



HAL
open science

Etude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur gaz

Manar Khachane

► **To cite this version:**

Manar Khachane. Etude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur gaz. Matériaux. Université du Sud Toulon Var, 2007. Français. NNT : . tel-00287332

HAL Id: tel-00287332

<https://theses.hal.science/tel-00287332>

Submitted on 11 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ CADI AYYAD
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

UNIVERSITÉ DU SUD TOULON- VAR
FACULTÉ DES SCIENCES
TOULON-FRANCE

THÈSE

En co-tutelle

Présentée à la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech
pour obtenir le grade de :

DOCTEUR

UFR : Physico-chimie des matériaux Spécialité : Chimie minérale

&

Université du Sud Toulon- Var

Discipline : Chimie Spécialité : Sciences des Matériaux

Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz

par :

Manar KHACHANE

(DESA : Physico-chimie des matériaux)

Soutenue le 30 Novembre 2007 devant la commission d'examen :

| | | |
|--------------------|-------------------------|---|
| Président | : E. L. AMEZIANE | : Doyen de la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech |
| Rapporteurs | : J.L. JORDA | : Professeur à LAIMAN-ESIA, Université de Savoie |
| | H. BENYAICH | : Professeur à la Faculté des Sciences Agadir |
| | M. AZIZAN | : Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech |
| Examineurs | : A. CASTRO | : Directeur de recherche au CSIC, ICMM, Madrid |
| | A. OUTZOURHIT | : Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech |
| | J.R. GAVARRI | : Professeur à l'Université du Sud Toulon Var, Toulon |
| | Ch. MULLER | : Professeur à l'Université du Sud Toulon Var, Toulon |
| | A. ZEGZOUTI | : Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech |
| | M. ELAATMANI | : Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech |

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de la Matière Condensée et de l'Environnement (LaMACE) de l'Université Cadi Ayyad et le Laboratoire des Matériaux et Microélectronique de Provence CNRS (UMR 6137) (L2MP) de l'Université du Sud-Toulon-Var dans le cadre d'une thèse en co-tutelle. Ce travail a été dirigé par le professeur Mohamed ELAATMANI (Maroc) et le Professeur Jean-Raymond GAVARRI (France). Cette lourde tâche a été assumée avec efficacité, rigueur et humanisme. Jour après jour, il m'ont transmis leur passion pour la recherche, et ont toujours su m'écouter et respecter ma liberté d'initiative. Je leur adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance. J'espère qu'il nous sera possible, dans l'avenir de travailler ensemble.

Je remercie beaucoup Monsieur Abdelouahed ZEGZOUTI, Professeur à l'Université Cadi Ayyad et co-directeur du côté marocain, pour m'avoir guidé tout au début de mon intégration au laboratoire. Je lui sais gré aussi de la patience et de la confiance qu'elle m'a témoignées.

Je remercie chaleureusement Mr Christophe MULLER, Professeur à la faculté des Sciences de Toulon et co-directeur de ce travail de thèse, pour m'avoir fait partager ces connaissances et son engouement pour les ferroélectriques, et pour l'accueil chaleureux que je recevais de sa part à chaque visite au L2MP.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur le Professeur E.L. AMEZIANE, Doyen de la Faculté des Sciences Semlalia pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.

Que Madame Houria BENYAICH, Professeur à la Faculté des Sciences - Agadir et Monsieur Mustapha Azizan, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia – Marrakech, trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour avoir accepté de jurer mon travail et d'en être les rapporteurs. Leurs nombreuses remarques, critiques et suggestions ont montré le grand intérêt qu'ils ont apporté à ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur Jean-Luis JORDA de l'Université de Savoie - Polytech'Savoie d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteur de ce travail, tâche qu'il a accomplie avec bienveillance.

J'adresse mes remerciements sincères à Madame Alicia CASTRO, Directeur du Laboratoire des Solides Ioniques à l'Institut des Sciences de Matériaux de Madrid (ICMM), pour son accueil chaleureux au sein de son équipe si gentille et leur qualité humaines. Elle a été d'un grand soutien scientifique et moral tout au long de mes stages au sein du laboratoire. Je la remercie aussi de m'avoir donné l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur Abdelkader OUTZOURHIT, le Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia – Marrakech, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire du Physique du solide et des couches minces et de m'avoir fait partager son expérience et ces connaissances dans le domaine des couches minces et des composés ferroélectriques.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Monsieur le Docteur Jean Musso, de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université du Sud-Toulon-Var, pour sa disponibilité tout le long de ce travail. Je le remercie pour sa gentillesse et son soutien moral.

Pour leur participation directe ou indirecte à ce travail de thèse, je tiens à remercier tout particulièrement :

☞ Abdelmajid Abouelaoualim du Laboratoire du Physique du Solide et des couches minces, de la Faculté des Sciences –Semlalia.

☞ Sylvie Villain, Marie-Angèle Fremy et Christian TURQUA du L2MP, de l'intérêt qu'elles ont manifestée pour ce travail en m'offrant l'opportunité de compléter ma recherche à l'aide des techniques de microscopies électroniques et de mesures électriques et diélectriques.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Virginie CHEVALLIER du L2MP, pour son aide et qui m'a fait bénéficier de ces compétences dans le domaine du sol-gel et nos nombreuses discussions fructueuses.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux membres du laboratoire de la Matière Condensée et de l'Environnement, Faculté des Sciences Semlalia, pour les conseils qu'ils m'ont prodigués et pour leurs compétences dont j'ai largement bénéficié.

J'adresse un grand merci à tous les thésard et ex-thésard du laboratoire, qui ont fait régner une ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passé parmi eux. En particulier, Hanan

Elalaoui Belghiti, Abdelwahab El Hadrami, Moha Oualla, Mohamed Elmasloui et Pilar Ferrer pour leur amitié très profonde.

Je remercie les membres du laboratoire L2MP et au ICMC pour leur accueil et leur soutien tout au long de mes stages.

Je remercie aussi tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu tout au long de mes études et ont supporté mes caprices de colère.

J'adresse mes remerciements les plus sincères aux techniciens, aux ingénieurs et aux secrétaires pour leur gentillesse et leurs qualités humaines.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Merci

À mes très chers parents,

À mes soeurs et mon frère,

À toute la famille,

À tous les amis

Qui m'ont apporté affection et soutien

lors de la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Généralités sur les ferroélectriques massifs et en couches minces | 5 |
| Références bibliographiques du chapitre I | 22 |
| Chapitre II : Méthodes de synthèses et de caractérisations | 24 |
| II.1 Description de quelques méthodes d'élaboration des composés ferroélectriques | 25 |
| II.1.1 Méthode classiques | 25 |
| II.1.1.1 Principe | 25 |
| II.1.1.2 Préparation des poudres | 25 |
| II.1.1.3 Frittage | 25 |
| II.1.1.4 Densification et retrait | 26 |
| II.1.1.5 Détermination des densités | 26 |
| II.1.1.6 Calcul de la compacité | 26 |
| II.1.2 Méthode de coprécipitation | 26 |
| II.1.3 Méthode sol-gel | 27 |
| II.1.3.1 Généralités | 27 |
| II.1.3.2 Mécanismes réactionnels | 28 |
| II.1.3.2.a Hydrolyse | 28 |
| II.1.3.2.b La condensation | 29 |
| II.1.4 Contrôle des principaux paramètres | 31 |
| II.1.4.1 Nature du métal M | 31 |
| II.1.4.2 Nature du ligand organique | 31 |
| II.1.4.3 Emplois d'agents complexant et de catalyseurs | 31 |
| II.1.4.4 Rapport d'hydrolyse | 31 |
| II.2 Différentes étapes de la méthode sol-gel | 32 |
| II.3 Techniques de caractérisation | 35 |
| II.3.1 ATD-ATG couplées | 35 |
| II.3.2 Diffraction de rayons X à température ambiante | 35 |
| II.3.3 Microscopie Electronique à Balayage | 37 |
| II.3.4 Microscopie à force atomique | 37 |
| II.3.4.1 Principe | 37 |
| II.3.4.2 Principales interactions | 37 |

| | | |
|---|---|----|
| II.3.5 | Mesures diélectriques | 38 |
| II.3.5.1 | Principe | 38 |
| II.3.5.2 | Dépôt des électrodes sur l'échantillon | 38 |
| II.3.5.3 | Cellule de mesure | 40 |
| II.3.5.4 | Détermination des constantes diélectriques | 40 |
| Références bibliographiques du chapitre II | | 42 |
| Chapitre III : Elaboration et caractérisation de la solution solide $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ | | 43 |
| III.1 | Elaboration des poudres $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ par voie solide classique | 44 |
| III.1.1 | Synthèse | 44 |
| III.1.2 | Etude cristallographique | 45 |
| III.2 | Elaboration des poudres $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ par coprécipitation | 47 |
| III.2.1 | Préparation des poudres | 47 |
| III.2.2 | Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie ATD-ATG | 49 |
| III.2.3 | Traitements thermiques | 49 |
| III.3 | Caractérisation microscopique | 52 |
| III.4 | Caractérisation diélectrique | 56 |
| III.4.1 | Mesures de densité | 56 |
| III.4.2 | Mesures diélectriques | 56 |
| III.5 | Conclusion | 59 |
| Références bibliographiques du chapitre III | | 60 |
| Chapitre IV : Synthèse de composés ferroélectriques par mécanosynthèse | | 61 |
| IV.1 | Introduction | 62 |
| IV.1.1 | Définition | 63 |
| IV.1.2 | Type de matériaux | 63 |
| IV.1.3 | Type de broyeurs | 63 |
| IV.1.3.1 | Broyeur SPEX shaker | 64 |
| IV.1.3.2 | Broyeur d'Attritor | 64 |
| IV.1.3.3 | Broyeur planétaire | 64 |
| IV.2 | Synthèse des phases | 64 |
| IV.2.1 | Réactifs | 64 |
| IV.2.2 | Synthèse par réaction à l'état solide | 66 |
| IV.2.3 | Elaboration par mécanochimie | 67 |

| | | |
|---|---|----|
| IV.2.3.1 | Vibratoire | 67 |
| ◇ | Analyse par diffraction des rayons X en température | 67 |
| ◇ | Traitement thermique | 67 |
| IV.2.3.2 | Planétaire | 68 |
| IV.2.3.2.a | Composé $Ba_2KNb_5O_{15}$ | 68 |
| ◇ | Analyse par diffraction des rayons X en température et ATD-ATG | 70 |
| ◇ | Traitements thermiques | 70 |
| IV.2.3.2.b | Composé $Ba_2NaNb_5O_{15}$ | 72 |
| ◇ | Analyse par diffraction des rayons X en température et ATD-ATG | 72 |
| ◇ | Traitements thermiques | 74 |
| IV.2.3.2.c | Composé $Ba_2LiNb_5O_{15}$ | 74 |
| ◇ | Analyse par diffraction des rayons X en température et ATD-ATG | 75 |
| ◇ | Traitements thermiques | 75 |
| IV.2.3.2.d | Solution solide $Ba_{2-x}Na_{1+x}Li_xNb_5O_{15}$ (BNLN _x) | 75 |
| ◇ | Analyse par ATD-ATG | 78 |
| ◇ | Analyse par diffraction des rayons X en température | 79 |
| ◇ | Traitements thermiques | 79 |
| IV.3 | Affinement des paramètres de maille | 81 |
| IV.4 | Mesures de densité | 84 |
| IV.5 | Etude microstructurale | 84 |
| IV.5.1 | Composé $Ba_2KNb_5O_{15}$ | 84 |
| IV.5.2 | Composé $Ba_2NaNb_5O_{15}$ | 86 |
| IV.5.3 | Composé $Ba_2LiNb_5O_{15}$ | 86 |
| IV.6 | Caractérisation diélectrique | 88 |
| IV.6.1 | Préparation des pastilles | 88 |
| IV.6.2 | Mesures de densité | 88 |
| IV.6.3 | Mesures diélectriques | 89 |
| IV.6.3.1 | $Ba_2KNb_5O_{15}$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ et $Ba_2LiNb_5O_{15}$ | 89 |
| IV.6.3.2 | $Ba_{2-x}Na_{1+x}Li_xNb_5O_{15}$ | 89 |
| IV.7 | Conclusion | 94 |
| Références bibliographiques du chapitre IV | | 95 |
| Chapitre V : Couches minces ferroélectriques | | 96 |
| V.1 | Films minces de $Ba_2NaNb_5O_{15}$ | 97 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| V.1.1 | Introduction | 97 |
| V.1.2 | Préparation des cibles de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ | 98 |
| V.1.2.1 | Elaboration des poudres | 98 |
| V.1.2.2 | Caractérisation des poudres | 98 |
| V.1.2.2.a | Analyse cristallographique | 98 |
| V.1.2.2.b | Etude structurale | 99 |
| V.1.2.2.c | Caractérisation diélectrique | 101 |
| V.1.3 | Préparation des cibles | 102 |
| V.1.4 | Dépôt des films minces de BNN par pulvérisation cathodique | 102 |
| V.1.4.1 | Recuit et caractérisation microstructurale des films | 104 |
| V.1.4.1.a | Films déposés à température ambiante | 104 |
| V.1.4.1.b | Films déposés à 200°C | 105 |
| V.1.4.2 | Microscopie électronique à balayage | 108 |
| V.1.4.2.a | Conditions A | 108 |
| V.1.4.2.b | Conditions B | 113 |
| V.1.4.3 | Mesures d'épaisseurs par ellipsométrie | 116 |
| V.2 | Films minces de l'oxyde ferroélectrique $\text{Bi}_{3,25}\text{Li}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | 119 |
| V.2.1 | Introduction | 119 |
| V.2.2 | Synthèse de solution de $\text{Bi}_{3,25}\text{Li}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | 120 |
| V.2.2.1 | Protocole expérimental | 120 |
| V.2.2.1.a | Méthode Sol-gel | 120 |
| V.2.2.1.b | Solution aqueuse | 123 |
| V.2.3 | Préparation de poudres | 124 |
| V.2.3.1 | Caractérisation structurale | 124 |
| V.2.3.1.a | Analyse ATD-ATG | 124 |
| V.2.3.1.b | Traitements thermiques des précurseurs | 126 |
| V.2.3.1.c | Affinement des paramètres de maille par ajustement de profil | |
| total. | | 128 |
| V.2.4 | Etude des poudres de BLT par microscopie électronique à balayage | 128 |
| V.2.5 | Etude par microscopie électronique à transmission | 131 |
| V.2.5.1 | Voie sol-gel | 131 |
| V.2.5.2 | Voie aqueuse | 133 |
| V.2.6 | Dépôt des films minces de BLT | 136 |
| V.2.7 | Recuit des films après dépôt | 137 |

| | | |
|--|--|-----|
| V.2.7.1 | Films obtenus par la voie sol-gel | 137 |
| V.2.7.2 | Films obtenus à partir de la solution aqueuse | 139 |
| V.2.8 | Etude morphologique par Microscopie électronique à balayage | 139 |
| V.2.8.1 | Films obtenus par la voie sol-gel | 139 |
| V.2.8.2 | Solution aqueuse | 142 |
| V.2.9 | Mesures d'épaisseur par ellipsométrie | 142 |
| V.2.10 | Analyse par microscopie AFM | 143 |
| V.2.11 | Mesure de cycles d'hystérésis | 143 |
| V.3 | Conclusion | 146 |
| Références bibliographiques du chapitre V | | 148 |
| Chapitre VI : Elaboration et caractérisation de films minces de RuO₂ | | 151 |
| VI.1 | Synthèse de l'oxyde RuO ₂ | 153 |
| VI.1.1 | Protocole de synthèse | 153 |
| VI.1.2 | Préparation des poudres | 153 |
| VI.1.3 | Caractérisation des poudres | 153 |
| VI.1.3.1 | Etude cristallographique | 153 |
| VI.1.3.2 | Microscopie électronique à balayage | 156 |
| VI.2 | Films minces de RuO ₂ | 156 |
| VI.2.1 | Dépôt des couches minces | 156 |
| VI.2.2 | Traitements thermiques des films minces | 159 |
| VI.2.3 | Caractérisation | 159 |
| VI.2.3.1 | Etude cristallographique | 159 |
| VI.2.3.2 | Microscopie électronique à balayage | 161 |
| VI.2.3.3 | Mesure d'épaisseur par ellipsométrie | 162 |
| VI.3 | Dépôt de films de RuO ₂ sur différents films ferroélectriques | 162 |
| VI.3.1 | Dépôt de RuO ₂ | 165 |
| VI.3.2 | Traitements thermiques des films minces | 165 |
| VI.3.3 | Caractérisation | 165 |
| VI.3.3.1 | Diffraction de rayons X | 165 |
| VI.3.3.2 | Microscopie électronique à balayage | 166 |
| VI.3.3.3 | Mesures de cycles d'hystérésis | 166 |

| | |
|---|-----|
| VI.4 Mesures catalytiques | 166 |
| VI.4.1 Protocole de mesures | 166 |
| VI.4.2 Résultats | 170 |
| VI.4.2.1 Essais à température fixe | 170 |
| VI.4.2.2 Essais à température variable | 170 |
| VI.5 Conclusion | 179 |
| Références bibliographiques du chapitre VI | 181 |
| Conclusion générale | 183 |
| Annexe III | 187 |
| Annexe IV | 192 |

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques de structure perovskite sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de leur structure cristallographique. Il est ainsi possible de moduler aisément leurs propriétés physiques et de proposer des modélisations théoriques. Une autre famille d'oxydes ferroélectriques correspond aux phases de structure de type bronze quadratique de tungstène (TTB "Tetragonal Tungsten Bronze").

En raison d'une demande accrue dans le domaine des applications en électronique et microélectronique, les céramiques diélectriques ont fait l'objet d'études et de développements importants dans la gamme des hyperfréquences. Dans les oxydes ferroélectriques de structure perovskite tels que BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, KNbO_3 et KTaO_3 , une relaxation hyperfréquence a été mise en évidence dans la gamme 10^7 - 10^9 Hz. Ce phénomène est interprété par le modèle dit des chaînes (ou volume) de corrélation. Durant les cinq dernières années, la caractérisation diélectrique dans la gamme de fréquence 10^6 - 10^9 Hz s'est étendue aux matériaux de structure TTB.

Par ailleurs, de multiples travaux se sont récemment orientés vers l'obtention de nanomatériaux et de couches minces. Les couches minces ferroélectriques sont très utilisées sous la forme de condensateurs électrode/ferroélectrique/électrode dans les mémoires non volatiles FRAMs "non-volatile Ferroelectric Random Access Memories" et volatiles DRAMs "Dynamic Random Access Memories" [1,2]. Ainsi plusieurs recherches ont été focalisées sur la découverte de méthode d'élaboration de couches minces ferroélectriques de bonne qualité, parmi ces techniques de dépôt de films minces il y a : la pulvérisation cathodique [3], voie sol-gel [4], déposition organo-métallique (MOD) [5], etc...

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la synthèse et de la caractérisation de nouveaux oxydes ferroélectriques de structure de type TTB en vue d'applications dans le domaine des mémoires. Un autre aspect de cette thèse porte sur l'association de couches ferroélectriques et de couches conductrices pouvant faire fonction d'électrodes mais aussi de surfaces catalytiques. Ces associations ouvrent la voie à la mise en œuvre de condensateurs innovants, de systèmes ferroélectriques catalytiques pouvant être impliqués dans des dispositifs de détection de gaz toxiques.

Le présent travail porte donc essentiellement sur les composés de structure bronze de tungstène quadratique, et ceux cristallisant avec une structure de type phase d'Aurivillius. Le choix de l'ensemble de nos composés de structure TTB, s'est porté sur deux phases très connues : la phase $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (SKN) et la phase $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN). Concernant les phases d'Aurivillius, le choix s'est orienté vers le composé $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT).

Dans les deux premiers chapitres, nous présentons un aperçu général relatif aux matériaux ferroélectriques, à l'origine de la ferroélectricité, aux structures de type TTB et phase d'Aurivillius, aux couches minces ferroélectriques, aux catalyseurs et aux systèmes multicouches. Les techniques expérimentales que nous avons utilisées au cours de ce travail sont succinctement décrites.

Le troisième chapitre porte sur l'élaboration et la caractérisation des phases limites du système $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$. L'élaboration des différentes phases de ce système a été réalisée par réaction à l'état solide et par la méthode de coprécipitation (voie de chimie douce).

Le chapitre IV porte sur l'élaboration de plusieurs composés dérivant du composé $\text{Ba}_2\text{ANb}_5\text{O}_{15}$ ($A = \text{K}, \text{Na}$ et Li) et une solution solide dérivant du composé "banana" de formule chimique $\text{Ba}_{2-x}\text{Na}_{1+x}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. La synthèse de toutes ces phases a été réalisée selon deux voies différentes. Il s'agit toujours de la voie solide classique et une nouvelle méthode de synthèse, la mécanosynthèse. La mécanosynthèse nous a permis d'obtenir tous ces composés ferroélectriques de structure TTB à température ambiante.

L'élaboration de couches minces de composés ferroélectriques BNN et BLT est décrite dans le chapitre V. Les couches de BNN ont été déposées par pulvérisation cathodique (sputtering) à partir d'une cible obtenue par voie solide classique. En revanche, pour le composé BLT, nous avons réalisé les dépôts de films minces par spin-coating, à partir d'une solution obtenue par voie sol-gel.

Enfin le chapitre VI présente les premières études de dépôts de couches conductrices catalytiques sur des films ferroélectriques. Le dioxyde RuO_2 a été utilisé, à la fois, comme électrode et comme couche active catalytique vis-à-vis de mélanges CH_4 -air. Les couches de RuO_2 ont été déposées par spin-coating sur les films obtenus de BNN et sur d'autres films de SBT et aussi sur silicium platiné. Ceci nous permis de comparer l'effet catalytique de RuO_2 déposé sur les différents types de substrats par l'étude des rapports catalytiques dans chaque cas.

Références

- [1] Ohji Y., Iijima S., Nakanishi N. and Asano I. (1997). *Oyo Butsuri*, 66, 1210 (in Japanese).
- [2] Nakamura T., Nakao Y., Kamisawa A. and Takasu H. (1995). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 5184.
- [3] Hayashi T. and Tanaka T. (1995). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 5100.
- [4] Zhang W., Sasaki K. and Hata T. (1995). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 5120.
- [5] Kakimi A., Okamura S., Ando S. and Tsukamoto T. (1995). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 5193.

Chapitre I

Généralités sur les ferroélectriques massifs et en couches minces

- I.1 Les matériaux ferroélectriques
- I.2 Applications des matériaux ferroélectriques
- I.3 Les matériaux ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique
- I.4 Les matériaux ferroélectriques appartenant aux phases d'Aurivillius
- I.5 Couches minces de composés ferroélectriques
- I.6 Les multicouches

I.1 Les matériaux ferroélectriques

I.1.1 Historique de la ferroélectricité

Le premier composé ferroélectrique $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ connu sous le nom de sel de Rochelle ou sel de Seignette a été fabriqué dans une pharmacie en 1655 par le Dr. Seignette pour ses pouvoirs purgatifs moins déplaisants que les feuilles de séné. Ce n'est qu'en 1920 que Valasek met en évidence les propriétés ferroélectriques de ce corps. C'est en 1935 que la ferroélectricité retrouve un second souffle par la découverte de toute la famille basée sur les dihydrogènes de phosphates et d'arsenates avec différents types de cations et en particulier le dihydrogène phosphate de potassium, KH_2PO_4 (KDP). Par ailleurs, la structure de ces corps étant plus simple que celle du sel de Rochelle, les tous premiers modèles microscopiques peuvent être développés. C'est ainsi que le modèle de Slater, basé sur la présence de liaisons hydrogène (origine de la ferroélectricité) est proposé dès 1941. Ce modèle est très rapidement abandonné après la découverte du titanate de baryum (BaTiO_3) par Wul et Goldman qui montrent ainsi, que la liaison hydrogène n'est pas une condition nécessaire à l'apparition la ferroélectricité [1].

La découverte de BaTiO_3 est particulièrement importante car c'est le premier composé de la famille très nombreuse des pérovskites ferroélectriques. La simplicité de la structure perovskite a aussi permis un nouvel effort théorique pour une meilleure compréhension des mécanismes de transition de phase ferroélectriques qui peuvent être displacifs ou de type ordre-désordre.

Parmi ces composés à structure pérovskite vint s'ajouter à la fin des années 50 une nouvelle classe de matériaux dite à structure pérovskite complexe dont le composé modèle est $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). Le PMN présente une transition de phases très diffuse, caractéristique d'une nouvelle famille des ferroélectriques nommée des relaxeurs ferroélectriques.

I.1.2 Définition de la ferroélectricité

La plupart des cristaux pyroélectriques possèdent une polarisation spontanée P_S dans certains domaines de température et la direction de cette P_S peut être inversée par l'application d'un champ électrique externe. Ces cristaux sont nommés cristaux ferroélectriques.

Un matériau ferroélectrique possède un moment diélectrique permanent. C'est-à-dire que, même en l'absence du champ électrique appliqué, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives et conduit à l'existence d'un

moment dipolaire permanent implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie.

Le terme ferroélectrique est dû à l'analogie entre le comportement électrique de ces matériaux et le comportement magnétique des composés ferromagnétiques en particulier des ferrites ; il existe donc une similitude entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme : à basse température les matériaux ferromagnétiques et ferroélectriques possèdent les uns une aimantation spontanée, les autres une polarisation spontanée. Tous les deux présentent des phénomènes d'hystérésis (dépendant du champ magnétique ou électrique appliqué) qui disparaissent au-dessus d'une température appelée température de Curie par référence au magnétisme.

La phase ferroélectrique est un état particulier présentant une polarisation rémanente qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique externe. La réversibilité de la polarisation est considérée comme un cas spécial dans la réorientation de la polarisation.

I.1.3 Réponse du matériau au champ électrique

La transition de phases ferroélectrique – paraélectrique peut être caractérisée par un maximum de la partie réelle de la permittivité ϵ'_r à la température de Curie T_C (figure 1). La partie décroissante de la courbe située dans la région paraélectrique suit une loi de type Curie-Weiss de formule :

$$\epsilon'_r = \frac{C}{T - T_C}$$

Où C et T_C sont respectivement la constante et la température de Curie-Weiss.

Dans la théorie de Cochran et Anderson, la transition de phases ferroélectrique-paraélectrique est traitée en terme de dynamique du réseau cristallin. Elle est associée à une diminution progressive d'une fréquence de vibration de réseau [2,3]. A T_C , la compensation entre interactions élastique à courte distance et coulombienne à longue portée provoque une grande instabilité du réseau.

La polarisation rémanente d'un matériau ferroélectrique peut être renversée par application d'un champ électrique externe. La variation de la polarisation en fonction du champ électrique se décrit par un cycle d'hystérésis pour des températures inférieures à T_C (figure 2).

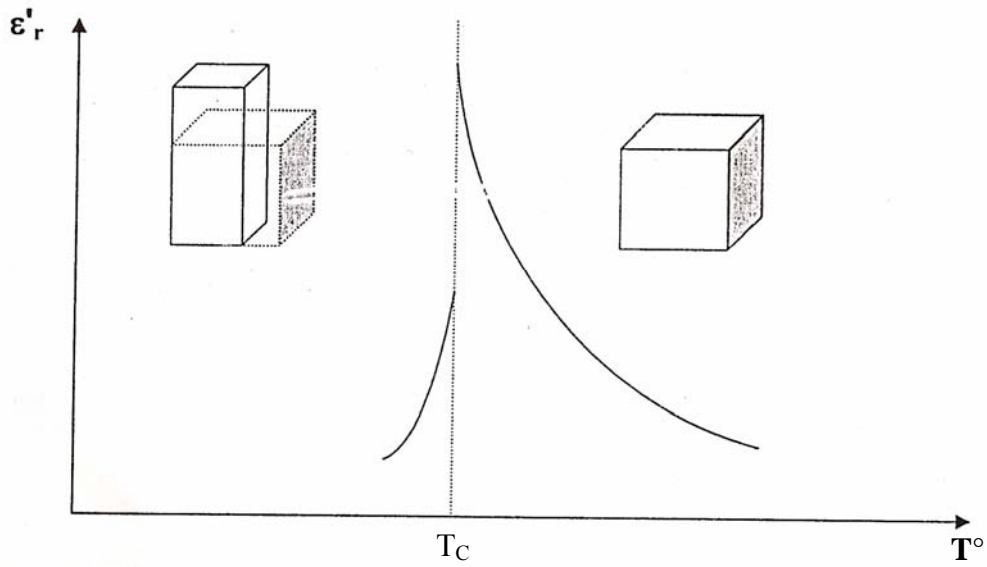


Figure 1: Evolution de la permittivité réelle en fonction de la température à une fréquence déterminée.

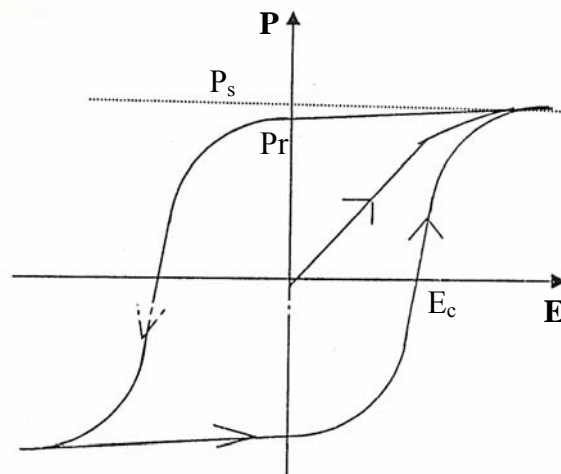


Figure 2: Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

P_s , Pr et E_c représentent respectivement la polarisation à saturation, la polarisation rémanente et le champ coercitif.

I.1.4 Considérations cristallographiques

Parmi les 32 classes de symétrie cristalline, 11 possèdent un centre de symétrie (groupes de LAUE), une classe parmi les 21 restantes (classe 432 de la maille cubique) présente un centre par combinaison de ses éléments de symétrie, laissant alors 20 classes toutes piézoélectriques dont 10 ont un axe polaire unique, qu'aucun élément de symétrie ne fait tourner, ce qui permet l'existence de la polarisation spontanée. Ces matériaux sont dits pyroélectriques dont les ferroélectriques (classiques ou relaxeurs) constituent une sous classe. Le tableau 1 résume les propriétés des diverses classes de symétrie. Le tableau 2 donne la liste des groupes spatiaux compatibles avec les propriétés ferroélectriques.

