pulsée, sol-gel, hydrothermale, solvothermale, propriétés physiques.

## Abstract

### Elaboration and characterization of thin films and nanometric objects of lead-free perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

The present work is devoted to the synthesis and the characterization of the lead-free  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) material by different techniques in the form of thin films and nano-objects supported or not.

In a first step, NBT thin films were elaborated by pulsed laser deposition on different single crystal oxide substrates in order to reach the epitaxial growth. The effect of the insertion of a  $\text{CeO}_2$  buffer layer on the growth of the films was studied. The electrical properties (ferroelectric, dielectric, tunability in the microwave regime) were measured on epitaxial NBT thin films doped or not and deposited on  $\text{LaAlO}_3$  bare substrate and  $\text{SrTiO}_3$  substrate coated with an oxide electrode of  $\text{LaNiO}_3$ .

In a second step, NBT nano-objects were elaborated by different chemical routes. The sol-gel, hydrothermal and hybrid synthesis allowed the formation of the perovskite phase of NBT. For each route, different parameters influencing the structure or the form of the nano-objects were studied. A physical route, the laser ablation in a liquid media, has also been explored.

Finally, NBT nano-objects were fabricated by pulsed laser deposition and by chemical solution deposition on single crystal substrates coated or not with a platinum electrode. The use of bare vicinal *c*-sapphire substrates combined with the physical route allows the self-organization of the objects at the surface of the substrate.

The local electrical properties were measured by PFM for isolated grains, highlighting their polar nature.

**Key words:**  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , Thin film, lead-free piezoelectric material, epitaxial growth, pulsed laser deposition, sol-gel, hydrothermal, solvothermal, physical properties.