I.1.5 Ferroélectricité et ferroélasticité

Un cristal est dit ferroélastique lorsqu'il possède deux ou plusieurs états stables en l'absence d'une force extérieure et que le passage réversible de l'un à l'autre s'effectue par application d'une contrainte mécanique. Un tel effet n'apparaît que lorsque les déplacements atomiques qui en résultent sont très faibles ($\Delta x = 0,1 \text{ \AA}$). Chaque paire d'états ferroélastiques est constituée de deux réseaux cristallins analogues se distinguant par leur tenseur de déformation à contrainte nulle.

Les matériaux ferroélectriques - ferroélastiques présentent un grand intérêt en raison de leurs utilisations dans les dispositifs de mémorisation et de portes optiques [4,5]. Les transitions entre états stables peuvent être assurées par application d'une contrainte mécanique extérieure. Ce moyen n'étant ni commode ni rapide, il est préférable d'utiliser des matériaux à couplage ferroélectrique - ferroélastique pour lesquels la réorientation pourra résulter d'un champ électrique extérieur [5].

I.1.6 La polarisation spontanée

La polarisation spontanée est définie par la valeur du moment dipolaire par unité de volume, ou par la valeur de la charge par unité de surface, sur la surface perpendiculaire à l'axe de la polarisation spontanée P_S . Depuis que les propriétés électriques ne corrélaient pas avec la structure cristalline, l'axe de la polarisation spontanée est souvent une direction cristallographique simple du cristal [6]. Cependant, un cristal avec un axe polaire présente un effet piézoélectrique. Ceci ne nécessite pas de polarisation spontanée, car la résultante absolue des moments dipolaires le long de tous les axes polaires peut être nulle. Donc, seul un cristal

Tableau 1 : Propriétés des diverses classes de symétrie

| Propriétés optiques | Systèmes cristallins | Classes de symétrie cristallines | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|--|
| | | Classes Centro-symétriques | Classes non Centro- symétriques | | |
| | | | Classes non Piézoélectriques | Classes Piézoélectriques | |
| | | | | Non polaires | Polaires Pyroélectriques ou ferroélectriques |
| Biaxes | Triclinique | $\bar{1}$ | | | 1 |
| | monoclinique | 2/m | | | 2 m |
| | Orthorhombique | mmm | | 222 | mm2 |
| Uniaxes | Quadratique | 4/m 4/mmm | | $\bar{4}$ $\bar{4}2m$ 422 | 4 4mm |
| | Rhomboédrique | $\bar{3}$ $\bar{3}m$ | | 32 | 3 3m |
| | Hexagonal | 6/m 6/mmm | | $\bar{6}$ $\bar{6}2m$ 622 | 6 6mm |
| Isotropes | Cubique | m3 m3m | 432 | 4 $\bar{3} m$ 23 | |

Tableau 2 : Groupes Spatiaux compatibles avec les propriétés ferroélectriques.

| Systèmes Cristallins | Groupes ponctuels | Groupes Spatiaux |
|----------------------|-------------------|--|
| Triclinique | 1 | P1 |
| Monoclinique | 2 | P2 P2 ₁ C2 |
| | m | Pm Pc Cm Cc |
| Orthorhombique | mm2 | Pmm2 Pmc2 ₁ Pcc2 Pma2 Pca2 ₁ Pnc2 Pmn2 ₁ Pba2 Pna2 ₁ Pnn2 Cmm2 Cmc2 ₁ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 Aba2 Imm2 Iba2 Ima2 Fmm2 Fdd2 |
| Quadratique | | P4 P4 ₁ P4 ₂ P4 ₃ I4 I4 ₁ |
| | 4mm | P4mm P4bm P4 ₂ cm P4 ₂ nm P4cc P4nc P4 ₂ mc P4 ₂ bc I4mm I4cm I4 ₁ md |
| Rhomboédrique | 3 | P3 P3 ₁ P3 ₂ R3 |
| | 3m | P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c |
| Hexagonal | 6 | P6 P6 ₁ P6 ₂ P6 ₃ P6 ₄ P6 ₅ |
| | 6mm | P6mm P6cc P6 ₃ cm P6 ₃ mc |

avec un axe polaire possède une polarisation spontanée le long de cet axe. En général, cette polarisation P_S ne peut pas être directement mesurée à partir des charges à la surface du cristal, souvent compensées par des charges externes ou internes. La valeur de la polarisation spontanée dépend de la température. Quand la température change, la variation de densité de charge peut être observée sur les surfaces d'un monocristal dont les faces sont perpendiculaires à l'axe polaire unique.

I.1.7 Transitions de phases

I.1.7.1 Notion de paramètre d'ordre : théorie de Landau

La théorie de Landau donne une classification des transitions de phase (transitions sans paramètres d'ordre et transitions avec paramètres d'ordre) faisant intervenir la symétrie [7]. Les transitions sans paramètres d'ordre correspondent aux transitions dont les groupes de symétrie, de deux phases, sont identiques ou dont aucun des groupes de symétrie est un sous-groupe de l'autre. Pour les transitions avec paramètres d'ordre, le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique (phase ordonnée à basse température) est un sous-groupe de celui de la phase la plus symétrique (phase désordonnée à haute température). La perte de symétrie peut alors être suivie par la mesure d'une variable physique appelée paramètre d'ordre (η). Cette variable est incompatible avec la symétrie de la phase haute température, le paramètre d'ordre η doit être nul (à pression fixe) au dessus de la température critique. De plus, elle est invariante par les opérations de symétrie de la phase basse température, η prend alors une valeur différente de zéro.

La variation de η au voisinage de la température de transition peut soit être continue (transition de deuxième ordre), soit discontinue (transition du premier ordre). L'aimantation (transition : para-ferromagnétique), la polarisation (transition : para-ferroélectrique) et la déformation (transition : para-ferroélastique) sont considérés comme exemples de paramètres d'ordre.

I.1.7.2 Ordre des transitions selon Ehrenfest

P. Ehrenfest a proposé de classer les transitions de phases de façon générale et plus systématique et ce en opérant une discrimination en fonction des grandeurs (potentiels) thermodynamiques (volume V , enthalpie ΔH , enthalpie libre ΔG , entropie $\Delta S...$). Il a distingué deux types de transitions de phase :

* Les transitions du premier ordre, pour lesquelles certaines grandeurs (certains potentiels) thermodynamiques sont continues à la transition, tandis que certaines dérivées du premier ordre par rapport à la variation d'état de ces potentiels sont discontinues.

* Les transitions du second ordre, pour lesquelles les grandeurs (potentiels) thermodynamiques et leurs dérivées premières sont discontinues, tandis que certaines dérivées secondes de ces grandeurs s'annulent de façon asymptotique vers l'infini au point de transition.

Ces comportements thermodynamiques très différents sont mis en évidence expérimentalement en étudiant la variation des principales grandeurs physiques au voisinage du point de transition. Cristallographiquement, ces grandeurs peuvent correspondre à des déplacements des cations ou à des basculement/rotation d'octaèdres d'oxygène [8,9].

I.1.8 Différents types de polarisation

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale et égale à P_t . Lorsque la fréquence augmente, un déphasage peut se produire entre le basculement du champ et la réorientation des dipôles ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau autour d'une fréquence f_r dite de relaxation.

Les moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes :

$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c$ où P_e , P_i , P_o et P_c représentent respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charges d'espace.

I.1.8.1 Polarisation électronique (P_e)

Sous l'influence d'un champ électrique E , une orbitale électronique a tendance à se déformer, car les électrons sont attirés par le pôle positif du champ et le noyau par le pôle négatif. Il en résulte un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui entraîne la formation d'un dipôle électrique (figure 3). On parle alors d'un dipôle induit.

I.1.8.2 Polarisation atomique ou ionique (P_a)

Une polarisation ionique apparaît sous l'effet d'un champ électrique extérieur dans les matériaux à liaisons ioniques. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se

déplacent en sens opposé, respectivement attirés par les pôles négatif et positif du champ. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses (10^{11} Hz) (figure 4). Ceci peut être expliqué par l'inertie des ions qui sont beaucoup plus lourds que les électrons. Leurs fréquences propres sont moins élevées que celles des électrons.

I.1.8.3 Polarisation par orientation dipolaire (Po)

En l'absence de champ électrique, les dipôles permanents du matériau sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul (figure 5). Sous l'effet d'un champ électrique externe, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et il en résulte un moment dipolaire global non nul. Le moment dipolaire peut être orienté sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de 10^8 Hz.

I.1.8.4 Polarisation par charges d'espace (Pc)

Les joints de grains sont des zones où des charges libres (ions en positions interstitielles, lacunes, électrons dus à un dopage...) dont la mobilité est très faible peuvent s'accumuler, ce qui peut causer la polarisation des grains (figure 6). Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences.

I.1.9 Permittivité et pertes diélectriques

I.1.9.1 Comportement en température

Dans le cas d'un ferroélectrique classique, l'évolution thermique de la permittivité $\varepsilon'_r = f(T)$ présente un maximum à la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, appelée température de Curie T_C . Au-dessus de cette température, la constante diélectrique suit la loi de Curie-Weiss et l'extrapolation de la courbe $1/\varepsilon'_r = f(T)$ ($= A(T_0 - T)$) coupe l'axe des températures à T_0 ($T_0 \leq T_C$) (figure 7). L'évolution thermique de la permittivité imaginaire $\varepsilon''_r = f(T)$ présente souvent un maximum étroit à la température voisine de T_C .

I.1.9.2 Evolution thermique des diffractogrammes

Des expériences de diffraction (rayons X ou neutrons) en fonction de la température peuvent mettre en évidence une séparation de certaines raies de diffraction qui traduit l'existence d'un changement de symétrie lié à une distorsion structurale en dessous de T_C (figure 8) [8,9].

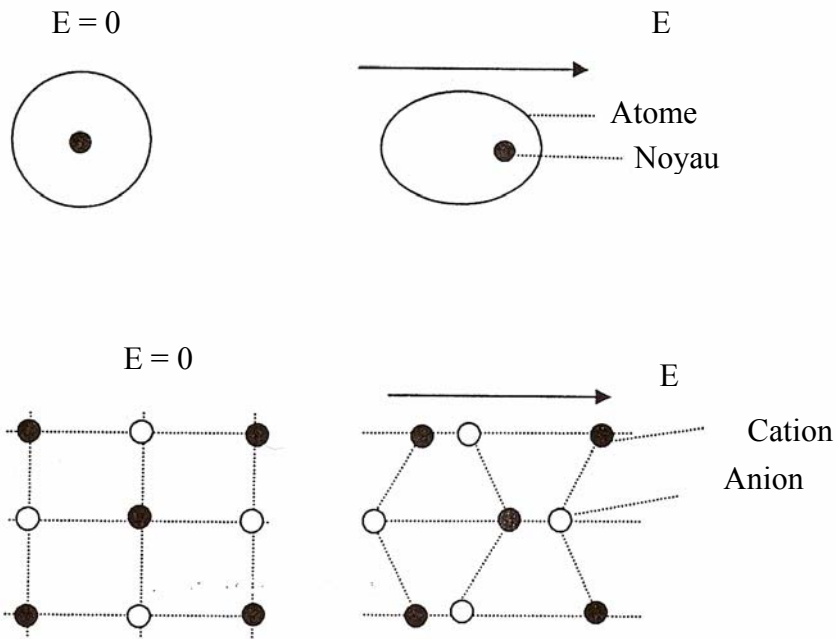


Figure 4 : Déplacement des cations et des anions, en sens opposé, sous l'influence du champ électrique

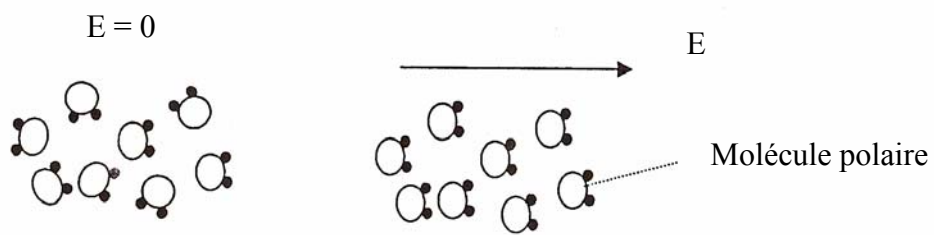


Figure 5 : Orientation des moments dipolaires sous l'action du champ électrique.

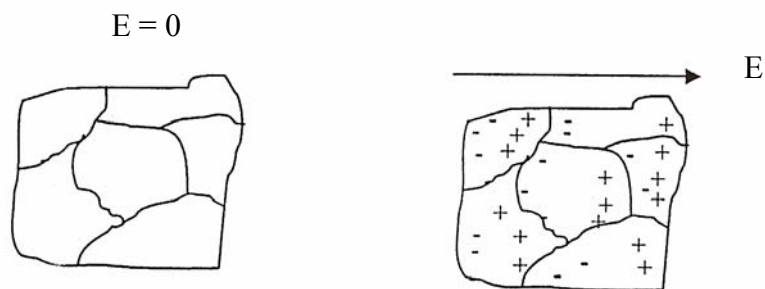


Figure 6 : Représentation schématique du phénomène de dépolarisation des grains

Ferroélectriques classiques

Ferroélectriques relaxeurs

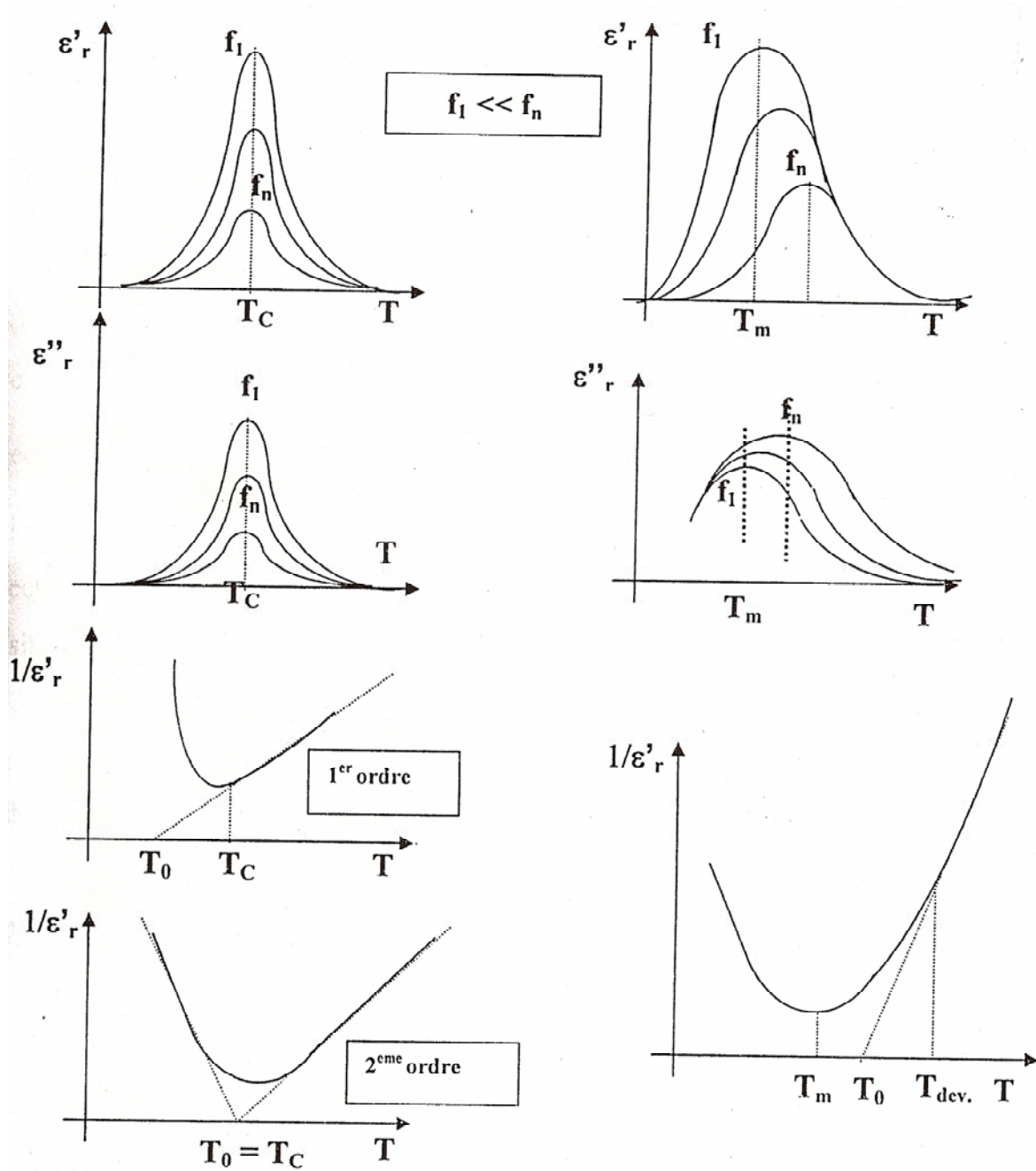


Figure 7 : Variation des permittivité (ϵ'_r , ϵ''_r , $1/\epsilon'_r$) en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique ou relaxeur.

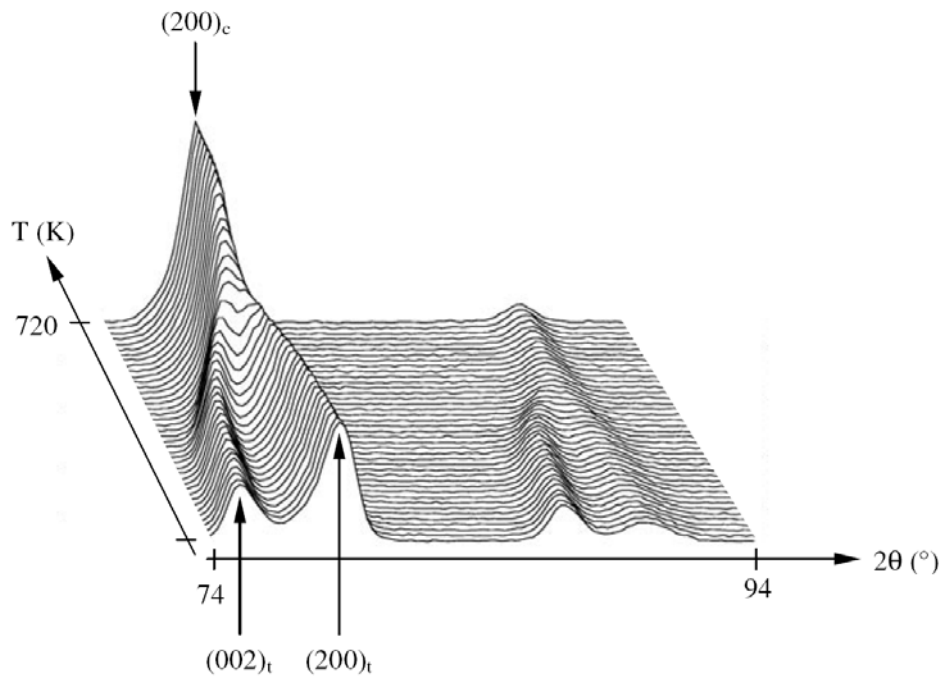


Figure 8. Evolution thermique de la diffraction des neutrons dans le domaine angulaire 74-94° en 2θ (de 300 à 720K).

I.2 Applications des matériaux ferroélectriques

Dans un premier temps, les matériaux ferroélectriques ont été utilisés pour le développement des différents types de condensateurs [10]. Ces dispositifs sont réalisés à partir de diélectriques présentant une permittivité très élevée. Ces dernières années, de nouvelles applications des matériaux ferroélectriques sont apparues dans différents domaines. On peut rappeler les dispositifs « PTCR », c'est-à-dire les résistances à coefficient différents domaines, de température positif [11], les tenseurs pyro- et piézoélectriques et les dispositifs électro-optiques [12]. Les céramiques diélectriques font l'objet également d'études de développement important. Citons les résonateurs diélectriques, les substrats multicouches pour circuits rapides, la protection contre les dispositifs microondes, les absorbants hyperfréquences pour la furtivité et même le frittage microonde.

En électronique, les applications des matériaux diélectriques et ferroélectriques se trouvent généralement dans le domaine des mémoires. Les plus connus sont les mémoires non volatiles DRAM (Dynamic Random Access Memory) utilisant un matériau diélectrique et FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) intégrant un matériau ferroélectrique pour le stockage de l'information. Compte tenu de leur faible temps d'accès et de leur faible consommation, les mémoires ferroélectriques FRAM sont surtout développées pour les applications cartes à puces sans contact (pas de contact physique entre la carte et le lecteur).

L'expansion de ces applications est si rapide qu'il est important d'optimiser la fabrication de ces matériaux et de développer des modèles permettant de mieux appréhender la dégradation de leurs propriétés, ceci afin de produire des dispositifs plus fiables.

I.3 Les matériaux ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique

Au cours des dernières années l'attention s'est portée sur un ensemble de niobates de formule générale $A_2BNb_5O_{15}$ et présentant une structure Bronze de tungstène quadratiques « TTB ». La famille des TTB constitue une large gamme des matériaux ferroélectriques après celle des composés de structure perovskite. Les matériaux ferroélectriques appartenant à la famille des TTB sont connus par leurs propriétés diélectriques et électro-optiques remarquables. Le terme « bronze de tungstène » dérive de l'oxyde de potassium et de tungstène $K_{0,57}WO_3$ qui était le premier composé de cette famille à être mis en évidence par Magnéli. Ce dernier a notamment déterminé sa structure (figure 9) [13] qui peut être décrite par un enchaînement d'octaèdres MO_6 liés entre eux par les sommets suivant l'axe cristallographique c .

Une projection de la maille selon cet axe est représentée sur la figure 8a. La maille comprend un motif structural $A_2BC_2(M'_4M''_2)O_{15}$. Les deux sites octaédriques M'' suivant l'axe binaire et M' en position générale, sont généralement occupés par des cations fortement chargés tels que Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} etc... L'arrangement des octaèdres laisse apparaître plusieurs types de sites : A, B et C de coordinence respectives 15, 12 et 9. L'agencement de ces sites suivant l'axe cristallographique c forme des tunnels dans lesquels peuvent venir s'insérer les cations. Les sites A et B sont occupés par des cations de taille moyenne ou grande (Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , terre rares etc...), les sites C sont occupés par des cations de petite taille (Li^+ , etc.). L'environnement en atomes d'oxygène des sites A, B et C est représenté sur la figure 8b.

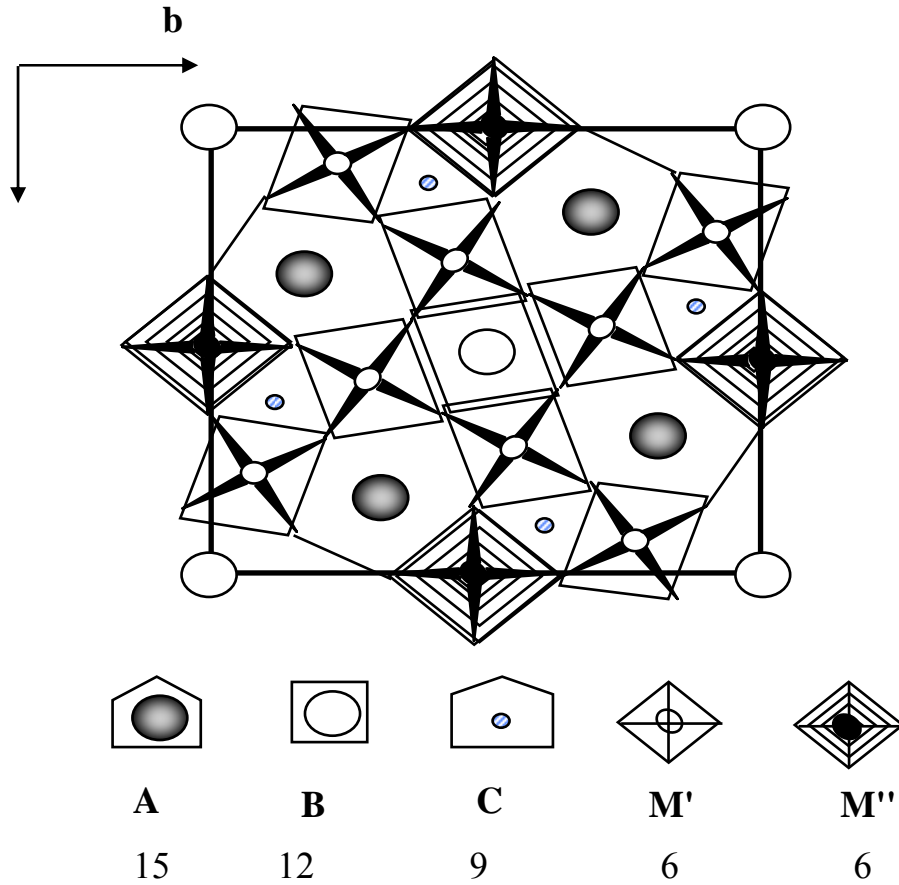


Figure 9a : Projection du réseau d'octaèdres sur le plan xy.

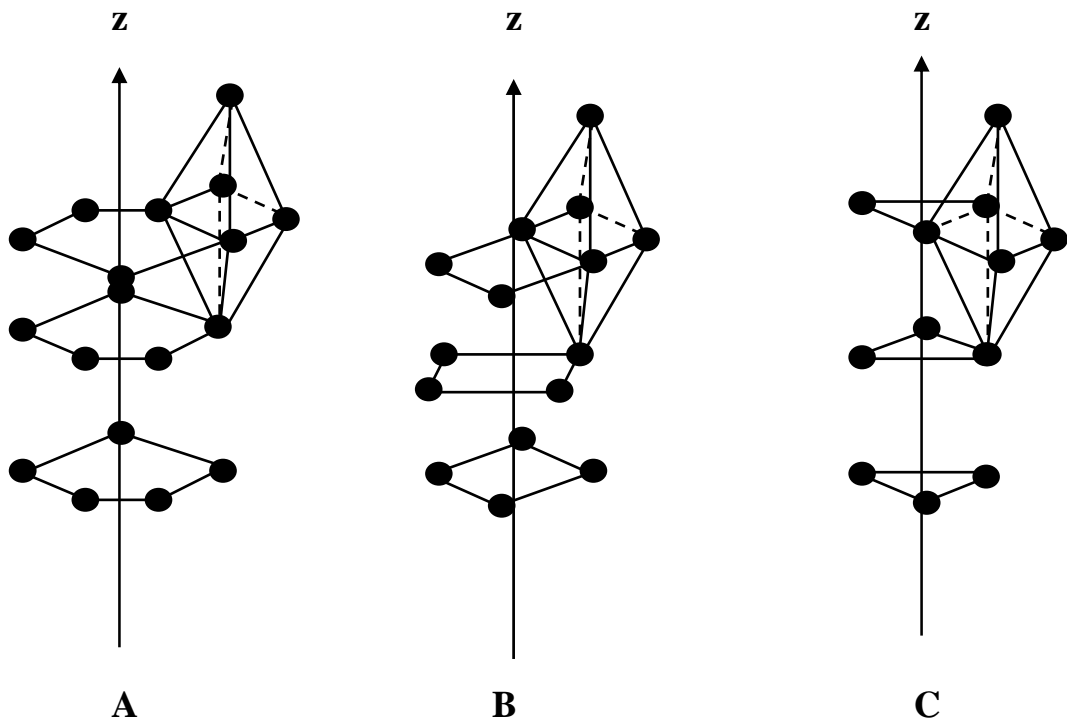


Figure 9b : Environnement des tunnels anioniques.

I.4 Les matériaux ferroélectriques appartenant aux phases d'Aurivillius

Les oxydes ferroélectriques $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) et $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) appartiennent à la famille des "perovskites multicouches" des phases d'Aurivillius (« bismuth-layered structure compounds BLSFs»). Le premier composé de cette famille est le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) découvert en 1949 par Aurivillius [14]. Ces composés ferroélectriques ont été choisis pour leur application dans les mémoires non volatiles, compte tenu de leur faible champ coercitif, faible température d'élaboration et polarisation rémanente importante (P_r). Pendant plusieurs années, les matériaux $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) et $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) ont été très étudiés car ils présentaient les caractéristiques appropriées. Dernièrement, il a été découvert que le composé BLT ($\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) pouvait être une meilleure alternative pour ce type d'application [15].

La formule générale des composés de la famille des Aurivillius est $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, où A et B représentent des ions avec une valence et un rayon ionique appropriés (par exemple A : Bi, Pb, Ba, Sr, Ca et K, et pour B : Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe et Cr). La couche de type perovskite ($\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$) est prise en sandwich entre les feuillets de type fluorite $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, où m représente le nombre de couches de type perovskite dans la structure [16].

Nous avons travaillé sur deux types de matériaux ferroélectriques appartenant aux phases d'Aurivillius : $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) et $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT). Le BLT a été étudié dans le but d'une comparaison avec le composé ferroélectrique de la famille des TTB « $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ » sous forme de couches minces.

I.5 Couches minces de composés ferroélectriques

Les couches minces ferroélectriques ont attiré une grande attention compte tenu de leur potentiel d'applications dans les sondes, systèmes micro-électro-mécaniques et les mémoires non volatiles [17]. La préparation de couches minces ferroélectriques par des différentes techniques a été largement étudiée en vue de la fabrication de matériaux présentant les propriétés requises pour les mémoires FeRAM et DRAM. Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élaboration de couches minces: pulvérisation cathodique radiofréquence [18], voie sol-gel [19], décomposition métal-organique (MOD) [20], et ablation laser [21]. Dans la famille des ferroélectriques de structure TTB, le composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (communément connus sous le nom de banana), présente des caractéristiques faisant de lui un matériau intéressant pour des applications mémoires et génération de seconde harmonique. Plusieurs travaux de recherches ont été réalisés dans la synthèse de couches minces de BNN par

différentes méthodes. Parmi ces travaux, nous citons : l'élaboration par ablation laser [22], dip coating [23] et pulvérisation cathodique [24].

Dans la famille des phases d'Aurivillius, les travaux de dépôt des films minces se sont focalisés surtout sur les matériaux SBT et BLT qui présentent des propriétés remarquables. Ces deux composés ont été obtenus sous forme de couches minces par différentes méthodes : voie sol-gel, MOD et le dépôt métal-organique en phase vapeur « MOCVD ».

I.6 Les multicouches

Lors des dernières années, on remarque un intérêt croissant pour la détection de polluants environnementaux, comme les gaz d'azote (NO , NO_2). Il existe ainsi une forte pression économique sur la fabrication de capteurs faible coût et fiables. D'un autre côté, des efforts se sont déployés sur l'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité des capteurs de gaz [25]. Ces capteurs de gaz sont très prometteurs pour l'environnement et les industriels. Ils possèdent une sensibilité élevée avec une réponse rapide et une faible taille et un prix réduit.

La réalisation de multicouches nanostructurées sur un support de silicium, avec comme un empilement d'une couche mince catalytique déposée sur un condensateur ferroélectrique (électrode/couche ferroélectrique/électrode), paraît potentiellement intéressante pour le domaine de capteurs de gaz. Parmi les matériaux catalytiques les plus connus, nous trouvons TiO_2 , SnO_2 et RuO_2 . Tous ces composés cristallisent dans une structure rutilé et présentent des propriétés catalytiques très importantes et une bonne sélectivité vis-à-vis de certains gaz (par exemple l'oxyde RuO_2 est sélectif pour le CH_4 et le CO).

Dans la littérature, on constate que l'élaboration des films minces de RuO_2 a été réalisée par plusieurs méthodes comme la MOCVD [26], l'électrodéposition cathodique [27] et la pulvérisation cathodique [28].

Références

-
- [1] El Alaoui Belghiti H. (2002). *Céramique Oxyfluorées de comportements ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique*. Thèse d'état, Faculté des Sciences-Semlalia. Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [2] Anderson P. W. (1958). Physics of Dielectrics, ed. by G. I. Skanavi, K. V. Filipova, Proc. 2nd All. Union Conf. Phys. Dielectrics, (Acad. Sc. URSS, Moscou 1960), p 290.
- [3] Cochran W. (1959). *Physic Review Letter*, 3, 412.
- [4] Aizu K. (1969). *Journal of Physics Society Japan*, 27, 387.
- [5] Toledano J. C. (1974). *Annales de télécommunications*, 29, 249.
- [6] Jeludev I. S. (1971). Ferroelectricity and symetry. *Solid State Physics*, 26, (Academic Press, New York).
- [7] Papon P. & Leblond J. (1990). Thermodynamique des états de la matière. *Hermann*.
- [8] Muller Ch., Baudour J-L., Bedoya C., Bouree F., Soubeyroux J-L., Roubin M. (2000). Octahedral deformations and cationic displacements in the ferroelectric $\text{PbHf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$: a neutron powder diffraction study from 10 to 770 K. *Acta Crystallographica B*, 56, (1), 27-38.
- [9] Bedoya, C., Muller Ch., Baudour, J-L., Bouree F., Soubeyroux J-L., Roubin M. (2001). Ferroelectric-paraelectric phase transition in $\text{PbHf}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ studied by neutron powder diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, (30), 6453-6470.
- [10] Moulson A. J. and Herbert J. M. 1990. *Electroceramics*. 189 (Chapman and Hall)
- [11] Kulwicki B. M. « Advances in ceramics », 1, PTC Materials Technology, 1955-1980, ed. L. M. Levinson (The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH 1981)
- [12] Youhan Xu, « Ferroelectrics Materials And Their applications », (North-Holland, Amsterdam, 1991)
- [13] Magneli A. (1949). *Arkiv, Kemi*, 24, 213.
- [14] Aurivillius B. (1949). *Arkiv Kemi* 1, 499.
- [15] Hardy A., Mondelaers D., Van Bael M. K., Mullens J., Van Poucke L. C., Vanhoyland G. & D'Haen J. (2004). *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 905-909.
- [16] Subbarao E. C. (1961). *Physics Review*, 122, 804.
- [17] Scott J. F., Paz de Araujo C. A. (1989). *Science*, 246, 1400.
- [18] Yamaguchi M., Nagatomo T. and Otomo O. (1995). *Journal of Applied Physics*, 34, 5116
- [19] Hayashi T. and Tanaka T. (1995). *Journal of Applied Physics*, 34, 5100.
- [20] Kakimi A., Okamura S., Ando S. and Tsukamoto T. (1995). *Journal of Applied Physics*, 34, 5193.
- [21] Auciello O., Mantese L., Duarte J., Chen X., H. Rou S., Kingon A. I., Schreiner A. F. and Krauss A. R. (1993). *Journal of Applied Physics*, 73, 5197.
- [22] Ando S., Nakamura Y., Togami T., Okamura S., Baba A., Masuda Y. and Tsukamoto T. (1996). *Journal of Applied Physics*, 35, 4956.

- [23] Masuda Y., Masumoto H., Baba A., Goto T. and Hirai T. (1993). *Journal of Applied Physics*, 32, 4043.
- [24] Yogo T., Sakamoto W., Isaji T., Ichida M., Nakamura A. and Hirano S. I. (1999). *Journal of American Ceramic Society*, 82, 2672.
- [25] Grate J.W., Martin S.J., While R.M. (1993). Acoustic wave microsensors, Part 1. *Analytical Chemistry*, 65, 940A–948A.
- [26] Machajdik D., Kobzev A. P., Fröhlich K. and Cambel V. (2003). *Vacuum*, 70, 313-317.
- [27] Park B. O., Lokhand C.D., Park H.S., Jung K.D. & Joo O.S. (2004). *Materials Chemistry and Physics*, 87, 59-66.
- [28] Meng L. J., Teixeira V. & Dos Santos M. P. (2003). *Thin Solid Films*, 442, 93-97.

Chapitre II

Méthodes de synthèses et de caractérisations

- II.1 Description de quelques méthodes d'élaboration des composés ferroélectriques
- II.2 Différentes étapes de la méthode sol-gel
- II.3 Techniques de caractérisations

II.1 Description de quelques méthodes d'élaboration des composés ferroélectriques

II.1.1 Réaction solide - Solide

II.1.1.1 Principe

La méthode traditionnelle ou méthode classique est décrite par plusieurs auteurs [1]. Elle consiste à préparer un mélange des quantités stœchiométriques de poudres de carbonate et d'oxyde de niobium Nb_2O_5 . Le mélange est broyé dans un mortier d'agate durant une heure. La poudre est ensuite calcinée entre $800^\circ C$ et $1000^\circ C$. Elle est rebroyée après chaque calcination. Des recuits à plus haute température s'avèrent nécessaire afin d'obtenir des phases pures. La taille des grains obtenus par cette méthode est généralement grande, ce qui tend à rendre la céramique moins dense. Ainsi, les procédés classiques de chamottage-broyage produisent des grains de taille relativement élevée et inhomogène, ils sont donc peu adaptés. Par ailleurs, ce procédé nécessite une haute température de frittage généralement supérieure à $1200^\circ C$, pour obtenir des pastilles ne dépassant généralement pas 90% de la densité théorique. Une modification plus importante est possible par pressage à chaud, mais ce procédé est difficile à mettre en œuvre [2]. Le frittage à des températures élevées conduit en générale à la vaporisation des éléments sodium et phosphore. Cette méthode paraît donc plutôt inefficace pour un contrôle rigoureux de la composition chimique, de la distribution des phases, de la taille des grains et de la micro-porosité (facteurs importants influencent la qualité d'une céramique fine). Par ailleurs, la description des processus physicochimiques de densification montre le rôle prépondérant des réactions intergranulaires [3].

II.1.1.2 Préparation des céramiques

Les poudres obtenues précédemment sont broyées dans un mortier en agate pendant une heure puis mises sous formes de pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ et compressées sous une pression de $0,5 T/cm^2$.

II.1.1.3 Frittage

La pastille ainsi obtenue est frittée à une température de $1200^\circ C$ pendant 6 heures, après avoir subi un préchauffage à $150^\circ C$ pendant 2 heures. Le frittage est un processus qui consiste à densifier le matériau par diminution de la porosité et à accroître la taille des grains au cours d'un traitement thermique qui s'effectue à une température proche de la température de fusion. Cette opération permet d'optimiser les propriétés physiques du matériau : résistance mécanique, forte constante diélectrique, coefficients piézoélectriques importants, etc....

II.1.1.4 Densification et retrait

Les céramiques élaborées sont sous forme de pastilles qui sont mesurées et pesées avant et après frittage, afin de déterminer le retrait radial selon l'équation suivante :

$$\Delta\Phi/\Phi = (\Phi_{\text{init.}} - \Phi_{\text{fin.}})/\Phi_{\text{init.}}$$

Avec $\Phi_{\text{init.}}$: le diamètre initial

$\Phi_{\text{fin.}}$: le diamètre final

La compacité des céramiques est calculée comme étant le rapport entre la densité expérimentale et la densité théorique.

II.1.1.5 Détermination des densités

La détermination des densités est réalisée par la méthode de la poussée hydrostatique «d'Archimède». Le liquide utilisé est le diéthylphthalate 99%, de densité égale à 1,12, ou bien l'eau distillée.

La mesure est faite sur des céramiques et repose sur la détermination du volume occupé par la pastille.

Les expressions ci-dessous représentent le volume et la densité expérimentale de la pastille.

$$V = (m_0 + m_1 - m_2)/\rho$$

$$D_{\text{exp}} = m_0 / V$$

m_0 est la masse initiale de la pastille, m_1 est la masse de la nacelle plongeant dans le liquide, m_2 est la masse de l'ensemble pastille plus nacelle après la mise de la pastille dans le liquide.

II.1.1.6 Calcul de la compacité

La compacité des céramiques est égale au rapport des densités théorique et expérimentale.

II.1.2 Méthode de co-précipitation

La plupart des composés de structure bronze de tungstène quadratique se préparent à des températures très élevées supérieures à 1100°C. Dans la littérature, des composés de structure type pyrochlore ont été synthétisés au-dessous de 1100°C par la méthode de chimie

douce [4- 7]. Cette méthode met en jeu des réactions de chimie en solution et conduit à l'obtention de matériaux inédits ouvrant à des applications originales. L'avantage que présente cette méthode par rapport à la réaction à l'état solide, réside dans l'obtention de matériaux à des températures inférieures à 1000°C, avec des grains de taille très faible.

II.1.3 Méthode de sol-gel

II.1.3.1 Généralités

Le procédé chimique sol-gel permettant de préparer des poudres homogènes a été proposée dès la fin des années 1950 par Roy [8]. L'industrie de la céramique ne s'intéressait cependant réellement à cette technologie qu'à la fin des années 1960, avec l'avènement des céramiques pour l'électronique. Avant cette date, seules les propriétés isolantes de ces matériaux étaient exploitées : des porcelaines, des verres frittés ou l'alumine par exemple sont utilisés comme isolateurs, des composés à base d'oxyde de titane comme diélectriques de condensateurs. La découverte de nouveaux matériaux inorganiques présentant des propriétés électriques remarquables (ferroélectricité, piézoélectricité, superconductivité ionique ou supraconductivité par exemple) ont contribué au développement considérable des méthodes « sol-gel ». Cependant, ce procédé n'est pas utilisé exclusivement pour l'élaboration de matériaux céramiques frittés. Suivant les conditions opératoires et la nature des précurseurs utilisés, il permet aussi la réalisation de films, de gels, de verres monolithiques, de poudres, de fibres, de matériaux composites ou de membranes poreuses [9].

Toutefois, les nombreux avantages des procédés sol-gel (poudre fine, réactivité, homogénéité...) ne doivent cependant pas faire oublier son coût élevé, lié à l'utilisation de précurseurs spécifiques. L'emploi de la technique sol-gel n'est donc justifié que dans le cas d'applications à forte valeur ajoutée ou dans des domaines où d'autres voies de synthèse n'ont pas permis d'obtenir des matériaux aux propriétés adaptées.

La synthèse par voie sol-gel est basée sur la transition d'une suspension colloïdale (le sol en un gel). Le sol peut être « naturel », c'est le cas par exemple de la fabrication des céramiques « traditionnelles » telles que les faïences, les grès ou la porcelaine. Pour les céramiques dites « fines », il est en revanche élaboré à partir d'une solution de précurseurs minéraux ou organiques. Dans le cas d'utilisation de sels minéraux ou d'acide, le sol est obtenu par formation d'oxydes ou d'hydroxydes de dimension colloïdale à partir de réactions d'hydrolyse/précipitation. Ces processus sont complexes puisqu'ils peuvent impliquer à la fois l'anion et le cation des sels organométalliques.

Les précurseurs organiques, et en particulier les organométalliques, sont couramment employés pour la réalisation des sols. Les alcoxydes, composés de formule générale $M(OR)_n$, où M est un métal et R un groupement alkyle sont les plus courants, en raison de la possibilité de contrôler leur hydrolyse [10]. Certains sels tels que les acétylacétonates ou les carboxylates restent cependant utilisés pour pallier l'indisponibilité ou l'insolubilité de certains alcoxydes, bien qu'à l'heure actuelle, une grande part des éléments de la classification périodique a donné lieu à leur synthèse [11].

Pour la formation du sol, les composés sont mis en solution dans des solvants organiques (alcool ou hexane). Les réactions d'hydrolyse et de condensation entre les différents précurseurs conduisent ensuite à la formation de particules colloïdales. La taille des colloïdes en suspension (1 à 1000 nm) est telle que les forces de gravitation sont pratiquement négligeables. Les interactions sont alors dues à des forces à courte distance, telles que les forces de Van der Waals (attractives) proportionnelles à leur polarisation ou les forces coulombiennes (répulsives) liées aux charges de surface.

La déstabilisation du sol conduit à la croissance et à l'agglomération des colloïdes et finalement à la formation d'un gel. Un gel est défini comme milieu biphasé, liquide et solide dans lequel la phase liquide est enfermée dans le réseau polymérique. Selon la nature des liaisons entre les agrégats, deux types de gels sont à distinguer : les gels chimiques, (obtenus par exemple avec l'emploi de précurseurs d'organométalliques), sont constitués de liaisons covalentes alors que les gels physiques sont formés de liaisons ioniques. Dans le cas des gels physiques, la transition du sol au gel est réversible. Elle est caractérisée par une variation brutale de la viscosité du milieu.

II.1.3.2 Mécanismes réactionnels

Deux processus chimiques, l'hydrolyse et la condensation conduisent à la formation d'un réseau d'oxydes à partir d'alcoxydes. Livage et al. ont décrit ces phénomènes en se basant sur un processus de substitutions nucléophiles [12]. Nous avons repris les grandes lignes de cette étude dans ce paragraphe.

II.1.3.2.a Hydrolyse

Elle se fait généralement en solution alcoolique et génère des groupements réactifs M-OH selon un mécanisme en trois étapes et le passage par différentes étapes de transition.

Le premier stade est l'addition nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique chargé positivement M, sa coordinence est augmentée de 1.



Le second stade correspond au transfert intramoléculaire d'un proton de la molécule d'eau à un oxygène du groupement OR adjacent :



La dernière étape correspond au départ d'une molécule d'alcool due à la nouvelle distribution de charges dans l'état de transition :

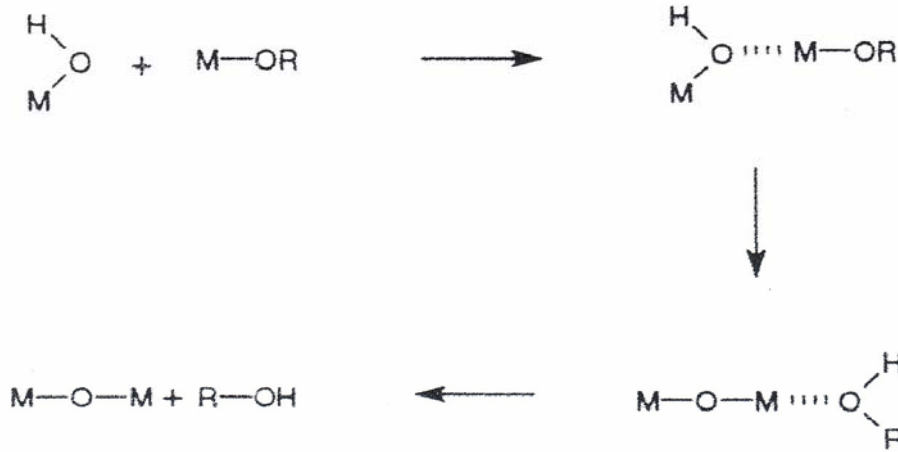


La cinétique chimique de la réaction d'hydrolyse est principalement fonction de la capacité du métal M à augmenter son nombre de coordination. L'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de la première étape, sera d'autant plus faible que l'augmentation de la coordinence de M dans l'alcoxyde sera aisée. La cinétique est également favorisée par l'accroissement du caractère acide du proton transféré lors de la deuxième étape de l'hydrolyse. Les alcoxydes des métaux de transition sont ainsi beaucoup plus réactifs que les alcoxydes de silicium par exemple en raison notamment de leur plus forte électropositivité.

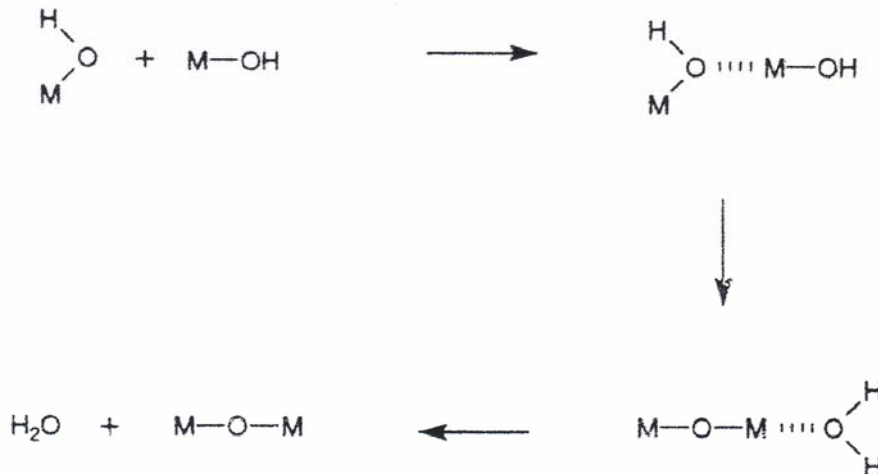
II.1.3.2.b La condensation

Elle a eu lieu à partir du moment où des groupes hydroxy sont formés. En fonction des conditions expérimentales, trois mécanismes en compétition sont à considérer : l'alcoxolation, l'oxolation et l'olation.

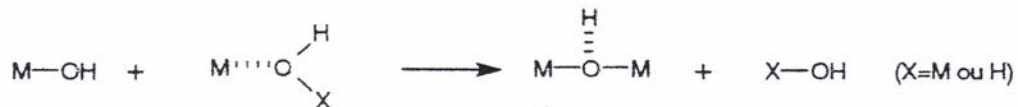
* * L'alcoxolation correspond à la formation d'un groupement oxo (M-O-M) par l'élimination d'une molécule d'alcool. Le mécanisme est le même que celui mis en jeu lors des réactions d'hydrolyse, M remplace H dans le groupe rentrant :



* * L'oxolation conduit à la formation d'un groupement oxo par élimination d'une molécule d'eau :



* * L'ololation a lieu si M n'est pas en coordinence maximale dans l'alcoxyde. Ce processus permet la formation de groupes hydroxo pontants et l'élimination de H₂O ou R-OH :



La structure et la morphologie du réseau oxyde obtenu par hydrolyse et condensation dépendent des contributions relatives de chacune des réactions. Le contrôle des facteurs internes (nature du métal M, groupement organique R, structure du précurseur) et des facteurs

externes à ces réactions (rapport d'hydrolyse, catalyseur, concentration, solvant, température) permettent l'obtention de différents produits : poudres fines, gels monolithiques...

II.1.4 Contrôle des principaux paramètres

II.1.4.1 Nature du métal M

Les alcoxydes des métaux de transition réagissent fortement avec l'eau en raison de la faible électronégativité du métal. La charge partielle positive $\delta(M)$ est par exemple beaucoup plus élevée dans le cas des alcoxydes de zirconium ou de titane que dans le cas de ceux de silicium [12]. Les métaux de transition ont également tendance à augmenter leur coordinence dans l'alcoxyde en acceptant des électrons des ligands nucléophiles sur leurs orbitales d vacantes. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont alors favorisées.

II.1.4.2 Nature du ligand organique

La cinétique de la réaction d'hydrolyse décroît avec l'augmentation de la taille du groupement alcoxy en raison de la modification de la distribution de charges dans le composé. Dans le cas des alcoxydes de titane et de silicium, la charge partielle du métal décroît avec la longueur de la chaîne alkyle. La sensibilité des alcoxydes envers l'hydrolyse suit la même évolution [12].

II.1.4.3 Emploi d'agents complexants et de catalyseurs

La plupart des alcoxydes métalliques sont très réactifs et peuvent conduire inopinément à la formation de précipités lorsqu'ils sont en contact avec l'eau. Pour certaines applications (formation de gels monolithiques par exemple), il est nécessaire de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. Ce contrôle se fait par l'utilisation de complexants organiques nucléophiles, tels que l'acide acétique ou l'acétylacétone. Dans le cas contraire (utilisation d'alcoxydes très peu réactifs tels que ceux du silicium), l'emploi de catalyseurs tels que : HCl, HNO₃ ou NaOH, active la réaction d'hydrolyse.

II.1.4.4 Rapport d'hydrolyse

Il est défini par $h = [H_2O]/[M(OR)_n]$. Bradley et al. [13] ont montré que la condensation pouvait être ajustée par le contrôle de ce facteur. Qualitativement, on peut distinguer différents domaines, en fonction du taux d'hydrolyse h , qui aboutissent à l'élaboration de composés de morphologie différente :

- en présence d'un excès d'eau, les réactions sont très rapides et conduisent à la formation de gels particuliers ou de précipités colloïdaux. Ce sont des oxydes hydratés

$MO_{z/2}-xH_2O$ dont les interactions avec les molécules d'eau forment des colloïdes chargés. La précipitation est un processus très rapide, la condensation se fait donc essentiellement par des réactions d'olation. Le taux d'hydrolyse h influe fortement sur la taille des macromolécules formées [14]. Un fort taux d'hydrolyse est utilisé lors de la synthèse de poudres céramiques, fines homogènes et très réactives ;

- en dosant le nombre de molécules d'eau introduites pour la réaction d'hydrolyse et en contrôlant la viscosité de la solution, il est possible d'obtenir directement des fibres. Le rapport d'hydrolyse est dans ce cas généralement faible ; si la réaction d'hydrolyse est lente, les produits formés sont des gels monolithiques. Ce type de synthèse est alors intéressant dans le cadre d'applications optiques des céramiques ou pour la formation de couches minces [15].

Cette méthode est très utilisée actuellement pour l'élaboration des poudres fines frittant à basse température. Elle offre aussi de nouvelles possibilités quant à la réalisation de couches minces [16], de production d'échantillons massifs de verre hybrides organiques-inorganiques [17], de condensateurs multicouches avec une capacité volumique importante. On peut citer l'exemple de couches obtenues après frittage qui ont une épaisseur d'environ 6 μm , alors que pour un composant traditionnel de même capacité, l'épaisseur est de 15-30 μm [18].

II.2 Différentes étapes de la méthode sol-gel

Le procédé sol-gel induit le passage d'un sol (dispersion stable des particules colloïdales au sein d'un liquide), ou d'une solution polymérique, à un gel (réseau bidimensionnel interconnecté expansé au travers du milieu liquide de manière stable) selon une réaction d'hydrolyse-polymérisation.

Ce sol subit ensuite un traitement thermique afin d'être converti en oxyde. La figure 1 résume de manière simplifiée le procédé pour la synthèse de poudres ou pour la mise en forme de fibres ou de couches.

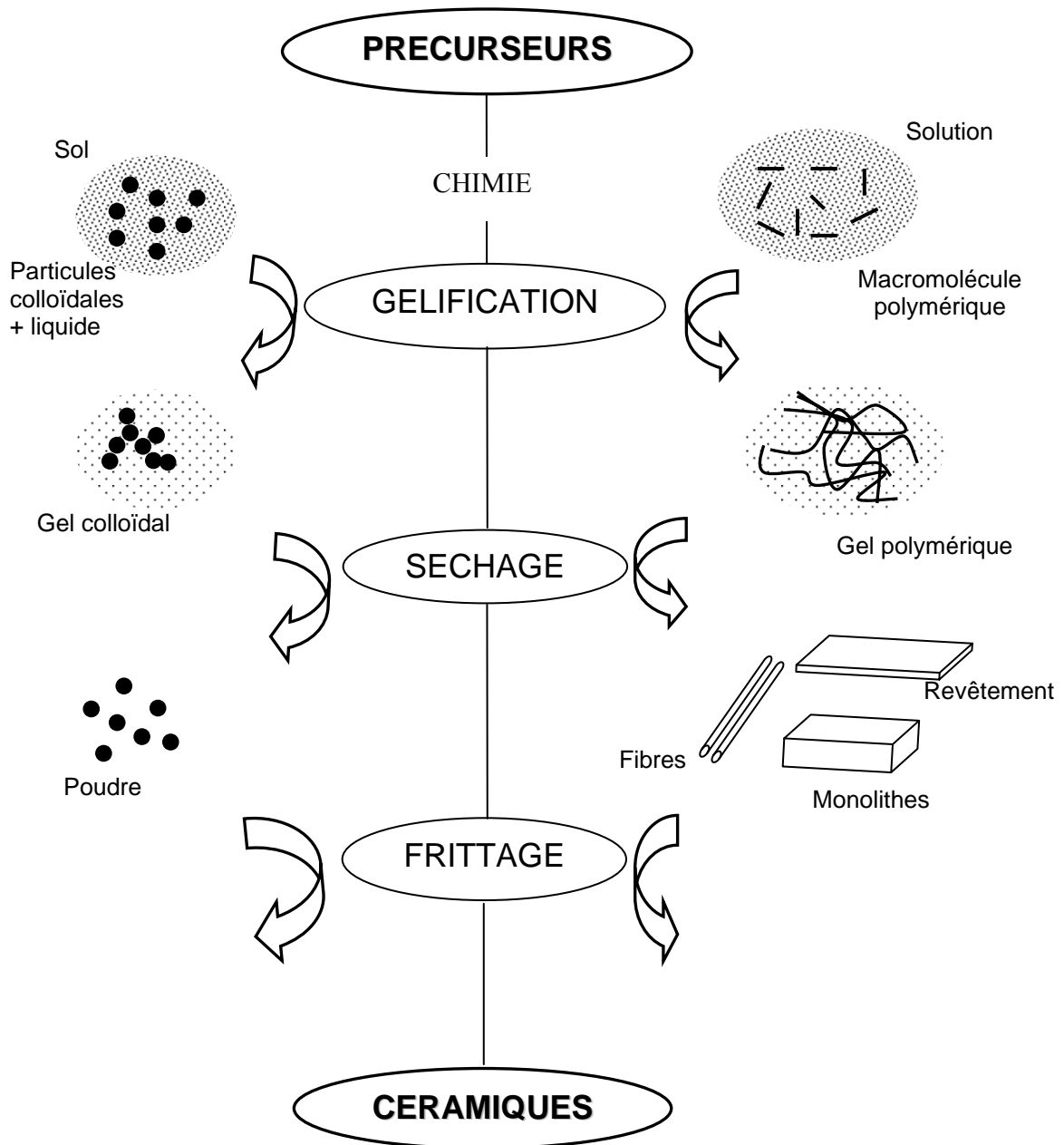


Figure 1 : Diagramme simplifié décrivant les étapes principales mises en jeu dans le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel met en œuvre une polymérisation inorganique de composés (des alcoxydes $M(OR)_n$). Pour des éléments M à coordination saturée, l'hydrolyse et la condensation se font par des mécanismes de substitution impliquant une addition nucléophile, suivie d'un transfert de proton de la molécule attaquante, à un alcoxyde ou à un ligand alcoxo au sein du complexe de transition, puis d'un départ d'espèces protonées en alcool (alcoxolation) ou en eau (oxolation).

La composition de la solution d'alcoxydes (type de catalyseur –acide ou basique-, quantité d'eau, additifs, conditions de réaction...) affecte à la fois les taux d'hydrolyse et de condensation, la forme des polymères ou des particules, l'état d'agrégation et donc les caractéristiques des sols et des gels formés. Ainsi, selon que le milieu est acide ou basique, on obtient des morphologies finales différentes puisque le pH influe sur les vitesses d'hydrolyse, de condensation et de dépolymérisation (figure 2) [19].

✧ Lorsque le pH est inférieur à 3 et que la quantité d'eau est faible, les taux de dépolymérisation et de condensation sont faibles par rapport aux taux d'hydrolyse. Dans ces conditions, les monomères subissent une condensation essentiellement irréversible. Dans ce processus de croissance, les monomères, qui se déplacent selon des trajectoires browniennes, rencontrent d'autres monomères (ou agrégats) auxquels ils se fixent selon une probabilité reliée au taux de condensation. Comme les monomères sont consommés par la condensation mais ne sont pas produits par la dépolymérisation, ils disparaissent, laissant seulement des agglomérats. Tout cela conduit à des structures à densités d'interconnexion faibles (figure 2a) qui peuvent s'interpénétrer librement et donc se compacter facilement lors du départ du solvant. Au cours du traitement thermique, on obtient ainsi un très grand compactage et donc un matériau de texture extrêmement fine.

✧ Pour des valeurs intermédiaires de pH (3-8) (figure 2b), les vitesses de condensation et de dépolymérisation augmentent avec le pH, alors que le taux d'hydrolyse passe par un minimum à pH neutre. Si l'on augmente les quantités d'eau, on augmente également les vitesses de dépolymérisation et d'hydrolyse quel que soit le pH. Prenons par exemple le pH neutre : si l'on utilise une quantité d'eau insuffisante pour que l'hydrolyse soit complète, la réaction de condensation commence par avoir lieu entre espèces incomplètement hydrolysées. Le taux de dépolymérisation n'est pas assez élevé, si bien que les structures initiales ressemblent à celles décrites plus haut. L'eau produite par la condensation entraîne une hydrolyse plus complète et augmente le taux de dépolymérisation, ce qui devrait augmenter la restructuration. Si la quantité d'eau initiale augmente, la condensation et la

restructuration ont lieu de façon concurrente à des vitesses comparables et le processus de croissance devrait s'approcher d'une nucléation suivie d'une croissance (figure 2b).

✧ Pour les valeurs de pH supérieures à 8 (figure 2c et 2d), la nucléation et la croissance constituent les phénomènes dominants et aboutissent à la formation de particules sphériques. Ainsi, les synthèses de poudres en vue de l'élaboration de matériaux frittés massifs sont effectuées en milieu basique.

II.3 Techniques de caractérisations

II.3.1 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées ATD-ATG

L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement des analyses d'un phénomène par différentes techniques expérimentales. Il est donc intéressant et parfois indispensable d'utiliser des techniques couplées pour obtenir des informations complémentaires avec une parfaite identité des conditions opératoires et un gain de temps appréciable.

Le principe de la méthode ATD consiste à : mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence (thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée). Cette mesure doit être effectuée lors d'un traitement thermique, l'échantillon et la référence étant soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement linéaire. La température est mesurée à l'aide de thermocouples Pt-Pt rhodié à 10 %.

La caractérisation par ATD-ATG couplées peut fonctionner sous balayage gazeux ou sous vide. L'ATD permet de déceler des transformations endothermiques (déshydratation, fusion, vaporisation, sublimation, désorption ...) ou des transformations exothermiques (cristallisations, réactions d'oxydation ...). L'ATG permet de suivre en continu, l'évolution de la masse d'une substance soumise à un échauffement ou à un refroidissement selon une loi déterminée.

II.3.2 Diffraction de rayons X à température ambiante

Pour cette caractérisation, les échantillons se présentent le plus généralement sous forme de poudres ou de pastilles. La diffraction des rayons permet d'analyser la pureté de l'échantillon, le cas échéant d'identifier les impuretés présentes et de délimiter le domaine d'existence des différentes solutions solides étudiées. Cette analyse est réalisée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X générés par une anticathode généralement en cuivre (figure 3). Le rayonnement $K\alpha$ de l'anticathode dans le domaine angulaire choisi. Deux méthodes sont envisagées : (i) Enregistrement rapide qui permet de différencier les divers phases, et de

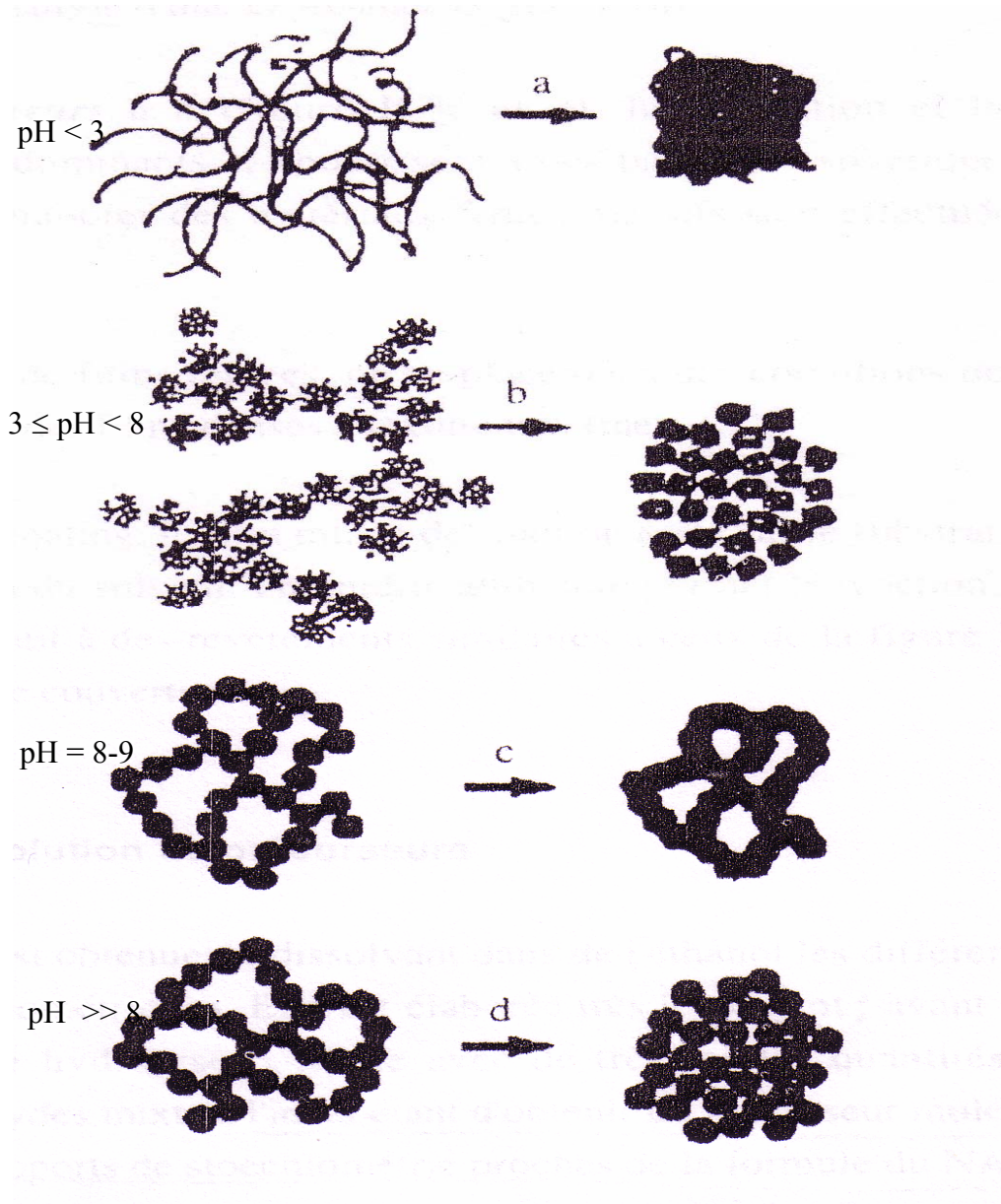


Figure 2 : Représentation schématique du séchage des gels en fonction du pH de la solution de précurseurs [20].

déterminer leur domaine d'existence ; (ii) Enregistrement lent : il permet de calculer les paramètres de la maille cristalline et de distinguer les variations d'intensités correspondant aux augmentations de structure.

II.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet, à partir d'un bombardement d'électrons sur un matériau, d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. L'appareil utilisé à l'Université du Sud Toulon- Var est un PHILIPS XL30 et qui présente une résolution maximale de 10 nm; il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Des images formées à partir des électrons secondaires ou rétrodiffusés peuvent être obtenues et enregistrées à différents grossissements. Un dispositif EDX, utilisant l'émission de rayons X par l'échantillon permet une microanalyse chimique et une cartographie des éléments. La microanalyse X permet de déterminer semi- quantitativement la composition élémentaire d'un matériau solide, en analysant les rayons X issus de l'échantillon bombardé par le faisceau électronique. Des zones de 1 μm de diamètre peuvent être analysées. Les examens sont effectués directement sur la poudre dispersée sur un porte- échantillon en aluminium. L'observation est réalisée sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Lorsque l'échantillon est isolant, une métallisation s'avère nécessaire pour rendre l'échantillon conducteur (le plus généralement dépôt d'un film de carbone ou d'or). Par contre, au sein de l'Université Cadi Ayyad, un autre appareil MEB a été utilisé, c'est le JEOL, modèle JSM-5500. Cet appareil présente une résolution maximale de 3,4 nm.

II.3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La technique d'analyse par microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) a été inventée en 1985 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, ayant obtenu le prix Nobel de physique en 1986. Actuellement, l'AFaM et ses techniques dérivées (EFM, MFM, C-AFM...) connaissent un essor très important et se sont imposés comme outil incontournable de caractérisation des surfaces. Ces techniques sont liées aux interactions entre une pointe de dimension nanométrique et la surface de l'échantillon. Elles permettent ainsi à la fois une visualisation de la topographie mais également une cartographie des caractéristiques électriques, magnétiques... de surface.

II.3.4.1 Principe

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité d'un bras de levier nommée « Cantilever », et les atomes de surface

d'un matériau. La déflexion du cantilever est suivie par un faisceau laser positionné sur la face supérieure du cantilever. Le faisceau est ensuite réfléchi sur un miroir et tombe dans un photodétecteur qui enregistre le signal lumineux (figure 4).

II.3.4.2 Principales interactions

Les principales interactions classiquement rencontrées, lorsqu'aucun champ électrique n'est imposé dans la pointe, sont celles de Van Der Waals, qui ont trois origines dipolaires différentes :

- Dipôle permanent – dipôle permanent (Keesom)
- Dipôle permanent – dipôle induit (Debye)
- Dipôle induit – dipôle induit (London).

Lors de la présence d'une couche liquide sur une surface, cette dernière donne naissance à certaines forces dont la plus connue est la force de capillarité due à la formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et la surface.

II.3.5 Mesures diélectriques

II.3.5.2 Principe

Les mesures diélectriques sont réalisées à l'aide d'un pont automatique type Wayne-Kerr B605 fonctionnant à trois fréquences 10^2 , 10^3 et 10^4 Hz. Il fonctionne selon le principe du pont de Schering utilisant la méthode de zéro (Figure 5).

Un générateur alimente le pont entre les bornes 1 et 2, un ampèremètre accordé à la fréquence choisie indique les variations du courant entre les bornes 3 et 4.

$$C_X = C_N R_A (1-A)/R_B$$

$$D_X = \omega C_A R_A (1-A)$$

Le facteur coercitif $A = \omega^2 R_A R_B C_A C_B$ tolère des précisions de 0,1% pour C_X et de 2% pour D_X . R_A , R_B , C_A , C_B et C_N représentant les résistances et les capacités variables comme le montre la figure.

II.3.5.3 Dépôt des électrodes sur l'échantillon

Les mesures de la constante diélectrique relative réelle ϵ'_r sont effectuées sur des céramiques de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. Les faces circulaires de l'échantillon sont préalablement polies puis recouvertes d'une électrode conductrice d'argent afin de former un condensateur plan.

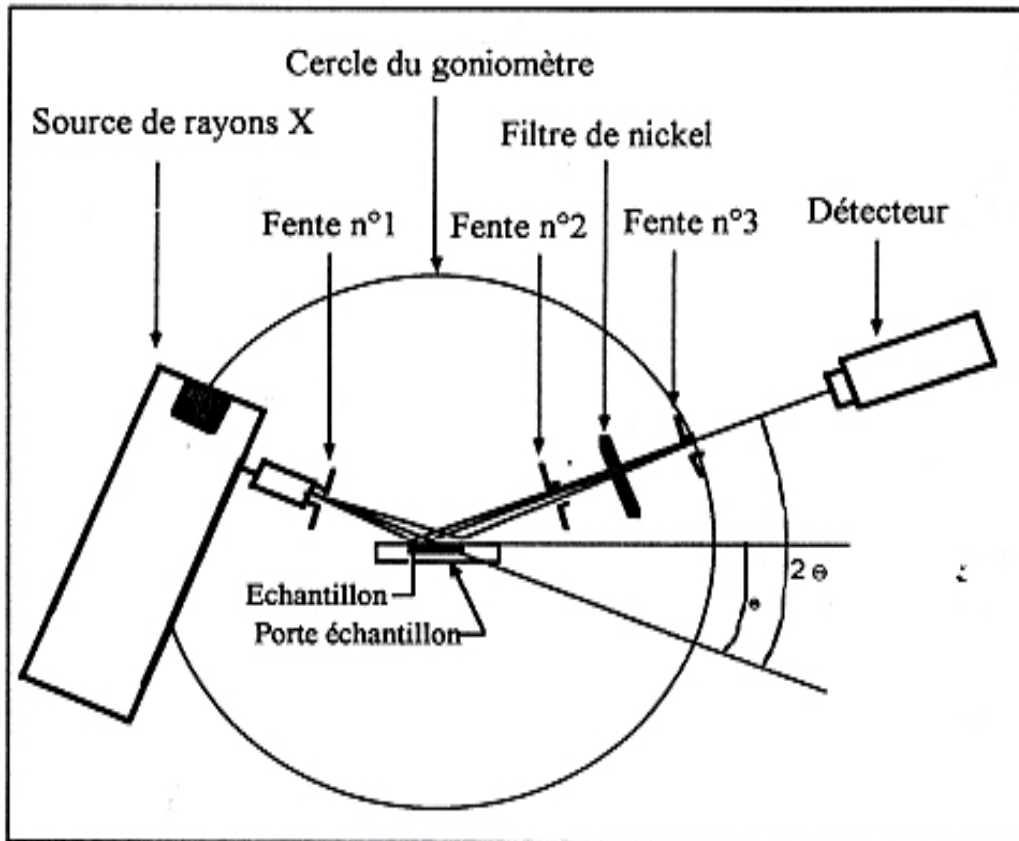


Figure 3 : Schéma du principe du diffractomètre des rayons X.

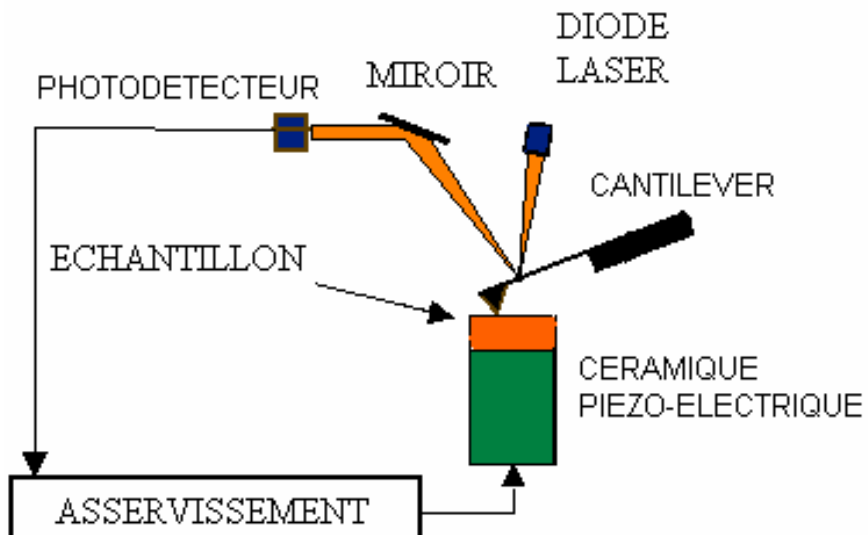


Figure 4 : Schéma du principe de l'AFM.

II.3.5.4 Cellule de mesure

L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques qui assurent le contact électrique. Les mesures des variations de la capacité et du facteur de dissipation en fonction de la température sont réalisées dans un four vertical. Les cellules utilisées permettent de travailler à des températures variant entre la température ambiante et 300°C.

II.3.5.5 Détermination des constantes diélectriques (ϵ'_r et ϵ''_r)

Les valeurs des parties réelles et imaginaires de la permittivité (ϵ'_r , ϵ''_r) des céramiques sont déduites des mesures de capacité C_x et du facteur de perte diélectrique $\text{tg}\delta$, selon les deux expressions suivantes :

$$\epsilon'_r = \frac{(C_x - C_p)e}{\epsilon_0 S} \qquad \epsilon''_r = \epsilon'_r \times \text{tg}\delta$$

ϵ_0 étant la permittivité du vide, S et e sont respectivement la surface des électrodes circulaires et l'épaisseur de l'échantillon. C_p est la capacité parasite due aux électrodes et aux fils de mesure.

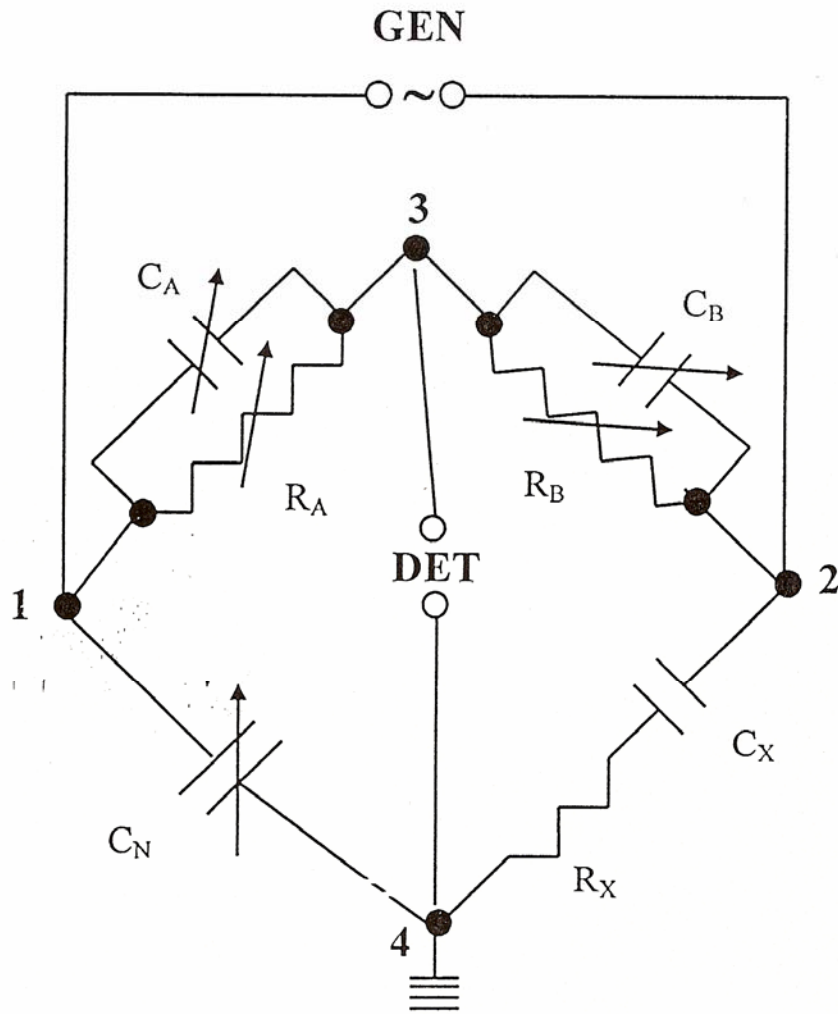


Figure 5 : Schéma d'un pont de schering

Références

- [1] Hornebecq V., Elissalde C., Porokhonsky V., Bovtun V., Petzelt J., Gregora I., Maglione M. & Ravez J. (2003). *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 64, 471-476.
- [2] Fabry P., Million-Brodaz J.P., Kleitz M. (1988). *Sensors and Actuators*, 21, 33.
- [3] Bernier PR. J.C. (sept. 28-oct.2 1987). « Gréco Précurseurs Moléculaires de Matériaux Inorganique 93 ». *Procédés sol-gel*, Bombannes, France Part II.
- [4] Kennedy B. J., Hunter B. A. & Howard C. J. (1997). *Journal of solid state Chemistry*, 130, 58
- [5] Yu T. H., Tuller H. L. (1996). *Solid State Ionics*, 177, 86-88.
- [6] Yamaoto T. (1994). *Journal of Solid State Chemistry*, 372, 109.
- [7] Kahlenberg V. & Bohm H. (1995). *Journal of Alloys and Compounds*, 142, 223.
- [8] Roy R. (1956). *Journal of the American ceramic society*, 39, 145-146.
- [9] Brinker C.J. & Scherer G.W. (1990). *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, ed. Academic Press Inc.
- [10] Angelnault J., La chimie, dictionnaire encyclopédique, ed. Dunod, Paris (1991).
- [11] Mehrotra R.C. (1988). *Journal of non-Crystalline Solids*, 100, 1-15.
- [12] Livage J., Henry M., Sanchez C. (1989). *Progress in Solid State Chemistry*, 18, (4), 259-341.
- [13] Bradley D.C., Chatterjee A.K., Wardlaw W. (1956). *Journal of the Chemical Society*, 3469-3474.
- [14] Yoldas B.E. (1982). *Journal of the American Ceramic Society*, 65, (8), 387-393.
- [15] Boilot J.P., Salanie J.P., Desplanches G., LE Potier D. (1979). *Materials Research Bulletin*, 14, 1469.
- [16] Huang Y.L., Caneiro A., Attari M., Fabry P. (1991). *Thin Solid Film*, 196, 283.
- [17] Maï C., Carnu J.F., Vasoille R., Bouras S. & Peroz J., « Ecole d'été sol-gel », Orléon, France (sept. 1991).
- [18] Chaput, Boilot J.P., Smaïhi M., Renoult O., Devreux F. (1991). « Ecole d'été sol-gel », F. Orléon, France.
- [19] Brinker C.J. (1988). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 31-50.
- [20] Scherer G.W. (1988). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 77-92.

Chapitre III

Elaboration et caractérisation de la solution solide $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$

- III.1 Elaboration des poudres $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ par voie solide classique
- III.2 Elaboration des poudres $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ par coprécipitation
- III.3 Caractérisation microscopique
- III.4 Caractérisation diélectrique
- III.5 Conclusion

Depuis la découverte de la ferroélectricité et des propriétés de relaxation de l'oxyde $BaTiO_3$ en 1945, un grand nombre d'équipes de recherche se sont orientées vers le développement de matériaux ferroélectriques dédiés à de nouvelles applications technologiques [1]. Des céramiques à haute performance diélectrique élevée sont utilisées comme résonateurs et condensateurs à température compensée.

Plusieurs oxydes ferroélectriques poly-cationiques (oxydes de la série $(Pb,Sr)TiO_3$ par exemple) interviennent dans les applications micro-ondes, les télécommunications...etc [2,3]. Certains oxydes de structure type « bronze de tungstène quadratique », font l'objet d'actives recherches en vue d'applications industrielles.

Les phases de formule générale $A_2BNb_5O_{15}$ ($A : Sr, Ba... ; B : Na, K...$) et de structure « Bronze de tungstène quadratique », présentent à la fois des propriétés ferroélectriques et d'optique non linéaire [4- 9]. L'existence de la ferroélectricité dans ces niobates est liée à l'apparition d'une polarisation spontanée due généralement aux déplacements du niobium hors du barycentre de l'octaèdre $[NbO_6]^{7-}$ formé par les atomes d'oxygène [10].

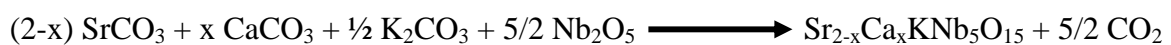
On a toujours étudié des composés avec un seul type de cations A et un seul cation de type B par exemple le $Sr_2KNb_5O_{15}$, alors que dans la structure TTB, une large variété de substitutions de cations est possible vue la présence de tunnels vides nommés A, B et C respectivement. C'est dans ce but que nous avons vu qu'il serait intéressant d'étudier l'effet de la substitution de Sr^{2+} par un autre cation bivalent tel que le Ca^{2+} , sur les caractéristiques cristallographiques et les propriétés diélectriques.

Ce chapitre porte sur l'élaboration et les propriétés ferroélectriques de la solution solide limite $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ de structure type bronze de tungstène quadratique.

III.1 Elaboration des poudres $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ par voie solide classique

III.1.1 Synthèse

Un mélange stœchiométriques des produits de départ ($SrCO_3$, K_2CO_3 , $CaCO_3$ et Nb_2O_5) est finement broyé et homogénéisé dans un mortier d'agate selon le schéma réactionnel suivant :



Le mélange est mis dans une nacelle d'alumine pour subir un premier traitement thermique (calcination), dans un four à 900°C pendant 12 heures. Ensuite, le produit est recuit à 1200°C pendant 4 heures. Avant et après chaque traitement thermique, le produit est broyé manuellement dans un mortier d'agate.

III.1.2 Etude cristallographique

Les poudres obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X afin de déterminer la nature de la phase obtenue et de s'assurer de sa pureté. Les résultats montrent qu'une nouvelle solution solide limite de formule générale $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ est obtenue avec $0 \leq x \leq 0,5$. La figure 1 présente les diagrammes de diffraction des phases obtenues après recuit à 1200°C.

La phase $Sr_2KNb_5O_{15}$ (SKN) cristallise à température ambiante dans une structure de symétrie quadratique décrite dans le groupe d'espace Pba2 [9-10]. Les résultats obtenus dans ce travail, montrent que toutes les phases dérivant de SKN cristallisent également dans cette structure type TTB de symétrie quadratique.

Pour les phases de compositions $x > 0,5$, les diagrammes de diffraction des rayons X mettent en évidence l'apparition de phases secondaires. En revanche, la phase $SrCaKNb_5O_{15}$ ($x = 1$), a déjà été mise en évidence dans des travaux antérieurs [10]. Elle cristallise dans la structure type TTB de symétrie orthorhombique. La figure 2 présente le diffractogramme de la phase $SrCaKNb_5O_{15}$ obtenue après plusieurs recuits à 1200°C.

Les paramètres cristallins des différentes phases ont été affinés par un ajustement du profil à l'aide du programme Fullprof utilisant la méthode des moindres carrés. Le tableau 1 rassemble les paramètres de maille des différentes phases.

Tableau 1 : Paramètres de maille de plusieurs oxydes de la solution solide $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$

| x | a (Å) | c (Å) | v (Å ³) |
|-----------------|----------------|-------------|---------------------|
| SKN0 | 12,450 (0,008) | 3,934 (0,2) | 609,779 (0,001) |
| SCKN0,20 | 12,461 (0,008) | 3,939 (0,2) | 611,634 (0,001) |
| SCKN0,30 | 12,474 (0,008) | 3,945 (0,2) | 613,844 (0,001) |
| SCKN0,40 | 12,406 (0,008) | 3,911 (0,2) | 601,937 (0,001) |
| SCKN0,50 | 12,401 (0,008) | 3,910 (0,2) | 601,298 (0,001) |

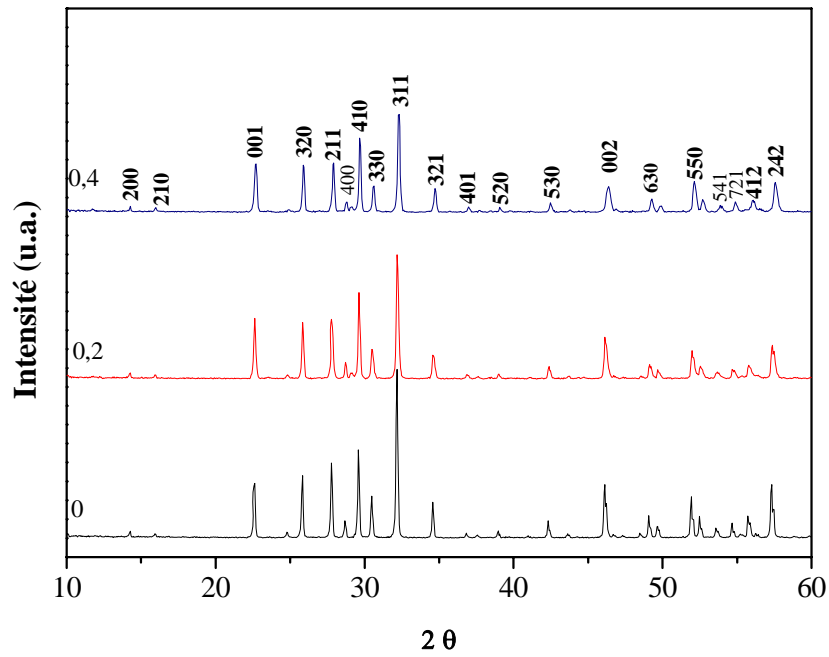


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X de plusieurs oxydes de la solution solide $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ ($x = 0 ; 0,2$ et $0,4$).

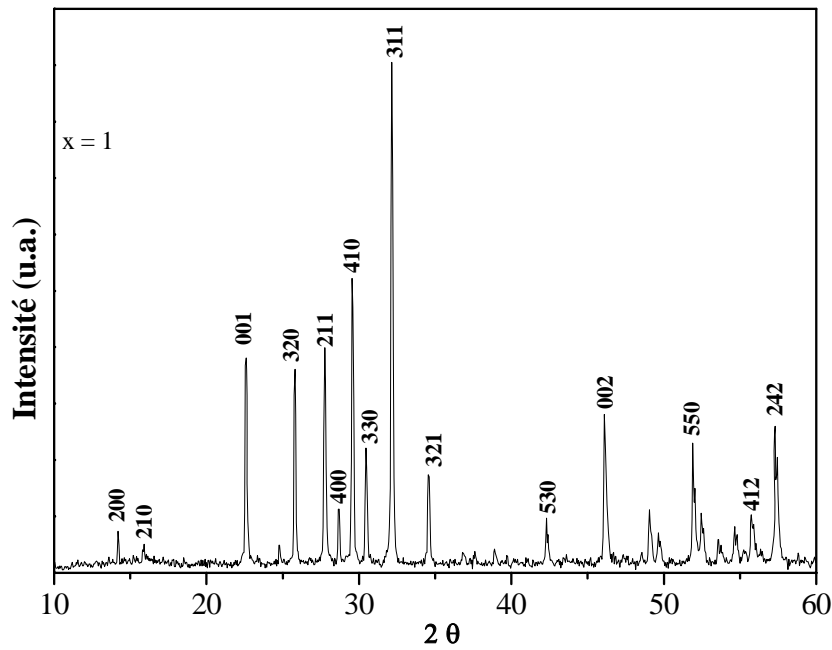


Figure 2 : Diagramme de diffraction des rayons X enregistré sur l'oxyde $SrCaKNb_5O_{15}$

Ce tableau montre globalement une augmentation des paramètres de maille et du volume jusqu'à $x = 0,3$, puis une diminution pour $x = 0,4$ et $0,5$ (figure 3). Un ajustement de profil total par la méthode de Rietveld a été effectué sur un diagramme de diffraction de la phase $Sr_2KNb_5O_{15}$ dont la statistique a été améliorée par un comptage plus long. L'ajustement a été mené à l'aide du programme fullprof [11]. Le diffractogramme a été enregistré sur un diffractomètre type Siemens D5000, configuré en géométrie Bragg-Brentano, fonctionnant avec la radiation $CuK\alpha$ et équipé d'un monochromateur arrière. Le fichier est enregistré à température ambiante dans la zone angulaire de 2θ ($10-60^\circ$) avec un pas de $0,02^\circ$ en 2θ . Les profils observé et calculé, ainsi que leur différence sont présentés sur la figure 4. La courbe de différence indique une bonne concordance entre les diagrammes observés et calculés. Les paramètres de maille obtenus sont : $a = 12,451_{(8)} \text{ \AA}$, $c = 3,934_{(2)} \text{ \AA}$ et un volume de $609,982_{(8)} \text{ \AA}^3$.

III.2 Elaboration des poudres $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ par coprécipitation

L'élaboration par coprécipitation est une méthode alternative pour la synthèse des matériaux ferroélectriques. Récemment des études sur des composés ferroélectriques de type TTB $BaNb_2O_6$ [12] et $SrNb_2O_6$ [13] ont montré une diminution des températures d'élaboration. La coprécipitation est l'une des méthodes de synthèse des poudres ultrafines les plus développées qui conduisent à une distribution étroite de la taille des grains [14,15].

III.2.1 Préparation des poudres

Pour la préparation de l'oxyde SKN, un protocole de synthèse a été mis en place (Figure 5). Les nitrates de strontium, de potassium, et le chlorure de niobium ($NbCl_5$) sont utilisés comme réactifs de départ. Une masse convenable du $NbCl_5$ est dissoute dans un bécher sec avec environ 10 ml de l'éthanol absolu sous agitation pendant 30 minutes (solution A). Les deux nitrates sont dissous séparément dans de l'eau distillée, puis mélangés (solution B). La solution B est ensuite mise sous agitation pendant 30 minutes. Les solutions A et B sont ensuite mélangées et mise sous agitation. Une solution de KOH (1M) est ajoutée afin de précipiter les ions dissous sous forme d'hydroxydes. Le pH doit être maintenu à une valeur de 8. L'ajout de la base se fait sous agitation. La solution obtenue est ensuite filtrée sous pression hydraulique dans un verre fritté de porosité 4 μm , et puis lavée abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace de chlore et de potassium. La poudre (ou précurseur) obtenue est de couleur blanche, est mise ensuite à l'étuve à $120^\circ C$ pendant 12 heures. Ce protocole expérimental a été mis en œuvre sur plusieurs compositions de la solution solide.

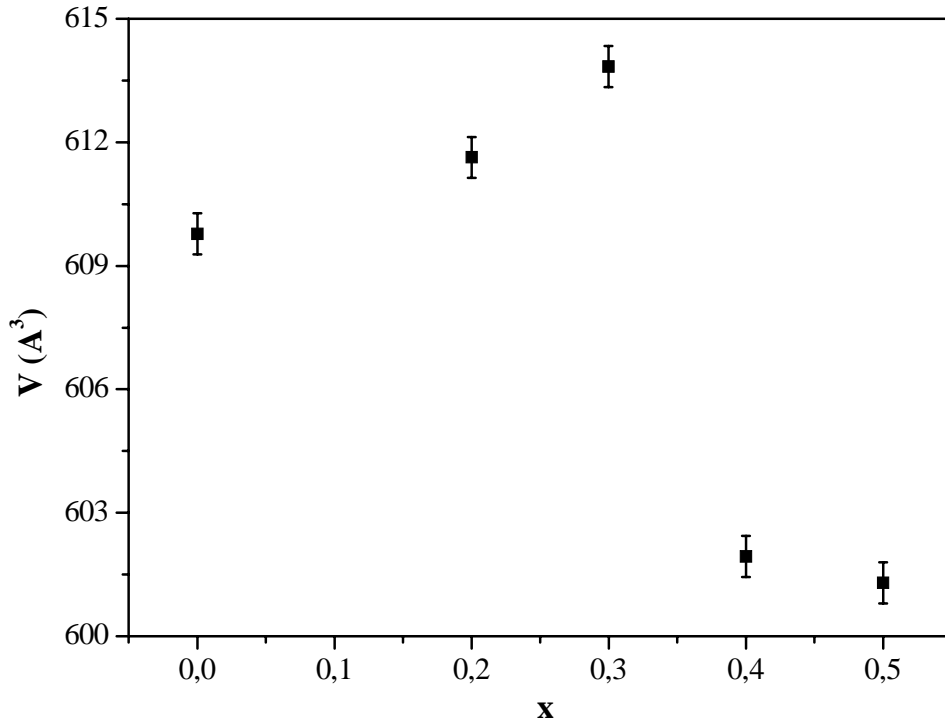


Figure 3 : Evolution du volume de la maille élémentaire de plusieurs oxydes de la solution solide $Sr_{2-x}KCaNb_5O_{15}$

SKN0 - synthese Maroc - diagramme long

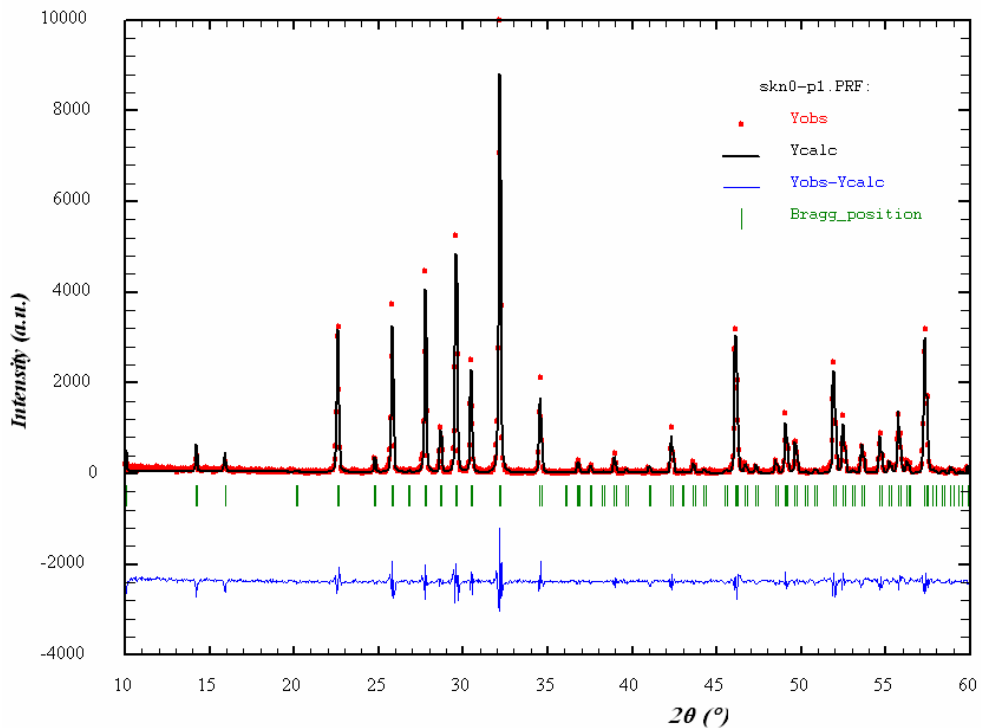


Figure 4 : Comparaison des diagrammes observé et calculé de l'oxyde $Sr_2KNb_5O_{15}$.

III.2.2 Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie ATD-ATG

La poudre obtenue après séchage à l'étuve est bien broyée puis analysée par ATD-ATG couplées. Les thermogrammes obtenus pour les différentes compositions sont analogues et présentent 3 pertes de masses successives, associées à des phénomènes thermiques.

Pour le précurseur obtenu à partir de la solution aqueuse, les analyses thermique et thermogravimétrie montrent des pertes de masse également accompagnées aussi de phénomènes thermiques tous exothermiques. La figure 6 présente, le thermogramme du précipité de la phase $Sr_2KNb_5O_{15}$ ($x = 0$).

Sur ce thermogramme nous observons ce qui suit :

- Une perte de masse correspondant au départ d'eau inter-moléculaire due à l'adsorption et à l'hydratation classique de l'échantillon. La courbe ATD présente deux pics endothermiques sur le chauffage, observés à 150 et 200°C. Ces pics pourraient être dus à la première étape de décomposition des hydroxydes hydratés $M(OH)_n(H_2O)_m$.
- La deuxième perte de masse entre 260°C et 430°C, peut être attribuée à l'élimination de dernières molécules d'eau avec une modification structurale d'hydroxyde de strontium [16].
- La troisième étape (de 550°C à 700°C) peut être associée à (i) la décomposition progressive des hydroxydes (la décomposition thermique de $Sr(OH)_2$ commence à 530°C avec une réaction endothermique) et à (ii) la formation des oxydes puisqu'on observe un petit pic exothermique qui pourrait être du à la formation de SrO à 670°C (la décomposition de l'hydroxyde de Sr en SrO est prévue à 700°C).

Ces résultats montrent que la température de cristallisation des précurseurs obtenus est très faible par rapport aux phases obtenues par voie solide classique, ce qui justifie a posteriori l'intérêt de cette étude.

III.2.3 Traitements thermiques

Toutes les poudres obtenues sont traitées thermiquement afin d'obtenir des oxydes monophasés et bien cristallisés. Le traitement thermique a été réalisé à plusieurs températures. Le premier recuit est réalisé à basse température (300°C) pendant une nuit, il correspond à la deuxième perte de masse donnée par ATD-ATG. Ce traitement à cette température est nécessaire pour éliminer les nitrates et les traces des solvants utilisés.

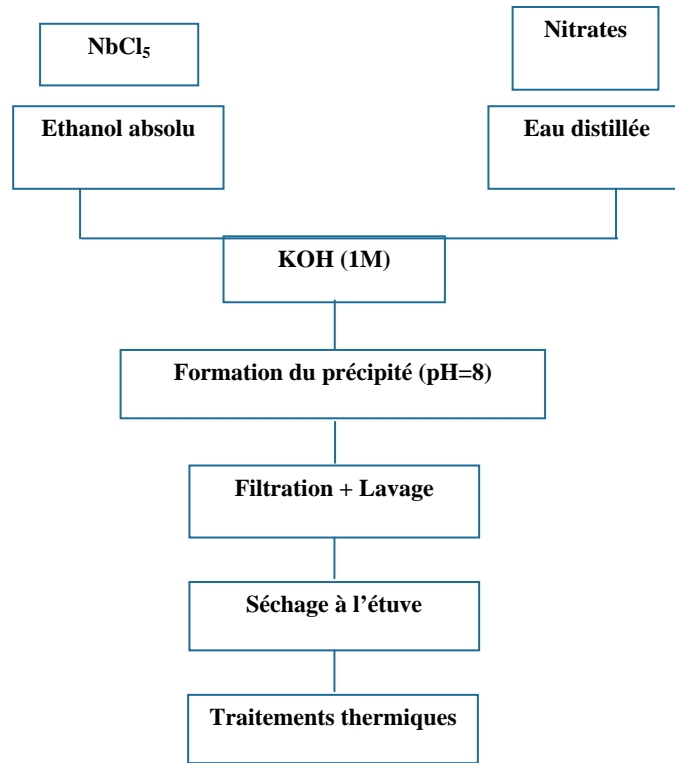


Figure 5 : Protocole de synthèse par coprécipitation des oxydes de la série SCKN.

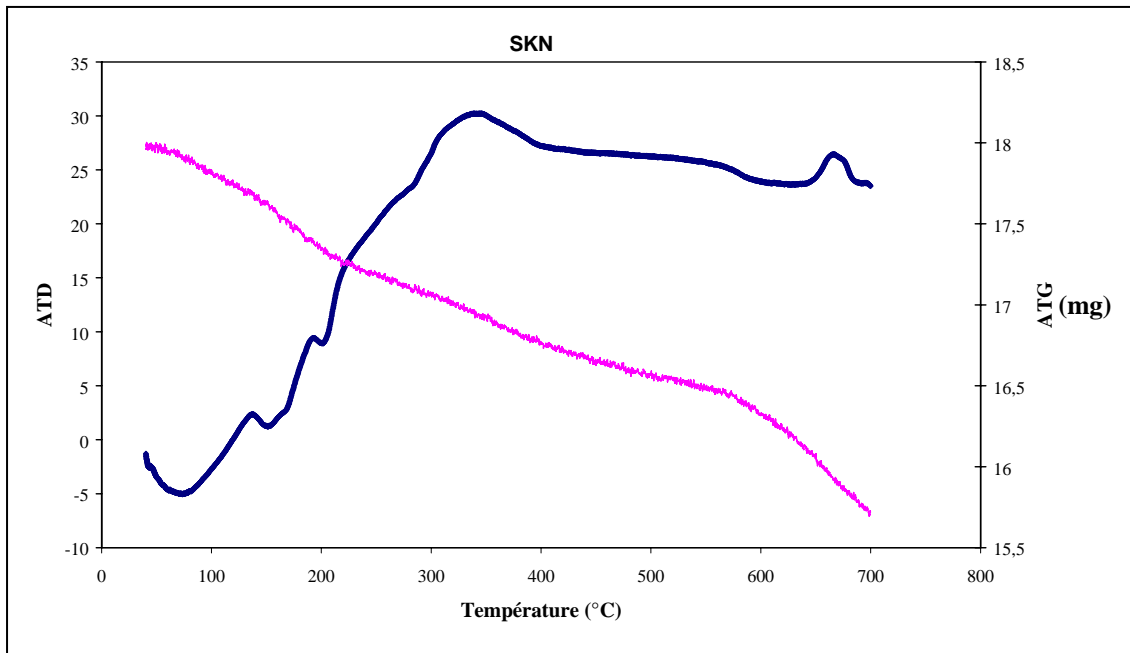


Figure 6 : Thermogramme du précurseur de l'oxyde SKN après séchage à l'étuve.

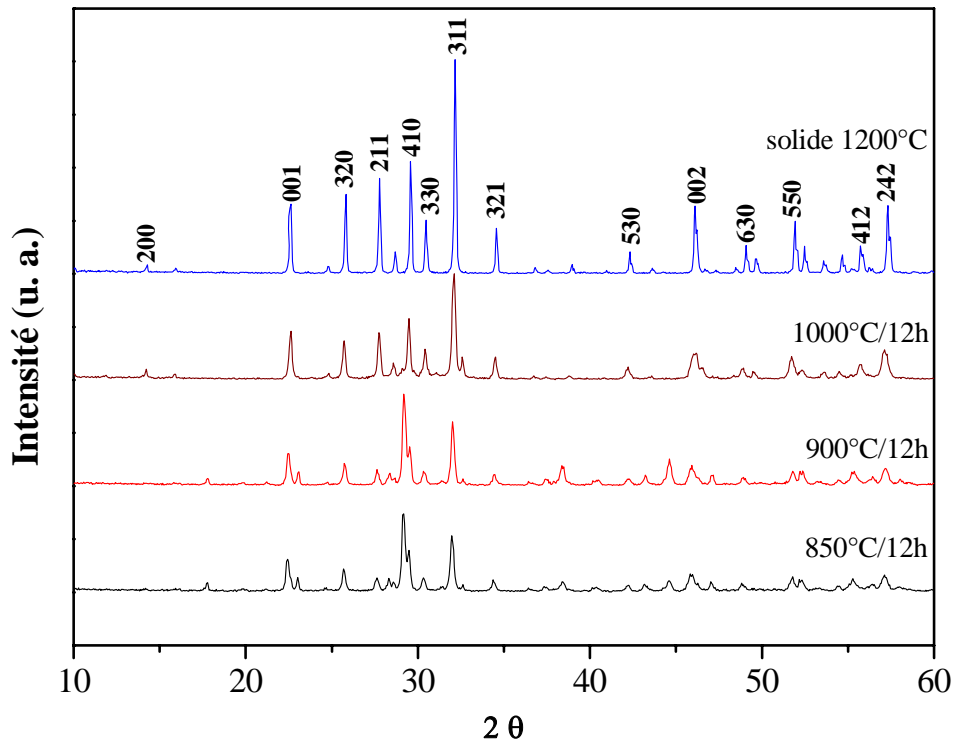


Figure 7 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de la phase $Sr_2KNb_5O_{15}$ en fonction des températures de recuit.

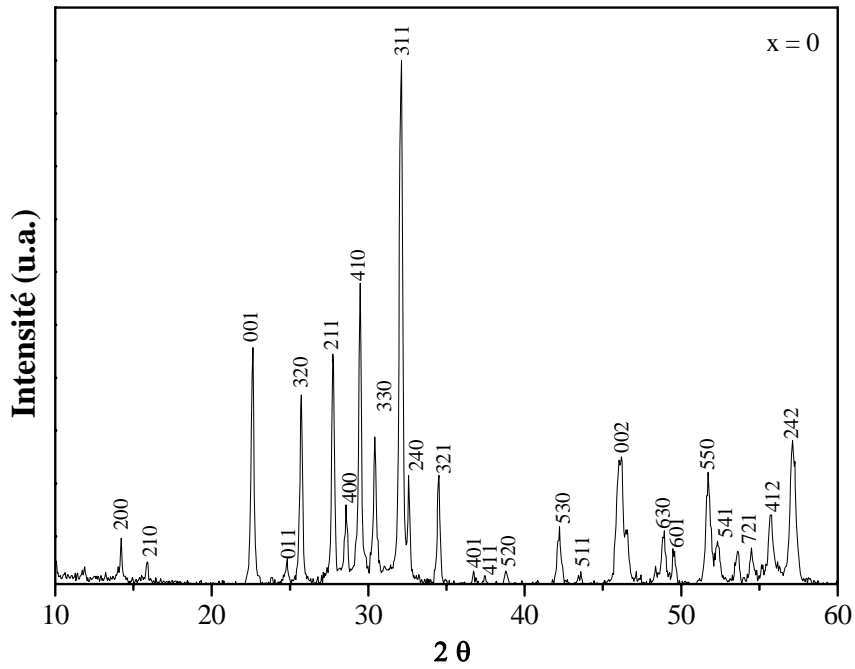


Figure 8 : Diffractogramme de la phase $Sr_2KNb_5O_{15}$ avec indexation des raies.

Le deuxième traitement est effectué à 1000°C pendant une nuit. C'est l'étape de cristallisation de l'oxyde. Il faut noter toutefois que pour certaines compositions la phase n'était pas suffisamment bien cristallisée et un second recuit dans les mêmes conditions a été nécessaire. Par ailleurs, on souligne que cette température est inférieure à celle utilisée pour la synthèse par réaction à l'état solide. La figure 7 montre l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X de la phase $Sr_2KNb_5O_{15}$ en fonction de la température de recuit. On constate qu'un recuit à une température supérieure à 1000°C permet d'améliorer la pureté (disparition d'impuretés résiduelles) et la cristallisation de la phase.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes phases de la solution solide $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ obtenues par coprécipitation montrent un léger déplacement des raies de Bragg en fonction de la composition (Annexe III-1). Ce déplacement s'explique par une augmentation sensible des paramètres de maille lorsque x augmente. La faible augmentation des paramètres de maille avec x peut être expliquée par la faible différence des rayons des deux cations Sr^{2+} et Ca^{2+} ($r_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$). C'est le même comportement observé sur les phases obtenues par réaction à l'état solide.

Un ajustement de profil total par la méthode de Rietveld a été effectué sur le diagramme de diffraction de rayons X enregistré sur l'oxyde $Sr_2KNb_5O_{15}$ (Annexe III-2). L'ajustement montre un accord entre le spectre observé et celui calculé avec un affinement des paramètres de maille (cf. tableau 2). Ce qui confirme que la phase cristallise avec une symétrie quadratique dans le groupe d'espace Pba2.

III.3 Caractérisation microscopique

Dans le but d'une étude comparative entre les deux procédés, une analyse microstructurale a été effectuée sur des poudres obtenues par les deux méthodes de synthèse. La figure 9 présente différentes micrographies en microscopie électronique à balayage (MEB) obtenues sur diverses compositions de la solution solide et élaborées soit par voie solide classique, soit par coprécipitation. Toutes les phases obtenues par coprécipitation sont recuites à 1000°C pendant 12 heures. L'ensemble des phases présente une homogénéité dans la forme des grains, à savoir sphérique.

Nous constatons également que la taille des grains des phases obtenues par réaction à l'état solide est plus importante que celle des phases obtenues par coprécipitation. Le tableau 2 donne la taille des grains moyenne des phases de différentes compositions.

Tableau 2 : Taille des grains des compositions $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ avec ($x = 0 ; 0,1$ et $0,2$).

| Composition | Taille (μm) |
|---------------------------------|--------------------------|
| SKN0 (solide) | 1,7 ($\pm 0,05$) |
| SKN0 (coprécipitation) | 1,15 ($\pm 0,07$) |
| SCKN01 (solide) | 1,85 ($\pm 0,03$) |
| SCKN01 (coprécipitation) | 1,2 ($\pm 0,1$) |
| SCKN02 (solide) | 1,6 ($\pm 0,03$) |
| SCKN02 (coprécipitation) | 0,7 ($\pm 0,05$) |

Les oxydes obtenus par coprécipitation présentent des grains de taille plus faible comparativement à ceux des composés obtenus par voie solide. L'analyse chimique élémentaire a permis de déterminer les éléments constituant l'ensemble des phases ainsi que leurs pourcentages respectifs. La figure 10 présente quelques spectres EDS obtenus pour certaines compositions. L'analyse de l'oxyde $Sr_2KNb_5O_{15}$ élaboré par coprécipitation montre que tous les éléments « Sr, K, Nb et O » sont présents dans la poudre (figure 9-a2). La même observation est faite sur l'oxyde $Sr_{1,9}Ca_{0,1}KNb_5O_{15}$ ceci montrant que la méthode de coprécipitation est reproductible (figure 11-e2). Par comparaison des spectres de la phase $Sr_{1,9}Ca_{0,1}KNb_5O_{15}$ obtenue par coprécipitation (9-e2) et par voie solide (9-f2), nous constatons qu'il y a une diminution du taux de strontium en passant de la voie solide classique à la coprécipitation. En revanche, sur le spectre de la phase synthétisée par chimie douce, un pic de l'élément chlore provenant du précurseur $NbCl_5$ apparaît. Cet élément qui est en très faible quantité (traces), est supposé être présent sous la forme de KCl . Ce qui explique la faible augmentation du taux de potassium dans les compositions. Alors que pour la composition $x = 0$, seule une diminution du taux de Sr est observée. Les pourcentages atomiques approximatifs des éléments sont représentés sur le tableau 3.

Tableau 3 : Compositions chimiques des phases SKN0 et SCKN01 obtenue par coprécipitation et par voie solide.

| Compositions | Sr | Ca | K | Nb | Cl |
|---------------------|-------|------|-------|-------|------|
| SKN0 sol. | 24,15 | - | 12,39 | 63,49 | - |
| SKN0 copr. | 13,70 | - | 14,99 | 69,55 | 1,76 |
| SCKN01 sol. | 23,54 | 1,21 | 12,75 | 62,51 | - |
| SCKN01 copr. | 15,89 | 1,26 | 15,69 | 66,16 | 0,99 |

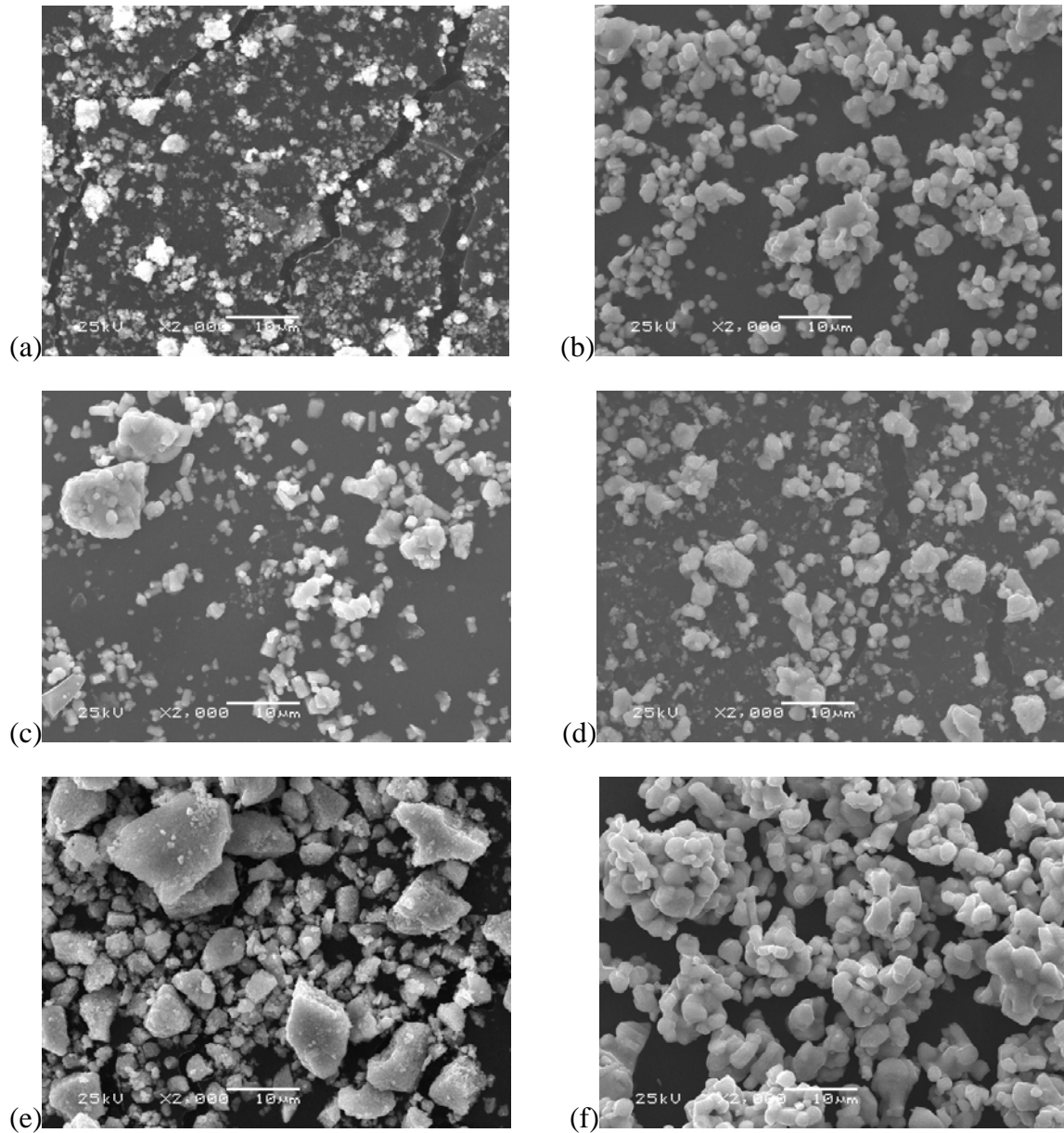


Figure 9 : Micrographies MEB de quelques oxydes de la série SCKN obtenus par voie solide et par coprécipitation : SKN0 voie solide (a), SKN0 coprécipitation (b), SCKN01 voie solide (c), SCKN01 coprécipitation (d), SCKN02 voie solide (e), SCKN02 coprécipitation (f).

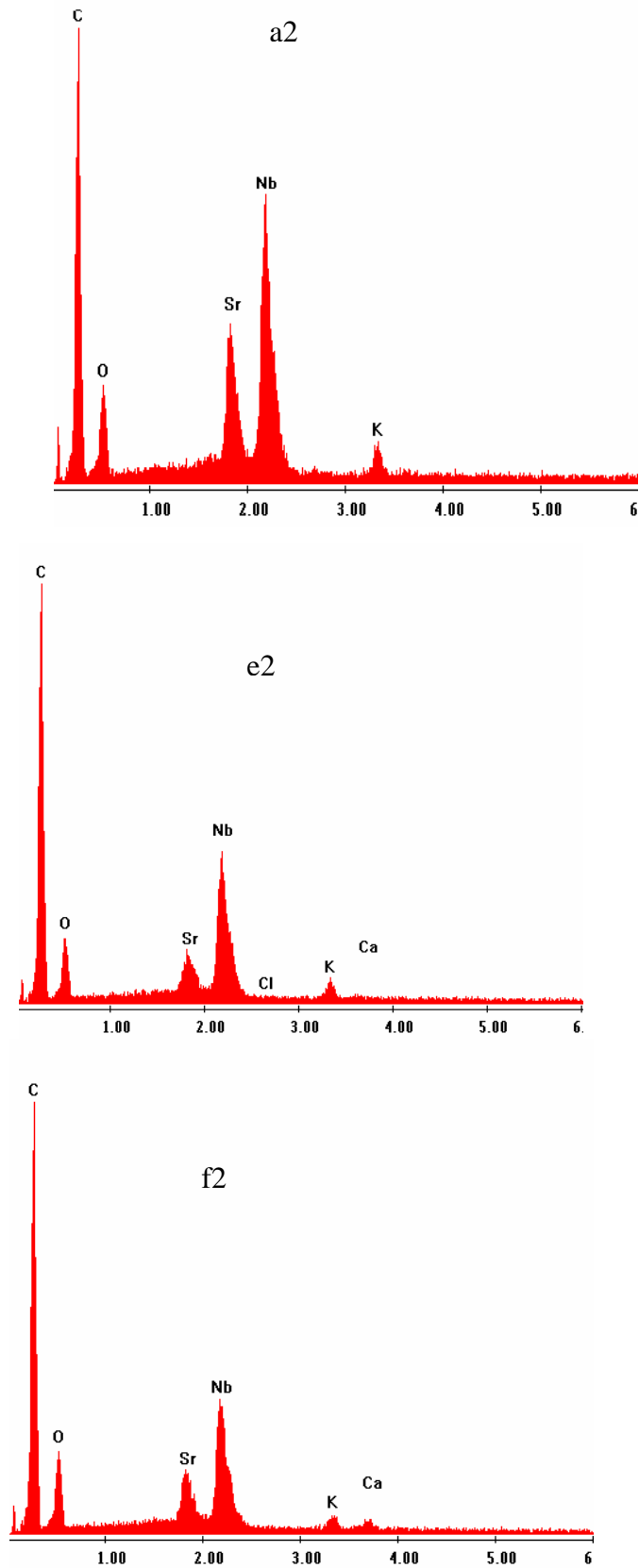


Figure 10 : Analyses chimiques élémentaires des phases SKN0 obtenue par coprécipitation (a2), SCKN01 obtenue par coprécipitation (e2) et SCKN01 synthétisée par voie solide (f2).

III.4 Caractérisation diélectrique

Des pastilles de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur sont préparées à partir des poudres obtenues par les deux voies de synthèse sous une pression de l'ordre de 0,5 T/cm². Ces pastilles sont frittées à 1200°C pendant 4h dans le cas de la synthèse par réaction à l'état solide et à 1100°C pendant 4 h pour les poudres obtenues par coprécipitation.

Les caractéristiques diélectriques des oxydes obtenus par les deux voies de synthèse ont été mesurées à l'aide d'un pont type Wayne-Kerr B605.

III.4.1 Mesures de densité

La détermination des densités par la méthode de la poussée d'Archimède a été effectuée sur les différentes céramiques obtenues. Ce calcul nous a permis de déterminer la compacité et d'en déduire la porosité. Les résultats obtenus montrent que la densité diminue et la porosité augmente quand x augmente (tableau 4).

Tableau 4 : Mesures de densité et de compacité pour quelques céramiques obtenues par voie solide et par coprécipitation.

| | X = 0 sol. | X = 0 cop. | X = 0,2 sol. | X = 0,2 cop. | X = 0,4 sol. | X = 0,4 cop. |
|------------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Densité | 4,956 | 4,785 | 4,857 | 4,753 | 4,797 | 4,718 |
| Compacité | 99,08 % | 95,66 % | 97,10 % | 95,02 % | 95,90 % | 94,32 % |

III.4.2 Mesures diélectriques

Toutes les mesures diélectriques sont effectuées sur des céramiques des poudres de compositions $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ ($x = 0; 0,2; 0,4$) élaborées par les deux méthodes. Les figures 11a et 11b présentent respectivement la variation thermique de la permittivité relative réelle de l'oxyde $Sr_2KNb_5O_{15}$ préparé soit par voie solide classique soit par coprécipitation. L'allure de ces deux courbes fait apparaître que les deux composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, sans effet relaxeur. En effet, la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique ne change pas quand la fréquence augmente. Les températures de Curie des composés obtenus par réaction à l'état solide et par coprécipitation sont respectivement de 150°C et 155°C. Ceci montre que les deux méthodes de préparation conduisent à des résultats presque similaires.

Pour les poudres de compositions $x = 0,2$ et $0,4$ les courbes de la variation de la permittivité relative réelle avec la température (Annexe III-3, 4, 5 et 6) présentent des transitions ferroélectriques- paraélectriques du type classique (tableau 5).

Tableau 5 : Températures de Curies des différentes phases obtenues.

| | SKN0 solide | SKN0 coprécip. | SCKN02 solide | SCKN02 coprécip. | SCKN04 solide | SCKN04 coprécip. |
|---------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| T_C (°C) | 150 | 155 | 270 | 215 | 195 | 220 |

Nous constatons que les températures de Curie des autres phases obtenues par voie solide classique et par coprécipitation sont différentes. Cette différence peut être expliquée par la variation de composition réelle entre les deux méthodes de synthèse. De même, la qualité des transitions de phase obtenue est diffuse avec la fréquence.

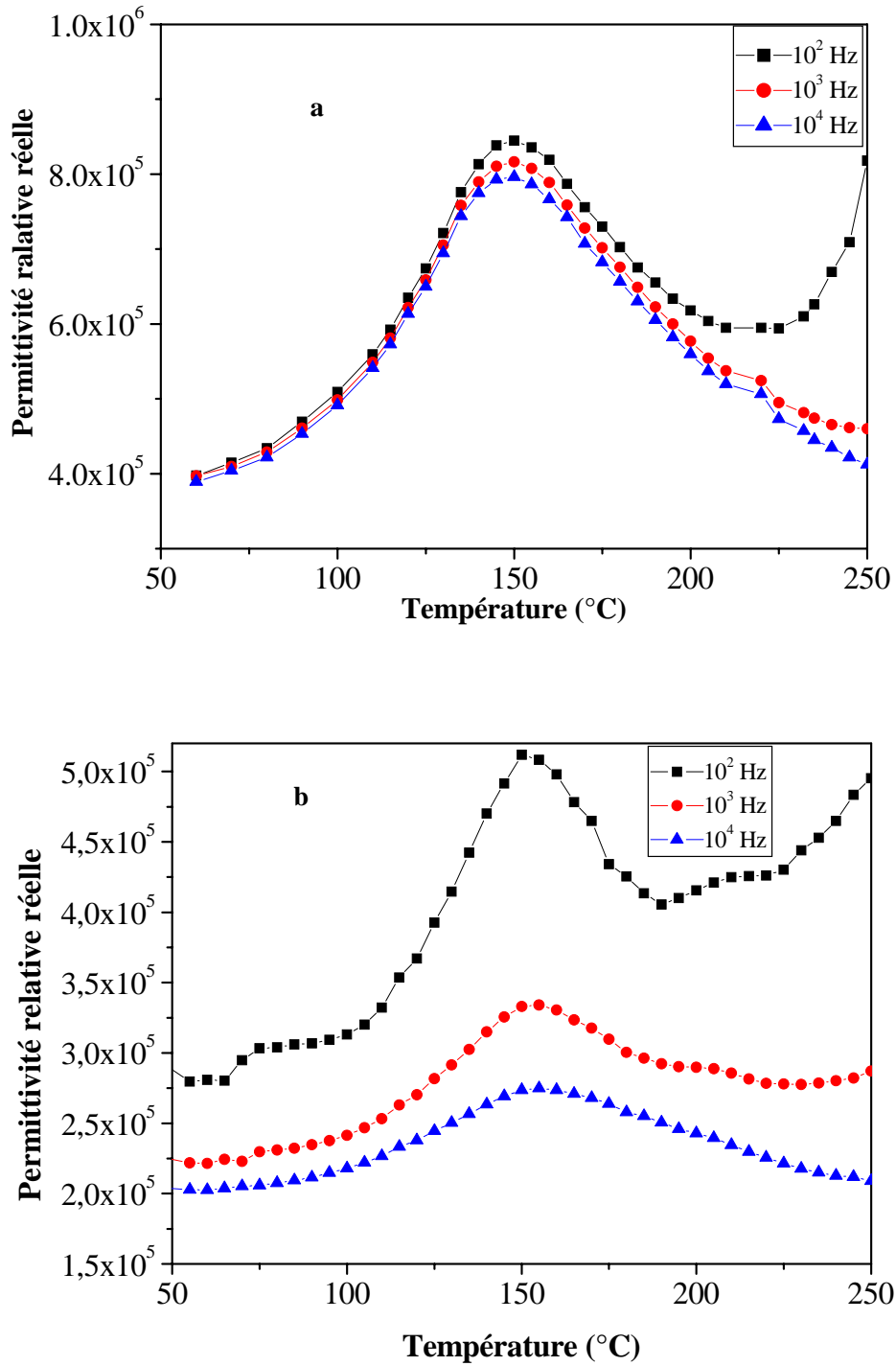


Figure 11 : Variation thermique de ϵ'_r pour l'oxyde SKN obtenu soit par voie solide classique (a) soit par coprécipitation (b).

III.5 Conclusion

Dans cette partie de notre travail, une solution solide limite de formule générale $Sr_{2-x}Ca_xKNb_5O_{15}$ a été mise en évidence par réaction à l'état solide et par coprécipitation. Par cette dernière méthode de synthèse, la température de préparation des phases diminue, elle passe de 1200°C à 1000°C. L'étude cristallographique a été réalisée pour toutes les phases obtenues par voie solide et par coprécipitation. Les paramètres cristallins augmentent avec x jusqu'à x = 0,4 où ils diminuent.

L'analyse par microscopie électronique à balayage fait apparaître que les grains des phases obtenues par voie solide présentent une taille différente de celles des grains des poudres par coprécipitation qui sont très fins.

L'étude diélectrique a été réalisée sur les mêmes compositions obtenues par voie solide et par coprécipitation. Les résultats ont montré que la température de transition de phase varie quand la méthode de synthèse change. Les températures de Curie étant un peu plus élevées pour les phases obtenues par coprécipitation. Elles augmentent avec le taux de substitution x de calcium et la diminution du taux de strontium dans la structure.

Références

- [1] Wul B. & Goldman L.M. (1945). *Acad C. R. Sci. URSS*, 46, 139.
- [2] Kolar D., Glaberscek S., Stadler Z. & Suvorov D. (1980). *Ferroelectrics*, 27, 269.
- [3] Chen X.M., Suzuki Y. & Sato N. (1993). Preparation and densification of $BaNd_2Ti_5O_{14}$ dielectric ceramics. *Materials Letters*, 16, (2-3), 75-78.
- [4] Scott B. A., Giess E. A. & O’Kane D. F. (1969). Phase equilibria in the $NaNbO_3$ --- $BaNb_2O_6$ system. *Materials Research Bulletin*, 4, (1), 107-117.
- [5] Van Uitert L. G., Rubin J. J. & Bonner W. A. (1968). *Inst. Electric. Electronic Enginners, J. Quantum Electronics*, 10, 622.
- [6] Van Uitert L. G., Rubin J. J., Gnodkiewicz W. H. & W. A. Bonner. (1969). Some characteristics of Ba, Sr, Na niobates. *Materials Research Bulletin*, 4, (1), 63-73.
- [7] Giess E. A., Scott B. A., G. Burns, O’Kane D. F. & Segmuller A. (1969). *Journal of American Ceramic Society*, 52, 276.
- [8] Geusic J. E., Levinstein H. J., Singh S., Smith R. C. & Van Uitert L. G. (1968). *Applied Physics Letters*, 12, 306.
- [9] Ravez J., Budin J. P. & Hagenmuller P. (1972). Etude Comparative des Propriétés Cristallographiques, Diélectriques et d’optique Non Linéaire des Phases $ABCNb_5O_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba, B = Ca, Sr, Ba, C = Na, K) de Type “Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques”. *Journal of Solid State Chemistry*, 5, 239-246.
- [10] Pouchard M., Chaminade J.-P., Perron A., Ravez J. & Hagenmuller P. (1975). Influence de Divers Types de Substitutions Cationiques Sur Les Propétés Diélectriques de Niobates de Structure “Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques”. *Journal of Solid State Chemistry*, 14, 274-282.
- [11] Rodriguez-Carbajal J. (1998). Program FullProf. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), version 3.5d, LLB-JRS.
- [12] Natarajan N., Samuel Viloet, Pasricha Renu & Ravi V. (2005). A coprecipitation technique to prepare $BaNb_2O_6$. *Materials Science and Engineering B*, 117, (2), 169-171.
- [13] Ravi V. (2005). A coprecipitation technique to prepare $SrNb_2O_6$. *Materials Characterization*, 55, (1), 92-95.
- [14] Dhage S. R., Khollam Y., Dhespande S. B. & Ravi V. (2003). Co-precipitation technique for the preparation of nanocrystalline ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$. *Materials Research Bulletin*, 38, (11-12), 1601-1605.
- [15] Dhage S. R., Ravi V. & Date S. K. (2003). *Bulletin of Materials Science*, 26, 215.
- [16] Dinescu R. and Preda M. (1973). Thermal decomposition of strontium hydroxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry ISSN*, 5, (4), 1388-6150.

Chapitre IV

Synthèse de composés

ferroélectriques par mécanosynthèse

- IV.1 Introduction
- IV.2 Synthèse des phases
- IV.3 Affinement des paramètres de maille
- IV.4 Mesures de densité
- IV.5 Etude microstructurale
- IV.6 Caractérisation diélectrique
- IV.7 Conclusion

IV.1 Introduction

Afin d'élaborer des matériaux de haute performance avec des propriétés physiques intéressantes, de nombreux groupes de recherche explorent des voies de synthèse par activation mécanochimique associant une sollicitation mécanique à des réactions chimiques. Plusieurs travaux récents montrent des améliorations significatives aux niveaux de plusieurs propriétés telles que les modifications chimiques ainsi que les procédés thermiques ou mécaniques [1]. Parmi les techniques d'élaboration des matériaux ayant été développées lors de ces dernières années, nous citons la solidification rapide à partir de l'état liquide [2,3], l'alliage mécanique [4- 8], le traitement par un plasma [9,10] et le dépôt en phase vapeur [9,11]. Le point commun de toutes ces techniques est la synthèse des matériaux dans un état hors équilibre.

L'objectif de la mécanosynthèse est de fabriquer des matériaux hors équilibre, susceptibles d'avoir de nouvelles propriétés, en synthétisant des alliages par la technique dite de mécanochimie. Cette technique consiste à réaliser des réactions chimiques, non par activation thermique traditionnelle, mais en appliquant des sollicitations mécaniques (broyage) visant à faire diffuser des atomes conduisant à des recombinaisons atomiques, c'est-à-dire des réactions chimiques. La première conséquence d'un broyage est la diminution de tailles de grains. Cette diminution de taille s'accompagne de la création de surfaces dites actives, de l'augmentation de surfaces spécifiques qui facilite alors l'interdiffusion des atomes entre grains de compositions chimiques différentes.

Les premières réactions de synthèse par cette technique ont été décrites à la fin de ce siècle par Theophrastus de Erassus [12]. La mécanoactivation a surtout été développée durant le 20^{ème} siècle pour fabriquer des composés intermétalliques, des alliages et des matériaux nanocristallins [13-15]. Récemment, la mécanochimie est utilisée pour préparer de nouveaux oxydes, en vue d'améliorer certaines propriétés (diélectriques, piézoélectriques...) [16 -25].

Durant le broyage de la poudre, la taille des grains diminue et l'homogénéité du mélange et la surface de contact augmentent [12].

Le processus de mécanochimie joue un rôle important dans la chimie du solide [26]. Les réactions chimiques à l'état solide ont eu lieu généralement en surface et, par voie de conséquence, l'état de surface joue un rôle très important dans ce processus. Dans la réaction à l'état solide, l'action du traitement thermique permet de créer une diffusion des atomes placés sur tous les sites cristallographiques de la maille cristalline. Par ailleurs, le traitement mécanique permet de faire réagir seulement une partie des atomes. Lors du broyage, il y a une

légère augmentation de température liée aux contacts et frottements entre les particules. Avec ces changements rapides, la formation de phases secondaires est moins probable. La taille des grains des poudres obtenues par mécanosynthèse est très faible par rapport à celles obtenues par voie solide classique.

Hormis les travaux réalisés sur les deux composés $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [27] et $\text{Na}_{0,88}\text{WO}_3$ [28], peu d'études utilisant ces techniques de mécanochimie ont été réalisées pour synthétiser des oxydes de structure bronze de tungstène quadratique. Ainsi, dans ce travail, nous nous sommes proposé de synthétiser plusieurs phases ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique, et cela en adoptant des voies diversifiées, dont la mécanochimie. Plusieurs oxydes tels que $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ « BNN », $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ « BKN » et $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ « BLN », et $\text{Ba}_{2-x}\text{Na}_{1+x}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ « BNLN_x » sont déjà connus et obtenus par réaction à l'état solide à très haute température.

IV.1.1 Définition

Les procédés actuels de mécanochimie s'appuient sur trois paramètres principaux :

- la nature et la qualité du mélange stœchiométrique des produits de départ,
- le mode de broyage,
- et le temps de broyage.

La qualité du broyage dépend du type de broyeur, c'est-à-dire du type de billes utilisées, de leurs tailles, de leur nombre et de leur nature (de leur dureté notamment). Le broyeur lui-même comporte un bloc contenant le matériau à broyer et les billes, et dont la nature joue un rôle non négligeable sur le résultat final du broyage.

IV.1.2 Types de matériaux

Les produits de départ utilisés dans cette technique sont en général, des poudres commerciaux purs et dont la taille des grains variant entre 1 à 200 μm environ [1]. La taille des grains n'est pas un critère primordial, elle doit être seulement plus petite que la taille des boules, et la dimension des particules de poudre diminue avec le temps de broyage. Cependant, un faible temps de broyage correspond à une valeur d'extension petite de l'ordre de 1 μm environ.

IV.1.3 Type de broyeurs

Différents types d'équipements de broyage à énergie élevée, sont utilisés pour la production mécanique de poudre d'alliages [1]. Ils diffèrent par leurs capacité et leur

efficacité de broyage. Certains d'entre eux peuvent également être équipés de systèmes de chauffage ou de refroidissement.

IV.1.3.1 Broyeur SPEX shaker

Le broyeur shaker est identique au broyeur SPEX, il peut broyer des poudres de masse comprise entre 10 et 20g. Il est communément utilisé par certains laboratoires de recherches, il est composé d'un seul block contenant l'échantillon et des boules [1].

IV.1.3.2 Broyeur d'Attritor

Le principe de ce broyeur conventionnel à billes est basé sur un broyage horizontal par des billes de très petites dimensions [1]. Lors de la rotation du bloc, les billes heurtent les grains de poudre, les désagrègent pour aboutir à des grains très fins. L'efficacité du broyage augmente avec la vitesse de rotation. Ce broyeur permet de traiter une large gamme de quantités de poudres (de 0,5 à 40 kg).

IV.1.3.3 Broyeur planétaire

Ce broyeur planétaire est conçu pour la synthèse des matériaux à l'échelle expérimentale. Il permet la synthèse des quantités de poudres de petite masse (figure 1). Les blocs de ce type de broyeur sont arrangés sur un disque tournant ; un mécanisme spécial d'entraînement les fait tourner sur leur propre axe [1]. La force centrifuge produite lors de cette rotation permet aux billes de broyer la poudre. L'ensemble peut tourner dans les deux directions. Le bloc et les billes peuvent être de huit types de matériaux différents (agate, silicone nitrite, corindon aggloméré, zirconium, acier chromé, acier de Chrome- Nickel, carbure de tungstène, plastique de polyamide).

IV.2 Synthèse des phases

Deux méthodes sont utilisées pour élaborer les oxydes BNN, BKN, BLN et BNLN_x. La première méthode consiste à préparer ces phases par réaction à l'état solide et la deuxième par **la mécanochemie**.

IV.2.1 Réactifs

Dans les deux méthodes, les produits de départ utilisés sont identiques (Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃, BaO₂, et Nb₂O₅). Ils sont préalablement desséchés à 150°C pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace d'eau. Les réactions de base attendues sont :

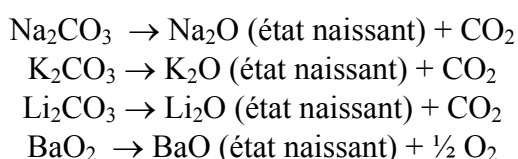




Figure 1 : Image du broyeur planétaire.

Par voie thermique ou mécanique, on s'attend donc à une libération de CO₂ et O₂ en cours de synthèse, avec création de grains très réactifs et de petites dimensions (état naissant).

La mécano-chimie comporte généralement deux étapes : la première consiste à synthétiser une phase à partir de plusieurs constituants purs, par action mécanique unique et sans apport thermique. La deuxième consiste à réaliser l'action mécanique, puis à induire un traitement thermique, avec, comme avantage espéré, une diminution substantielle de la température de traitement.

IV.2.2 Synthèse par réaction à l'état solide

Le mélange stœchiométrique des produits de départ est finement broyé à la main pendant 45 minutes dans un mortier d'agate. Ensuite, le mélange est mis dans un creuset d'alumine, et subit plusieurs traitements thermiques récapitulés dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Succession des traitements thermiques utilisés pour la synthèse par voie solide.

| | | | | | |
|-------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Température | 900°C | 1000°C | 1100°C | 1100°C | 1200°C |
| Temps | 12h | 16h | 16h | 32h | 6h |

Après chaque traitement thermique, la poudre obtenue est bien broyée puis analysée par diffraction des rayons X (Annexe IV-1, ..., 6). Les résultats obtenus pour toutes les phases élaborées sont résumés dans le tableau 2. Il montre que la phase BKN n'est pas obtenue même après plusieurs recuits à haute température, par contre les autres phases sont toutes obtenues à 1100°C. Alors que la solution solide existe dans le domaine $0 \leq x \leq 1,2$.

Tableau 2 : Température de formation et de cristallisation de tous les composés élaborés par voie solide- solide.

| Composition | Température de formation | Température de bonne cristallinité |
|-------------|--------------------------|------------------------------------|
| BKN | N'est pas obtenue | N'est pas obtenu |
| BNN | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |
| BLN | 1100°C - 36h | 1200°C - 4h |
| BNLN(10%) | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |
| BNLN(20%) | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |
| BNLN(30%) | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |
| BNLN(40%) | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |
| BNLN(50%) | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |
| BNLN(60%) | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |
| BNLN(70%) | 1100°C - 16h | 1200°C - 4h |

IV.2.3 Elaboration par mécano-chimie

Par cette méthode, nous avons utilisé deux types de broyeurs : le broyeur vibratoire et le broyeur planétaire. Le premier a été testé uniquement pour la synthèse du composé BKN, puis il a été abandonné et remplacé par le broyeur planétaire pour des raisons qui seront détaillées ultérieurement.

Le mélange stoechiométrique des réactifs initiaux est d'abord broyé à la main dans un mortier d'agate et ensuite analysé par diffraction des rayons X. Il est ensuite introduit dans le mortier d'acier du broyeur, vibratoire ou planétaire.

IV.2.3.1 Broyage vibratoire

Le mélange initial de BKN est soumis à un broyage continu durant 12 jours (durée généralement requise pour former des oxydes ferroélectriques). Une analyse par diffraction des rayons X est réalisée toutes les 24 heures. Cette analyse permet de suivre l'évolution de la formation du composé BKN avec le temps du broyage. La figure 2 montre que même après 5 jours de broyage, les produits de départ coexistent toujours. A partir du sixième jour, les raies de Bragg caractérisant le mélange initial disparaissent, alors que des réflexions associées aux oxydes $K_4Nb_6O_{17}$ et $BaNb_6O_{16}$ apparaissent, Cette évolution se poursuit jusqu'au 12^{ème} jour. Par conséquent, l'élaboration du BKN par broyage vibratoire conduit seulement à un mélange d'oxydes mixtes des éléments de départ (le mélange est mécanoactivé). Or la phase BKN peut être formée par traitement thermique du précurseur obtenu.

❖ *Analyse par diffraction des rayons X en température*

Le produit obtenu après 12 jours de broyage est caractérisé par diffraction des rayons X en fonction de la température (Annexe IV-7). L'expérience montre que jusqu'à 1000°C, la phase BKN pure n'est pas encore obtenue. Cependant, un grand changement a été observé à 800°C avec l'apparition, sur les diagrammes de diffraction, de plusieurs raies attribuées à la phase.

❖ *Traitements thermiques*

La poudre ainsi obtenue, est ensuite traitée thermiquement à plusieurs températures et sur de durées différentes. Ce sont les mêmes traitements thermiques que ceux réalisés par la voie solide classique. L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée après chaque traitement thermique. Le suivi de l'évolution de la formation de la phase en fonction de la température et du temps (Figure 3). Elle montre que la phase BKN pure et bien cristallisée est obtenue à 1200°C. Le fait d'obtenir la phase BKN par cette méthode, alors que par voie

solide- solide elle n'est pas formée, peut être expliqué par le fait que la poudre mécanoactivée réagit plus vite qu'un mélange broyé manuellement (pendant un temps limité) dans un mortier d'agate.

IV.2.3.2 Broyage planétaire

Le mélange initial préalablement broyé à la main, est mis dans le mortier en acier du planétaire avec les cinq boules. Le tableau 3 donne les conditions de broyage utilisées.

Tableau 3: Conditions utilisées pour le broyage planétaire.

| Paramètres | conditions |
|---------------------|--------------------|
| Vitesse de rotation | 300 rpm |
| Temps de broyage | 30 mn |
| Temps de pause | 10 mn |
| Type de rotation | Dans les deux sens |
| Nombre de cycles | 2 cycles/ heure |

Une analyse par diffraction des rayons X est réalisée à plusieurs temps de broyage (2, 4, 6, 10, 12, 14, 18, 26, 34 et 48 heures). Ceci a permis de suivre l'évolution de la formation de la phase en fonction de temps de broyage.

Chaque mélange subit deux broyages successifs, l'un pendant 48h et l'autre pendant 18h, et ce dans le but de suivre l'influence du temps de broyage sur l'ensemble des caractéristiques (diélectriques en particulier). La phase peut être obtenue même après un temps de broyage faible. L'analyse par DRX n'a pas permis de détecter la présence de certains produits de départ. En revanche, l'analyse par microscopie électronique à balayage montre qu'il y a coexistence entre produits initiaux et phase finale.

IV.2.3.2.a $Ba_2KNb_5O_{15}$ (BKN)

La figure 4, illustre la variation de la formation de la phase BKN en fonction du temps de broyage par broyeur planétaire. Elle montre qu'après un temps de broyage de 2 heures, les raies de diffraction du mélange initial disparaissent indiquant une amorphisation du mélange. La cristallisation commence à apparaître après une durée de broyage de 10 heures et les réflexions de Bragg principales de la phase BKN sont observées après 18 heures de broyage planétaire. Ces raies initialement larges s'affinent progressivement avec l'augmentation du

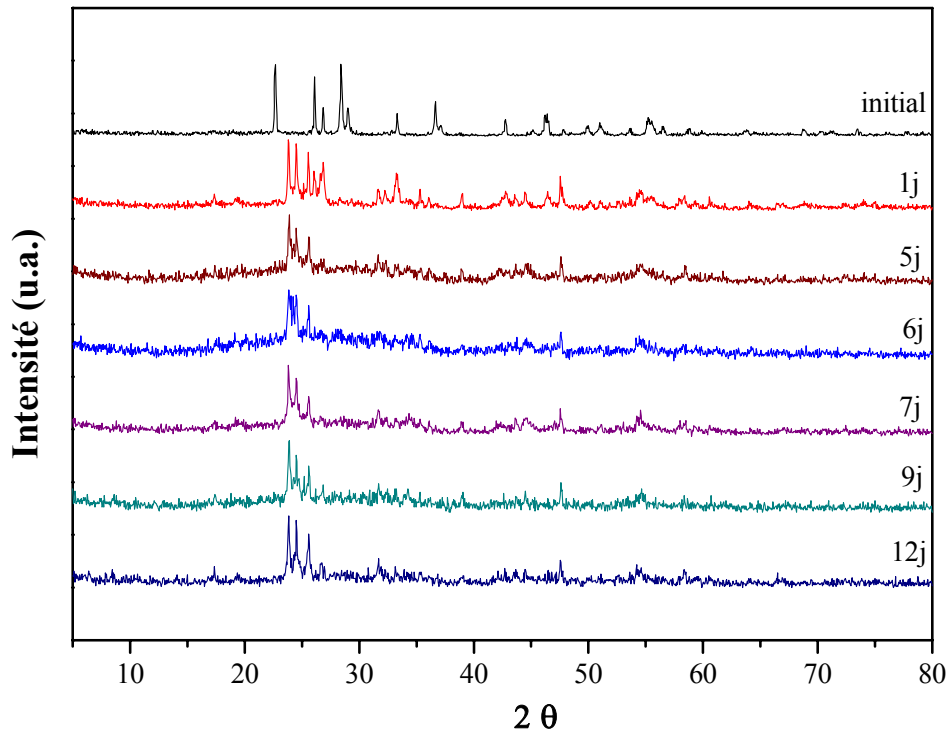


Figure 2 : Evolution des diagrammes de diffraction en fonction du temps de broyage vibratoire utilisé pour la synthèse du composé BKN.

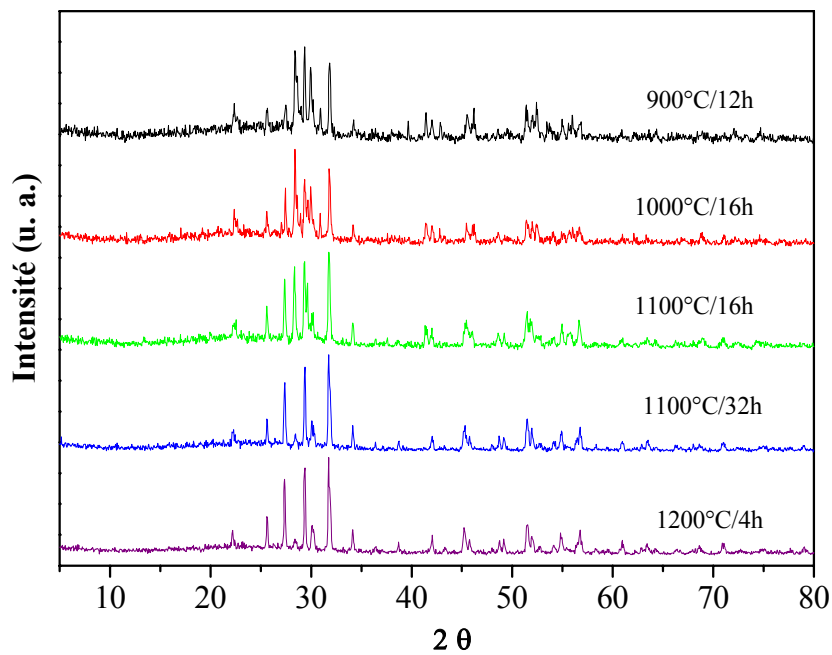


Figure 3 : Evolution du traitement thermique du BKN vibratoire.

temps de broyage. Le BKN a ainsi pu être mécano-synthétisé, sans traitement thermique additionnel, par broyage en mode planétaire.

La synthèse par planétaire est donc beaucoup plus intéressante et plus économique en temps par rapport à celle par broyeur vibratoire.

✧ *Analyse par diffraction des rayons X en température et ATD-TG*

Le produit obtenu, est analysé par diffraction des rayons X en fonction de la température (figure 5). Les résultats montrent que certaines raies sont assez larges de la phase BKN à température ambiante. Cependant, avec l'augmentation de température, le rapport signal sur bruit s'améliore, ceci indiquant une cristallisation progressive de la phase. La poudre obtenue à 800°C est monophasée et bien cristallisée. Un ajustement de profil a été réalisé sur le diffractogramme de chaque température de la figure 5 (tableau 4). Il montre une diminution de la largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la température.

Tableau 4 : Largeur à mi-hauteur de BKN aux différentes températures.

| T(°C) | TA | 100°C | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | TAF |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| FWHM | 0,5680 | 0,5857 | 0,7101 | 0,8277 | 0,5318 | 0,5011 | 0,4556 | 0,3854 | 0,2896 | 0,2739 | 0,3192 |

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, a été réalisée sur le même précurseur (Annexe IV-9). Les thermogrammes montrent l'apparition de trois pics exothermiques : le premier vers 340°C correspondant à la décomposition des hydroxydes formés et d'eau absorbée, avec une perte en masse très importante attribuée à l'eau absorbée durant le broyage. Ce résultat est aussi observé pour d'autres processus de mécanosynthèse [29]. Les deux autres pics observés aux 578°C et 679°C correspondent au départ de O₂ et CO₂ provenant de la poursuite de la réaction de formation de la phase. Ce départ est accompagné d'une perte en masse plus au moins importante.

✧ *Traitements thermiques*

Des traitements thermiques allant de 500 à 1200°C pendant 12h pour chaque température, ont été réalisés sur les poudres obtenues après 18 et 48 heures de broyage. De plus, la diffraction des rayons X a permis de suivre l'évolution de la formation du composé dans les deux cas (Annexe IV-10 et IV-11). L'évolution des diagrammes montre que la cristallinité et la pureté du composé augmentent quand la température croît. Une meilleure cristallinité est obtenue à 800°C et 900°C, pour une durée de broyage égale à 18 et 48 heures, respectivement. La figure 6, compare des deux diffractogrammes du composé BKN traité à 900°C et ayant subi des broyages pendant 18h et 48h. Cette comparaison montre que le

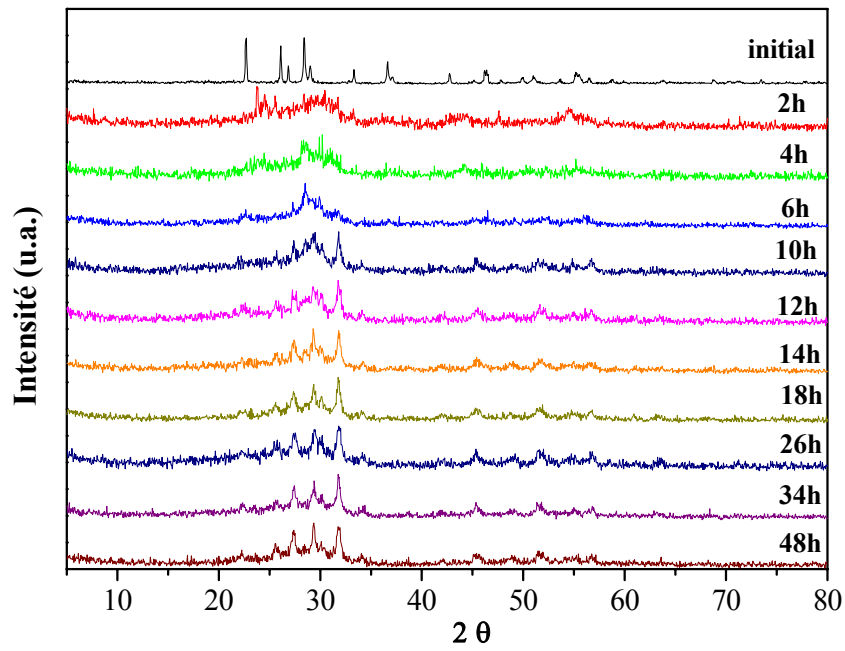


Figure 4 : Diffractogrammes du suivi de synthèse du BKN par planétaire

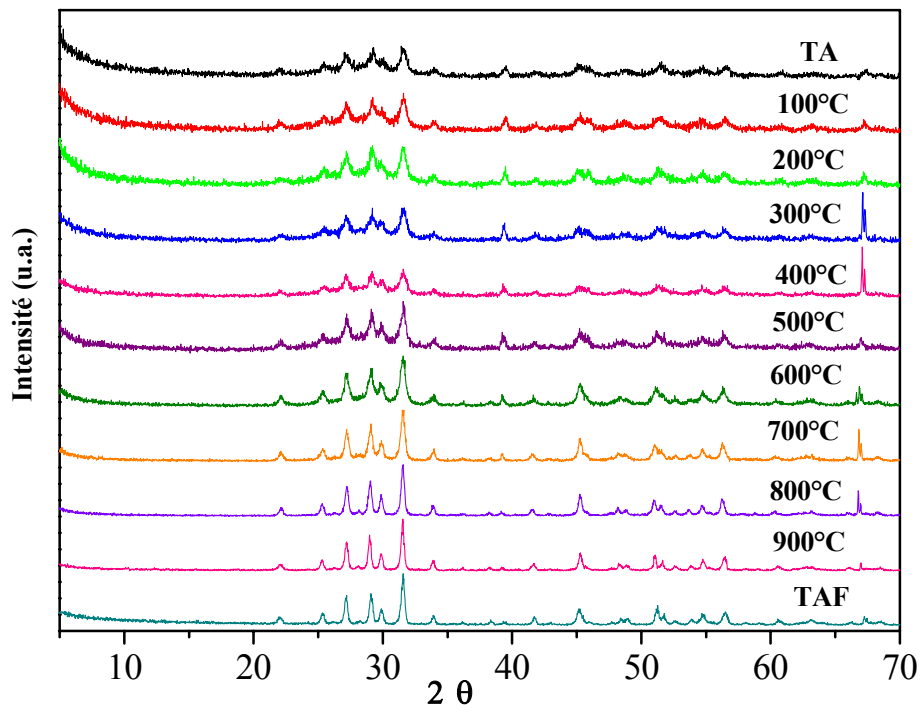


Figure 5 : Diffractogrammes de RX en température de BKN obtenu par planétaire.

diffractogramme du précurseur broyé pendant 48h est plus cristallisé que celui broyé pendant 18h, les pics du premier sont plus fins par rapport à ceux du deuxième. Ceci a été prouvé par un ajustement de profil de raies et d'une comparaison des largeurs à mi-hauteur, pour le BKN 48h la valeur obtenue est de 0,0966 et dans le cas du BKN 18h elle est de 0,4142.

Nous remarquons que le précurseur obtenu par broyage planétaire change de couleur du gris au jaune sous l'effet de la chaleur. Il faut souligner que le composé obtenu par réaction à l'état solide est de couleur blanche, cette couleur des précurseurs mécanoactivés peut être attribuée à une contamination par les éléments constitutifs de l'acier (mortier), tels que le chrome, le nickel, etc. La contamination des poudres mécanosynthétisées a été déjà abordée dans plusieurs travaux antérieurs de mécanosynthèse [25, 29].

IV.2.3.2.b Composé $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)

Contrairement au BKN, le composé BNN a été élaboré uniquement par broyage planétaire à des temps de broyage différents (18h et 48h).

La figure 7, présente l'évolution du broyage de BNN en fonction du temps variant de 1 à 48h. Après 1h de broyage, les produits de départ coexistent toujours, mais les pics sont assez larges, le composé est presque amorphe après 2 heures de broyage. En revanche, après 6 heures de broyage, des pics un peu larges de la phase BNN commencent à apparaître. Ces pics deviennent un peu plus fins et plus intenses respectivement après 22h et 48h de traitement.

On constate également qu'après 18 heures de broyage, la phase BNN est déjà formée, même si les raies de diffraction correspondantes restent très larges et peu intenses, ces deux caractéristiques indiquant une très faible cristallisation (Annexe IV-12).

On peut donc en conclure que la phase $Ba_2NaNb_5O_{15}$ a été obtenue par mécanosynthèse pour des temps de broyage égaux à 18 ou 48 heures. Seule leur état de cristallisation est différent.

❖ *Analyse par diffraction des rayons X en température et ATD-TG*

Comme pour le composé BKN, des analyses par diffraction des rayons X en température (Annexe IV-13), par ATD- ATG (Annexe IV-14), ont été réalisées. Les résultats obtenus par diffraction de rayons X à diverses températures confirment que la phase existe déjà à température ambiante. Aucune autre phase n'est décelée. Sa cristallisation s'améliore à 800°C. En revanche, l'ATD montre trois pics exothermiques à 300, 563 et 700°C, correspondants, respectivement, au départ d'eau et décomposition des hydroxydes, au début de cristallisation et à la cristallisation. Ils sont tous accompagnés d'une perte en masse

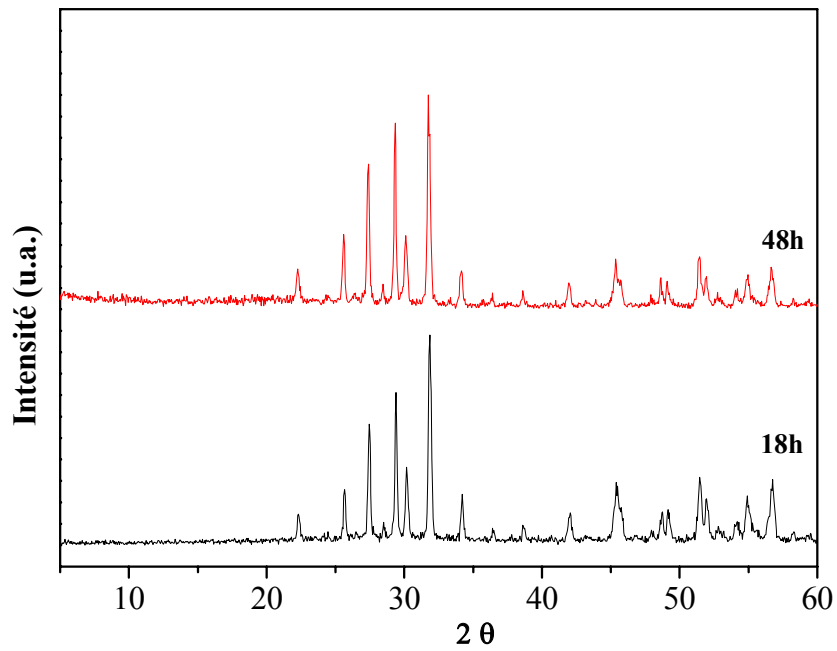


Figure 6 : Comparaison entre BKN broyé pendant 18h et traité à 900°C et celui de BKN broyé pendant 48h et traité à la même température

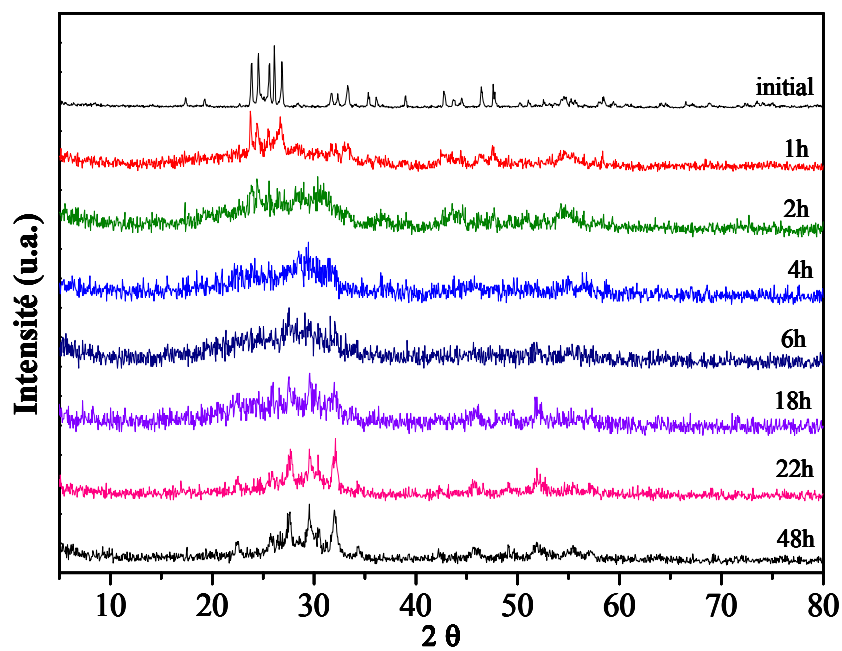


Figure 7: Evolution du broyage du BNN en fonction du temps.

importante. Les deux dernières pertes de masse sont caractérisées par un départ d'oxygène et de CO₂. L'analyse par spectroscopie de masse a été réalisée sur le précurseur ayant subi un broyage de 48h afin de déterminer la nature des pics exothermiques représentés sur la figure 8. Comme le montre la figure 8, nous constatons que le premier pic obtenu par ATD correspond bien au pic de H₂O observé par spectroscopie de masse mais correspond aussi aux pics d'oxygène (32) et dioxyde de carbone (16). Ce résultat est confirmé par diffraction des RX du précurseur (48h). Les deux autres pics sont de CO₂, ce qui confirme l'interprétation des thermogrammes (ATD- TG) obtenus. Par ailleurs, pour le composé BNN, le troisième pic observé à 700°C par ATD est très large, ceci peut être dû à un phénomène assez long qui se produit sur un large domaine de températures.

❖ *Traitements thermiques*

La poudre BNN obtenue par broyage a subi les mêmes recuits que le composé BKN à des températures variant de 500°C à 1200°C, entrecoupés de broyages et d'analyses par diffraction des rayons X. La figure 7 représente l'évolution thermique des diffractogrammes de BNN (après un broyage de 48 heures).

La cristallisation de la poudre de BNN s'amorce dès 500°C, et les raies de diffraction deviennent plus fines, et de plus en plus intenses à partir de 700°C. Au-delà de 800°C, on ne constate plus d'effet significatif de la température sur la cristallisation de la poudre, celle-ci restant néanmoins monophasée. Par comparaison des diagrammes de diffraction des poudres de BNN obtenues par mécanosynthèse et par voie solide, on remarque qu'à qualité cristalline équivalente, la température d'élaboration de la poudre de BNN est abaissée de 1100°C (voie solide) à 800°C par l'utilisation d'une sollicitation mécanique.

Le précurseur BNN, obtenu après un broyage de 18 heures seulement, a subi le même programme de traitement thermique (Annexe IV-15). La comparaison des deux oxydes après 18 et 48 heures de broyage laisse à penser qu'ils ont le même comportement en température, ce qui signifie que la mécanosynthèse de BNN peut être faite en 18 heures seulement.

IV.2.3.2.c Composé Ba₂LiNb₅O₁₅ (BLN)

Le niobate de baryum et de lithium constitue le troisième composé que nous avons élaboré par mécanochimie. Ce composé est obtenu par voie solide classique à la température de 1100°C. Par mécanochimie, nous avons essayé d'abaisser cette température d'élaboration en optant pour le mode de synthèse déjà utilisé pour les oxydes BKN et BNN.

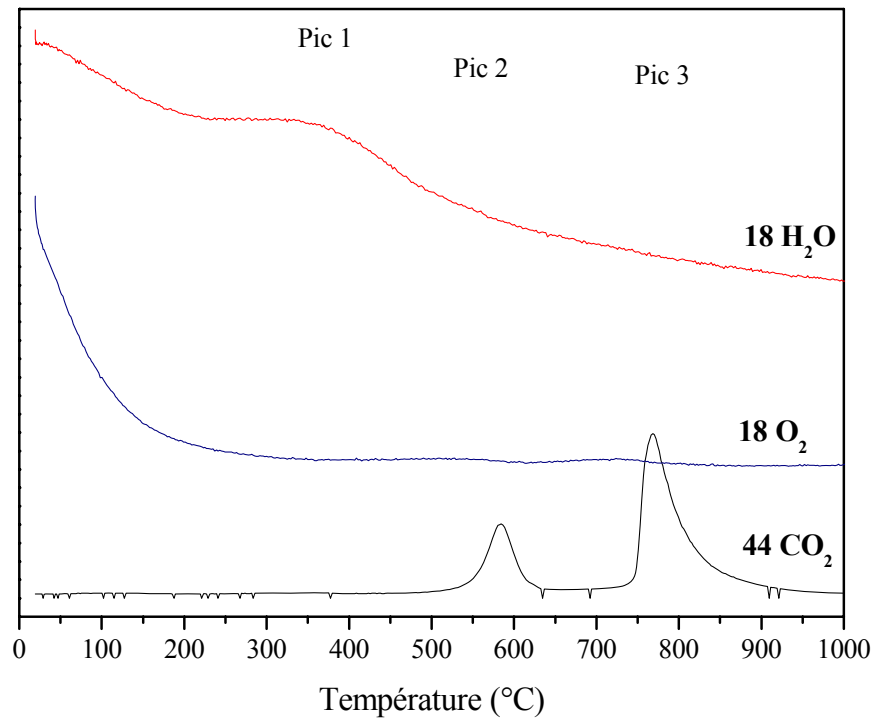


Figure 8 : Spectroscopie de masse du BNN mécanosynthétisé (48h).

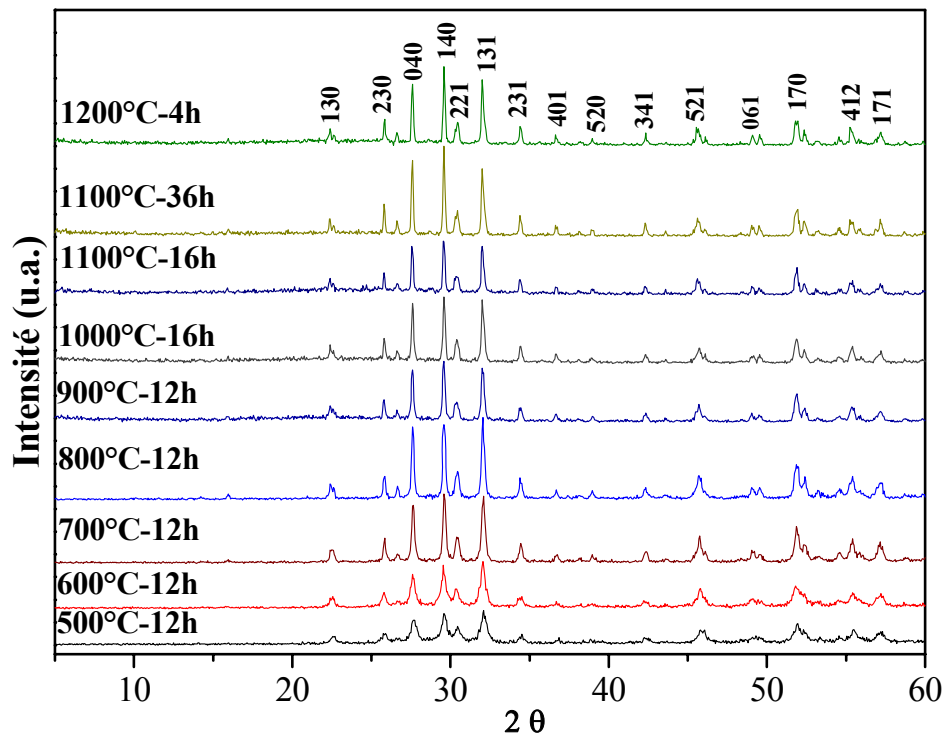


Figure 9 : Diffractogrammes de l'évolution du traitement thermique du BNN (48h)

La figure 10, représente l'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X en fonction du temps de broyage du mélange. Après disparition des précurseurs, on constate l'apparition de la phase BLN après seulement 3 heures de broyage. La poursuite du broyage permet d'améliorer très sensiblement l'état de cristallisation du composé. Comme l'atteste la largeur des raies de diffraction, un niobate de baryum et de lithium peu cristallisé est obtenu par mécanosynthèse.

❖ *Analyse par diffraction des rayons X en température et ATD-ATG*

Comme les niobates précédents BKN et BNN, le précurseur BLN est analysé par diffraction des rayons X en fonction de la température (Annexe IV-16) et par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (figure 11).

Comme le montre la figure 11, le comportement thermique du composé BLN est similaire à celui des composés BKN et BNN. Le thermogramme du précurseur ayant subi un broyage de 48 h est caractérisé par trois pics exothermiques à 291, 538 et 667°C. Par ailleurs, l'analyse par diffraction des rayons X en température montre que la phase obtenue est bien pure et cristallisée à 800°C.

❖ *Traitements thermiques*

Le protocole de traitement thermique utilisé précédemment pour les composés BKN et BNN a également été employé pour le composé BLN, l'objectif étant d'obtenir une phase bien cristallisée et mécanosynthétisée en 18 et 48 h (Annexe IV-17, IV-18 respectivement). Les résultats montrent que la phase de BLN est obtenue pure et bien cristallisée à 800°C pour les deux durées de broyage. Elle reste stable, pour le premier cas jusqu'à 900°C et pour le second jusqu'à 1000°C. Au-delà de ces deux températures, le composé commence à se décomposer avec formation d'une phase secondaire.

IV.2.3.2.d Solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(1+x)}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (BNLN_x)

Nous avons également réussi à préparer par mécanochimie des phases de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(1+x)}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0,2 < x < 1,2$) déjà élaborées par réaction à l'état solide (cf. IV.2.2). Le même mode opératoire que celui utilisé précédemment a été employé pour synthétiser l'ensemble des phases de cette solution solide. Toutes les compositions ont subi un broyage durant 48 heures (Annexe IV-19, ..., IV-25), et durant 18 heures. Les résultats de ces broyages montrent que toutes les compositions sont obtenues après un broyage de 48 heures, ceci permettant de conclure que tout le domaine de la solution solide peut être mécanosynthétisé. En revanche, le broyage durant 18 heures limite le domaine de la solution solide à x compris entre 0,2 et 0,6. Le tableau 5 résume les compositions des phases obtenues

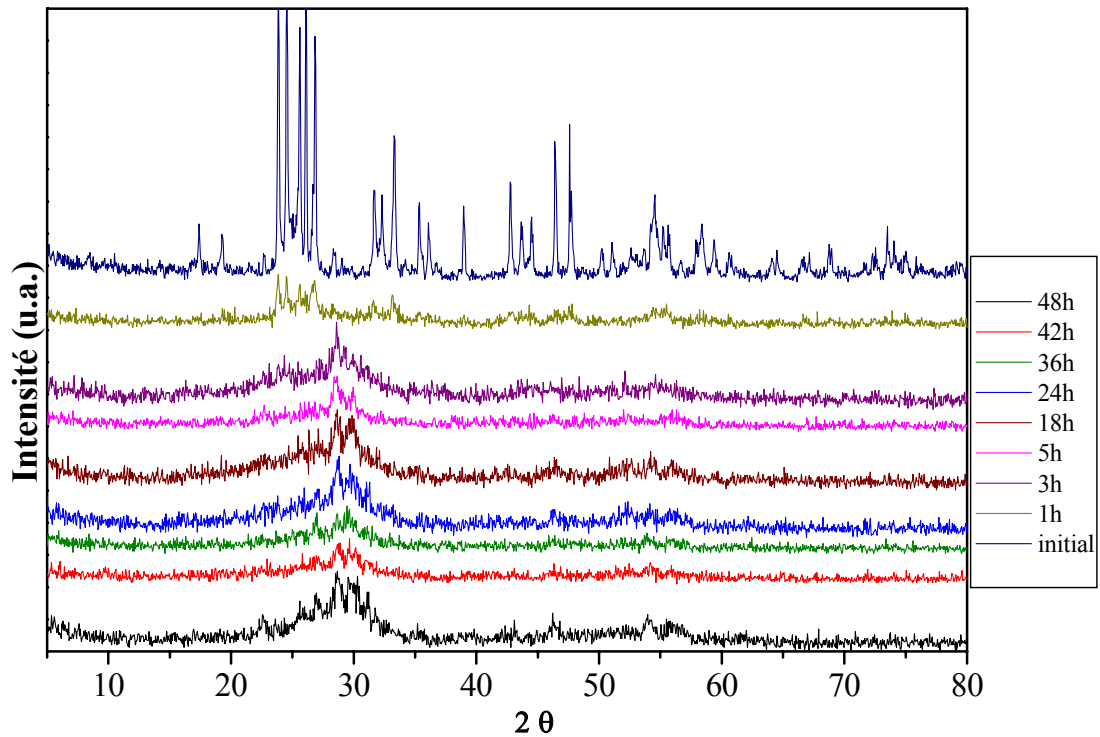


Figure 10 : Diffractogrammes de l'évolution du broyage de BLN en fonction du temps de broyage.

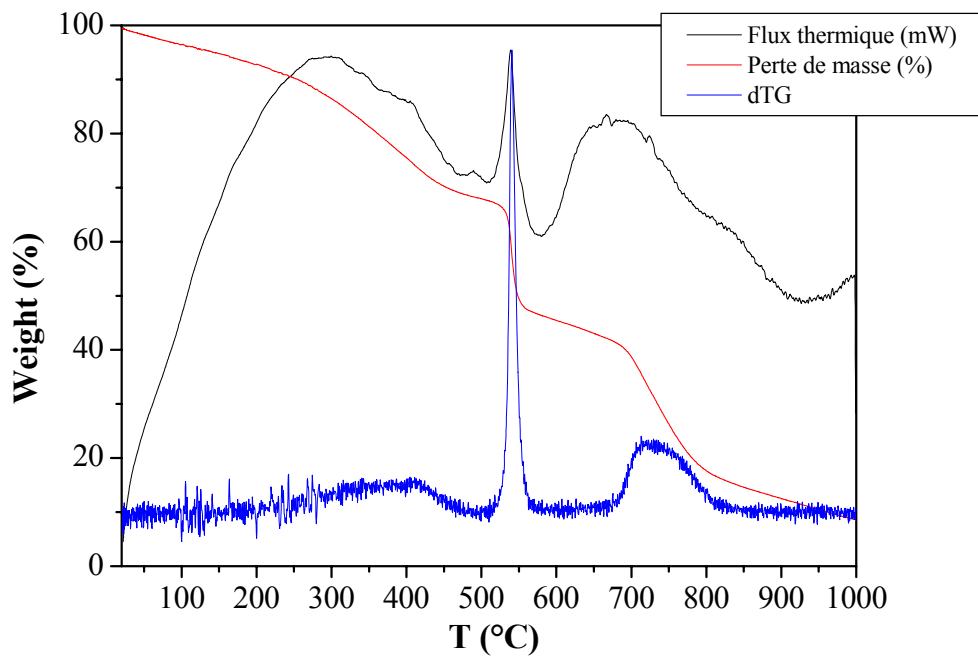


Figure 11 : Thermogrammes du précurseur de BLN broyé pendant 48h.

et leurs temps de broyage correspondants. Donc le temps de broyage croît lorsque la valeur de x augmente.

Tableau 5 : Phases mécanosynthétisées de la solution solide $Ba_{(2-x)}Na_{(1+x)}Li_xNb_5O_{15}$ et temps de broyage correspondant.

| Compositions $Ba_{(2-x)}Na_{(1+x)}Li_xNb_5O_{15}$ | Temps de broyage |
|--|------------------|
| $Ba_{1,8}Na_{1,2}Li_{0,2}Nb_5O_{15}$ ($x = 0,2$) | 18 h |
| $Ba_{1,6}Na_{1,4}Li_{0,4}Nb_5O_{15}$ ($x = 0,4$) | 18 h |
| $Ba_{1,6}Na_{1,6}Li_{0,6}Nb_5O_{15}$ ($x = 0,6$) | 18 h |
| $Ba_{1,2}Na_{1,8}Li_{0,8}Nb_5O_{15}$ ($x = 0,8$) | 24 h |
| $BaN a_2LiNb_5O_{15}$ ($x = 1$) | 24 h |
| $Ba_{0,9}Na_{2,1}Li_{1,1}Nb_5O_{15}$ ($x = 1,1$) | 36 h |
| $Ba_{0,8}Na_{2,2}Li_{1,2}Nb_5O_{15}$ ($x = 1,2$) | 36 h |

❖ Analyse par ATD-ATG

La décomposition des précurseurs broyés durant 18h et 48h a été suivie par ATD-ATG couplées. Les thermogrammes de toutes les compositions après le même temps de broyage sont similaires. Les thermogrammes des composés ayant subi un broyage de 48h présentent trois pertes de masses successives associées à des phénomènes thermiques (exothermiques). La figure 12 représente les résultats obtenus pour la composition $x = 0,4$. Les pertes de masse observées sont :

- Première perte ($22^{\circ}C - 455^{\circ}C$) : est due au départ d'eau absorbée et décompositions des hydroxydes formés (exothermique A).
- Deuxième perte ($505^{\circ}C - 568^{\circ}C$) : est attribuée au début de cristallisation de la phase avec dégradation des carbonates (exothermique B).
- Troisième perte ($710^{\circ}C - 825^{\circ}C$) : est associée à une suite de cristallisation avec départ toujours de CO_2 et O_2 (exothermique C).

Pour toute la solution solide, le pic de cristallisation (noté B) n'évolue pas beaucoup avec la composition x , il est situé dans le domaine de température $500-550^{\circ}C$.

Le même domaine de température de cristallisation est observé pour les précurseurs obtenus après un broyage de 18h. Les thermogrammes de ces derniers précurseurs montrent des phénomènes thermiques similaires. Sauf qu'il y a un pic endothermique observé aux plus

basses températures. La figure 13 présente les résultats de l'analyse correspondant au précurseur de composition $x = 0,4$ broyé durant 18h.

Le pic endothermique correspond au départ d'eau. Il existe même pour les précurseurs ayant subi un broyage de 48h, mais il était masqué par le pic de cristallisation assez intense. Le changement du phénomène peut être expliqué par le fait que les précurseurs broyés pendant 18 h réagissent plus lentement que ceux broyés pendant 48 h, ceci a été aussi constaté pour les compositions précédentes.

Pour toutes les phases mécanosynthétisées la cristallisation se fait en plusieurs étapes, et ce en accord avec les résultats obtenus pour les composés (BKN, BNN et BLN). Ce phénomène, peut être expliqué par le fait que l'ensemble des précurseurs réagit un peu plus lentement et que la cristallisation apparaît en plusieurs étapes mais à des températures toujours inférieures à celles des produits obtenus par voie solide.

❖ *Analyse par diffraction des rayons X en température*

Afin de vérifier les résultats obtenus par ATD-ATG, nous avons réalisé une analyse par diffraction des rayons X de la température ambiante jusqu'à 1000°C pour la composition $x = 0,4$ broyée pendant 48 heures. La figure 14 montre que la phase BNLN_{0,4} est déjà présente à température ambiante. Entre 100 et 900°C, l'intensité des raies de diffraction augmente et leur largeur à mi-hauteur diminue. Ces deux caractéristiques indiquent une cristallisation de la poudre. Au-delà de 900°C, les profils de raies n'évoluent plus et la phase reste stable.

❖ *Traitements thermiques*

Des traitements thermiques ont été réalisés sur toutes les compositions selon le même protocole décrit précédemment. Après chaque traitement thermique, la poudre est analysée par diffraction des rayons X à température ambiante.

L'ensemble des phases de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(1+x)}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ donne des résultats analogues. Leurs températures de préparation sont toujours inférieures à celles de la voie solide classique. La figure 15 illustre l'évolution thermique des diffractogrammes de la phase $\text{Ba}_{1,6}\text{Na}_{1+4}\text{Li}_{0,4}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Les résultats des recuits de la poudre de composition $x = 0,4$ montrent que cette poudre, initialement de très faible taille, commence à cristalliser à partir de 500°C avec des raies de diffraction qui s'affinent et gagnent en intensité. Ce phénomène s'observe jusqu'à 900°C, température à laquelle la cristallisation semble être achevée.

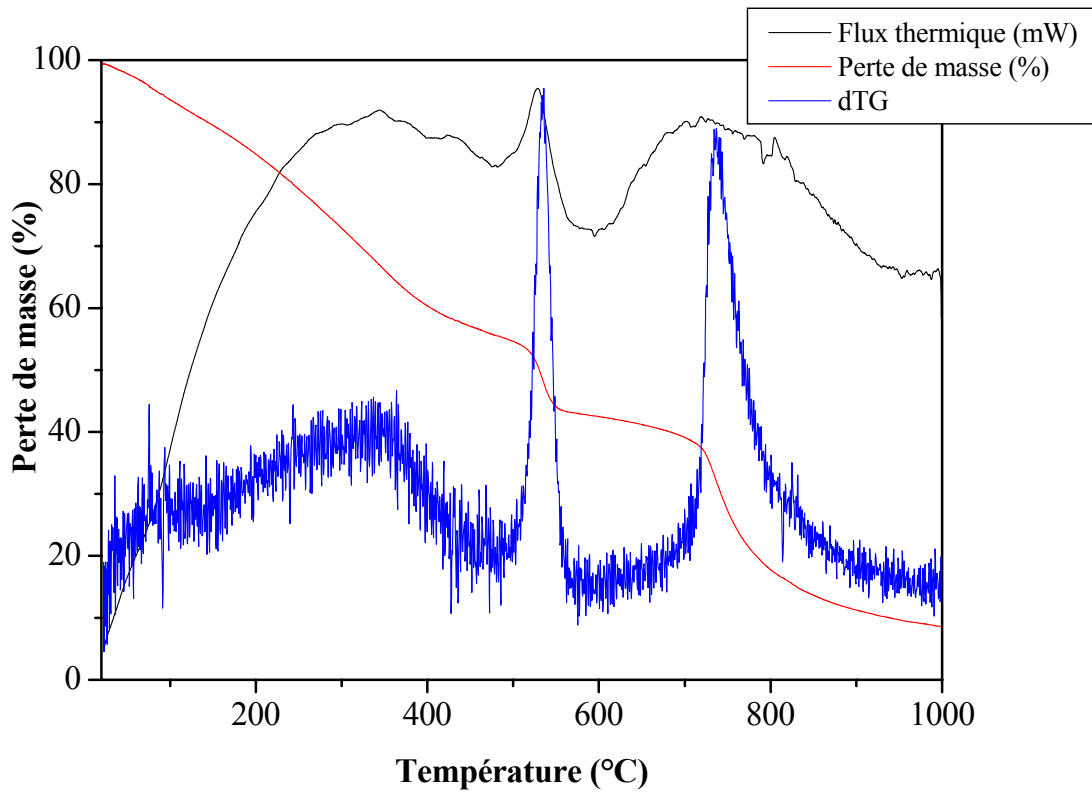


Figure 12 : Thermogrammes obtenu par ATD-ATG pour la composition BNLN_{0,4} broyée durant 48h.

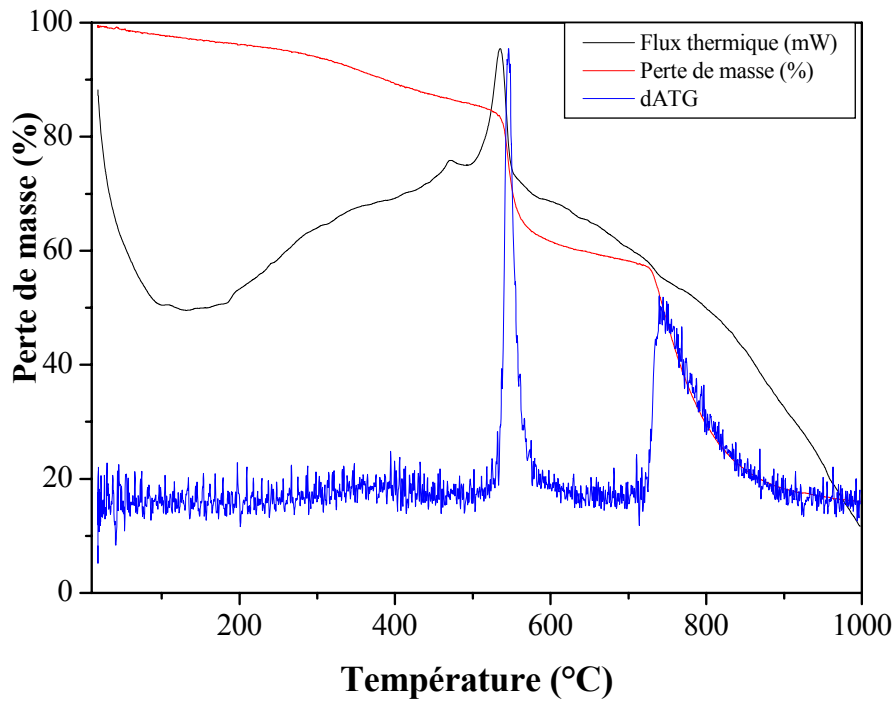


Figure 13 : Thermogrammes obtenu par ATD-ATG pour la composition BNLN_{0,4} broyée 18h.

Les autres phases (Annexe IV-26, ..., 31) sont caractérisées par des températures de cristallisation croissantes avec la fraction x de substitution. En effet, la figure 16 représente l'évolution de la température de cristallisation en fonction de la composition. Pour $x > 1,2$, les phases obtenues ne sont pas monophasées puisque des phases secondaires sont observées.

IV.3 Affinement des paramètres de maille

L'affinement des paramètres cristallins des phases préparées par mécanosynthèse (BKN, BNN, BLN, BNLN x) a été réalisé par un programme classique (PARAM) utilisant la méthode des moindres carrés. Toutes les phases dérivant des composés BNN et BNLN x sont de type bronze de tungstène quadratique. Elles cristallisent dans une structure de symétrie orthorhombique décrite dans le groupe d'espace Pba2. En revanche, la phase BKN présente toujours la structure de type TTB mais cristallise dans une structure de symétrie quadratique décrite dans le groupe d'espace P4bm.

Le tableau 6 donne les résultats relatifs à l'affinement de l'ensemble des paramètres cristallins.

Tableau 6 : Affinement des paramètres cristallins des différentes phases préparées. (Les valeurs entre parenthèses représentent l'écart type).

| Phase | Système cristallin | Groupe D'espace | Paramètres cristallins | | | |
|--|--------------------|-----------------|------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| | | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
| Ba ₂ KNb ₅ O ₁₅ (BKN) | Quadratique | P4bm | 12,565 (0,005) | 12,565 (0,005) | 4,007 (0,005) | 632,600 (0,636) |
| Ba ₂ LiNb ₅ O ₁₅ (BLN) | Orthorhombique | Pba2 | 10,228 (0,007) | 15,025 (0,01) | 7,950 (0,0006) | 1221,700 (1,868) |
| Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ (BNN) | Orthorhombique | Pba2 | 12,459 (0,003) | 12,459 (0,003) | 3,977 (0,007) | 617,270 (0,182) |
| Ba _{1,8} Na _{1,2} Li _{0,2} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,2) | Orthorhombique | Pba2 | 12,471 (0,003) | 12,456 (0,001) | 3,966 (0,0007) | 616,070 (0,218) |
| Ba _{1,6} Na _{1,4} Li _{0,4} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,4) | Orthorhombique | Pba2 | 12,457 (0,004) | 12,459 (0,002) | 3,961 (0,001) | 614,740 (0,297) |
| Ba _{1,4} Na _{1,6} Li _{0,6} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,6) | Orthorhombique | Pba2 | 12,456 (0,004) | 12,456 (0,002) | 3,959 (0,0008) | 614,370 (0,262) |
| Ba _{1,2} Na _{1,8} Li _{0,8} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,8) | Orthorhombique | Pba2 | 12,463 (0,004) | 12,456 (0,003) | 3,949 (0,0009) | 613,292 (0,271) |
| BaNa ₂ LiNb ₅ O ₁₅ (BNLN1) | Orthorhombique | Pba2 | 12,466 (0,004) | 12,458 (0,002) | 3,959 (0,001) | 614,720 (0,182) |
| Ba _{0,9} Na _{2,1} Li _{1,1} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN1,1) | Orthorhombique | Pba2 | 12,459 (0,003) | 12,459 (0,003) | 3,9770 (0,0006) | 617,270 (0,182) |
| Ba _{0,8} Na _{2,2} Li _{1,2} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN1,2) | Orthorhombique | Pba2 | 12,459 (0,003) | 12,459 (0,003) | 3,9770 (0,0006) | 617,270 (0,182) |

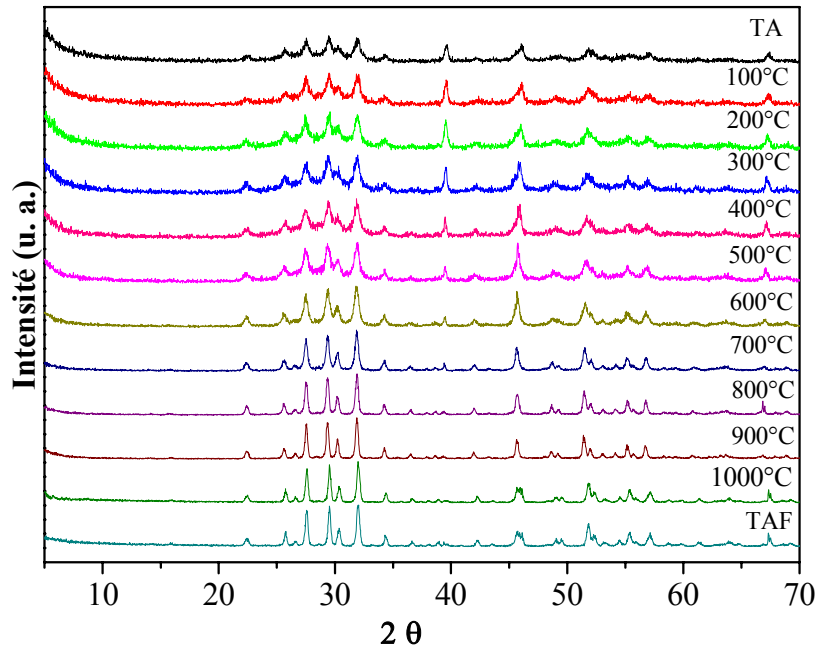


Figure 14 : Evolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur l'oxyde BNLN_{0,4} broyé pendant 48 heures.

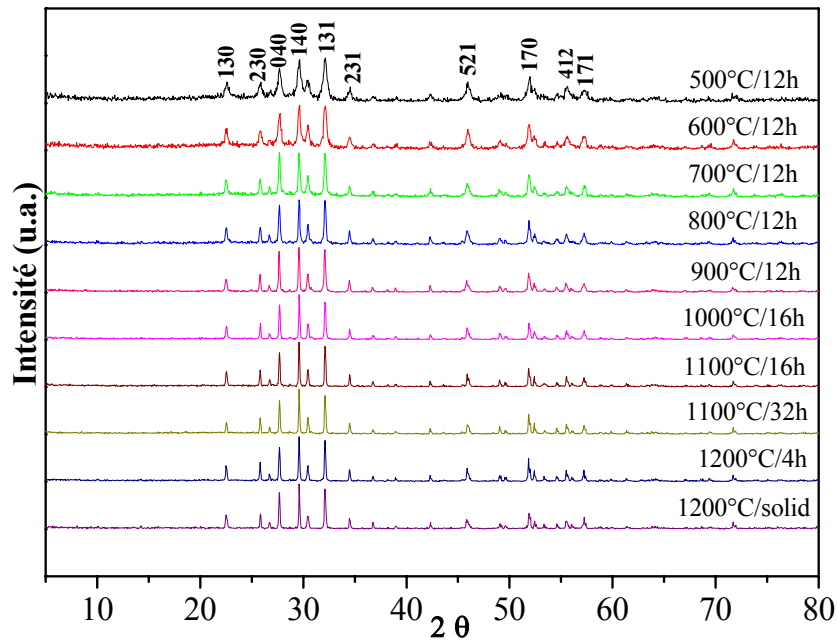


Figure 15 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de la phase BNLN_{0,4} à température ambiante en fonction de la température et du temps de recuit.

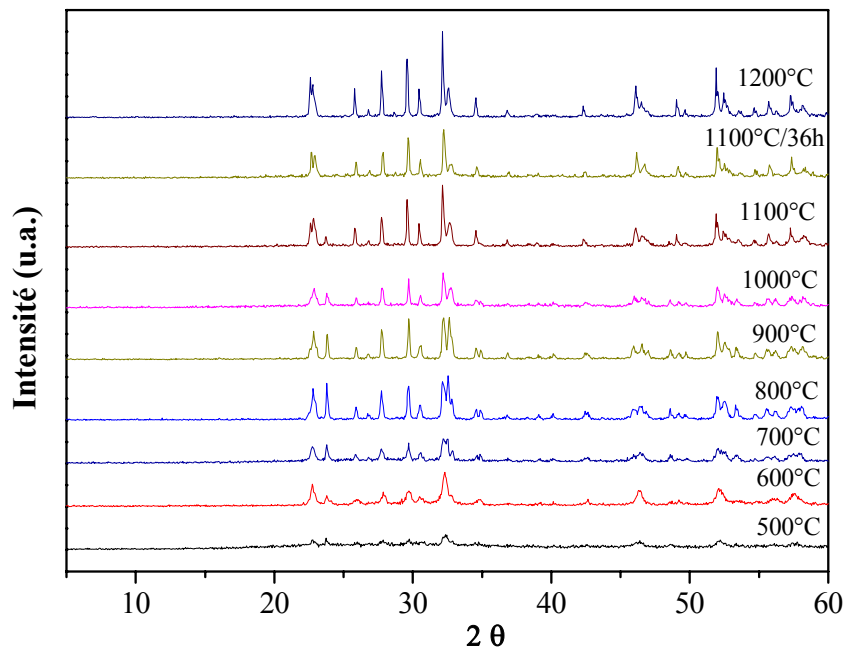


Figure 16 : Diffractogrammes des traitements thermiques du BNLN1,2 broyé pendant 48h.

IV.4 Mesures de densité

Des mesures de densité ont été effectuées sur des poudres mécanosynthétisées après leur traitement à la température adéquate. La mesure est réalisée sur poudre non compactée. La densité mesurée représente la masse volumique. Les conditions et résultats sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7: Densité des poudres mécanosynthétisées.

| Phase | Température (°C) | Densité expérimentale (g/cm ³) | Densité théorique (g/cm ³) | Volume expérimental (cm ³) |
|---|------------------|--|--|--|
| Ba ₂ KNb ₅ O ₁₅ (BKN) | 900 | 5,2478 (0,0003) | 5,348 | 0,1882 (0,01) |
| Ba ₂ LiNb ₅ O ₁₅ (BLN) | 800 | 5,4284 (0,0004) | 5,440 | 0,1891 (0,01) |
| Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ (BNN) | 900 | 5,1277 (0,0004) | 5,395 | 0,1929 (0,01) |
| Ba _{1,8} Na _{1,2} Li _{0,2} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,2) | 1100 | 5,1988 (0,0004) | 5,330 | 0,185 (0,07) |
| Ba _{1,6} Na _{1,4} Li _{0,4} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,4) | 1100 | 5,1700 (0,0002) | 5,340 | 0,1866 (0,06) |
| Ba _{1,4} Na _{1,6} Li _{0,6} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,6) | 1100 | 5,1035 (0,0002) | 5,340 | 0,1875 (0,06) |
| Ba _{1,2} Na _{1,8} Li _{0,8} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN0,8) | 1100 | 5,0354 (0,0002) | 5,340 | 0,1896 (0,06) |
| BaN ₂ LiNb ₅ O ₁₅ (BNLN1) | 1100 | 5,0217 (0,0002) | 5,340 | 0,1638 (0,07) |
| Ba _{0,9} Na _{2,1} Li _{1,1} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN1,1) | 1100 | 4,8747 (0,0002) | 5,310 | 0,1923 (0,04) |
| Ba _{0,8} Na _{2,2} Li _{1,2} Nb ₅ O ₁₅ (BNLN1,2) | 1100 | 4,8722 (0,0003) | 5,310 | 0,1845 (0,08) |

La mesure est réalisée par le principe de la picnométrie. La valeur mesurée est proche de la valeur théorique pour tous les composés. La différence peut exister au niveau de la valeur théorique de la solution solide, car pour $x > 0$, la valeur de densité est calculée par les valeurs des paramètres de mailles calculés (cf IV. 3).

IV.5 Etude microstructurale

Une étude par microscopie électronique à balayage, a été réalisée pour tous les composés obtenus par voie solide classique et par mécanosynthèse avant et après traitement thermique.

IV.5.1 Composé Ba₂KNb₅O₁₅

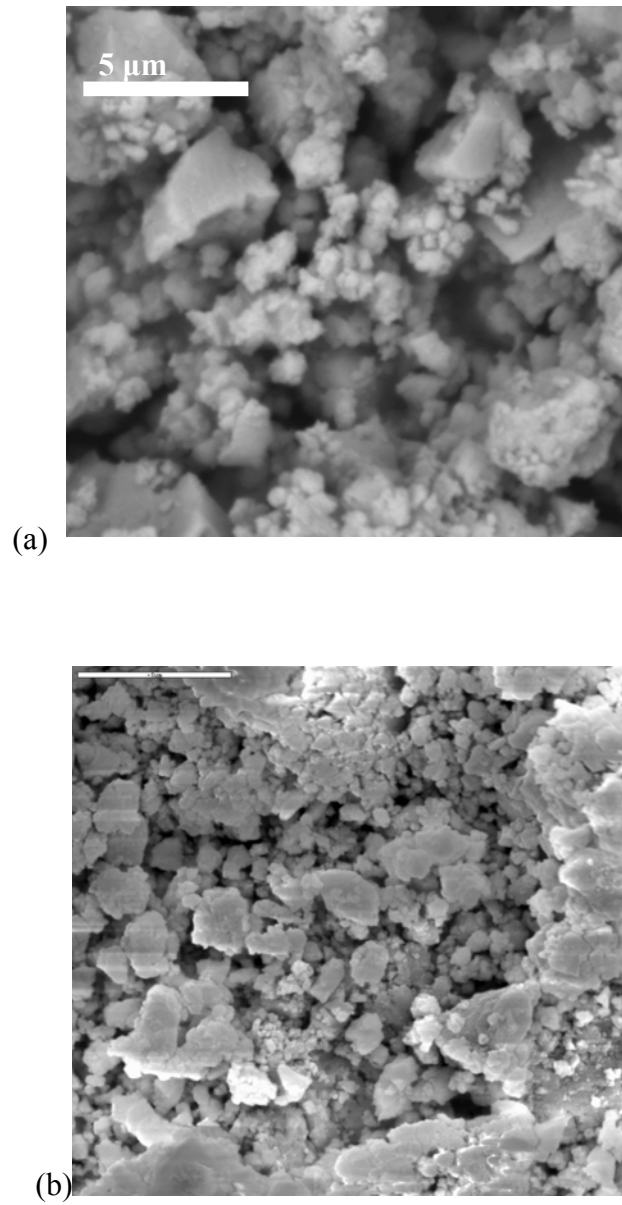


Figure 17 : Micrographies MEB du composé BKN broyé 48 heures avant (a) et après (b) traitement thermique à 900°C.

La figure 17 présente les micrographies MEB du composé BLN avant et après recuit. Elle montre que sans traitement thermique, l'échantillon est constitué d'agglomérats de grains très fins de formes irrégulières (diamètre = 0,2 μm). En revanche, après traitement thermique, la taille des grains augmente (diamètre = 1 μm) et leur forme devient plus régulière, sachant que par voie solide classique BKN n'a pas été obtenu sous forme de phase pure.

IV.5.2 Composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

La même procédure d'analyse microstructurale a été utilisée pour l'oxyde BNN (banana) obtenu par les différentes voies de synthèse.

Le banana mécanosynthétisé est principalement formé de grains de petite taille (0,35 μm environ). La micrographie fait aussi apparaître de gros grains de taille micrométrique qui sont attribués aux produits de départ qui n'ont pas réagi (figure 15). Après traitement thermique, les gros grains des réactifs disparaissent et la taille des grains sphériques caractérisant la phase BNN augmente et atteint 2 μm .

D'autre part, l'oxyde BNN préparé par voie réaction à l'état solide est constitué de grains homogènes de forme sphérique et dont la taille est de 2 μm en moyenne.

L'analyse qualitative et quantitative réalisée par MEB sur le précurseur BNN avant et après traitement montre que les pourcentages des éléments constitutifs (Ba, Na et Nb) sont respectivement de 23, 16 et 57%. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par voie de réaction à l'état solide, à savoir 23, 17 et 60% respectivement. En revanche, cette analyse chimique a aussi mis en évidence une contamination de la poudre obtenue par mécanosynthèse puisque des traces de fer, de nickel et de chrome provenant du mortier ont été observées. Ceci conduit à une contamination du composé de 4% environ.

IV.5.3 Composé $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$

La figure 16 montre que le précurseur BLN obtenu par broyage et sans traitement thermique, est constitué de grains submicroniques dont la taille est de l'ordre de 0,3 μm . En revanche, l'oxyde BLN obtenu après traitement thermique est formé de grains de taille nettement supérieure, soit 2 μm environ. En générale, l'allure des grains ne change pas après le traitement thermique, les grains gardant leur forme sphérique et homogène. Le recuit conduit à la formation des agglomérats. L'analyse élémentaire effectuée avant et après traitement thermique des poudres, démontre à nouveau une contamination de ces poudres par les constituants de l'acier, en particulier le fer.

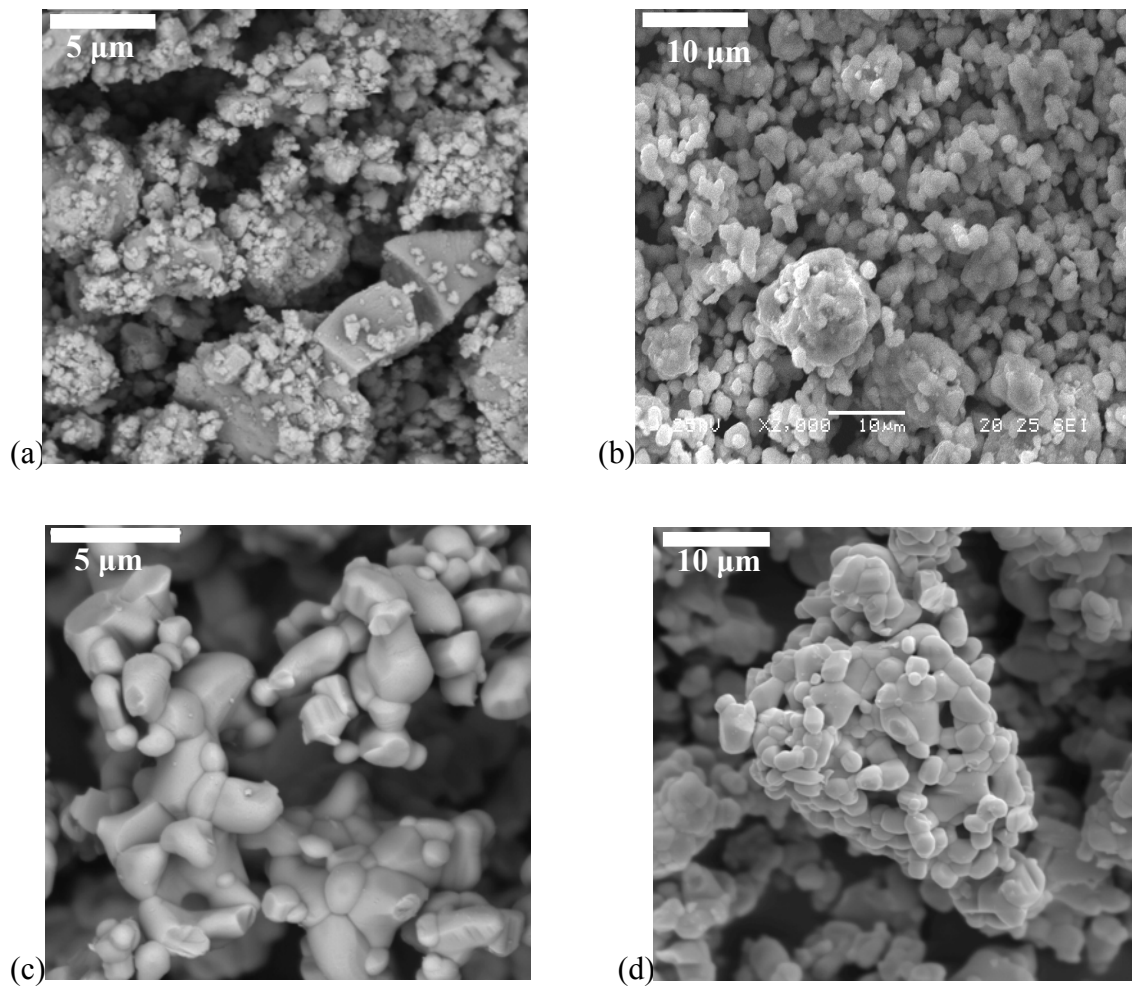


Figure 18 : Micrographies MEB de l'oxyde BNN obtenu par mécanosynthèse avant (a) et après traitement thermique à 1200°C (b), ou synthétisé par la voie solide classique avant (c) et après recuit à 1200°C (d).

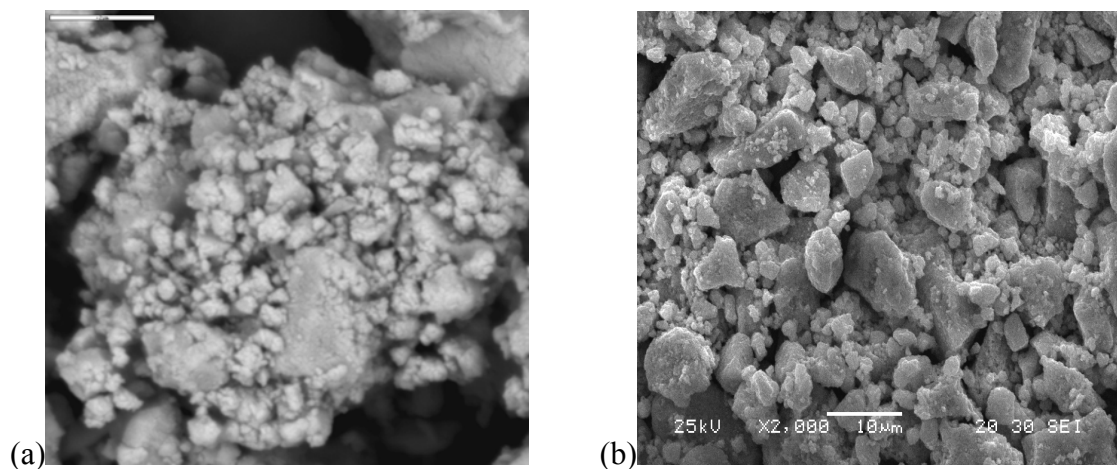


Figure 19 : Micrographies MEB de l'oxyde BLN mécanosynthétisé sans traitement thermique (a) et après traitement thermique à 800°C (b).

IV.6 Caractérisation diélectrique

Une caractérisation diélectrique a été effectuée sur des pastilles préparées à partir des poudres synthétisées. Les échantillons sélectionnés étaient :

- Les oxydes BKN, BNN, BLN, et BNLN1 obtenus par mécanosynthèse ;
- Les oxydes de la solution solide BNLN_x élaborés par réaction à l'état solide.

IV.6.1 Préparation des pastilles

Les poudres obtenues par broyage planétaire sans traitement thermique, et par voie solide classique, traitées à 1200°C sont mises sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre. Les poudres subissent une première pression uniaxiale de 2 T/cm² et une deuxième pression dite hydrostatique de 2000 Kg/cm². Ces pastilles sont ensuite frittées à 900°C pendant 12 heures pour les phases mécanosynthétisées et 1200°C pendant 4 h pour les phases de la voie solide.

Il faut souligner que la mise en forme des poudres obtenues par mécanosynthèse est plus facile que celle des poudres obtenues par voie solide classique. Par ailleurs, on peut également noter que les diagrammes de diffraction des rayons X des pastilles avant et après frittage sont identiques.

IV.6.2 Mesure de densité

L'ensemble des mesures a été effectué en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède, le solvant utilisé étant de l'eau distillée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 8. Les densités expérimentales et théoriques d'un même échantillon sont comparables. Ceci conduit à une compacité des échantillons qui varie entre 87 et 96 %.

Tableau 8 : Densités expérimentale et théorique et compacité de certaines pastilles obtenues.

| Echantillon | Masses Céramiques (g) | Densité Expérimentale (± 0,01) | Densité théorique | Rapport Dex / Dthe (± 0,03) | Compacité % (± 0,05) |
|--------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|
| BNLN04 (p1) | 0,471 | 4,723 | 5,395 | 0,875 | 87 |
| BNLN04 (p2) | 0,487 | 4,891 | 5,395 | 0,907 | 91 |
| BKN0 (p1) | 0,537 | 4,982 | 5,348 | 0,932 | 94 |
| BKN0 (p2) | 0,558 | 5,116 | 5,348 | 0,957 | 96 |
| BNN0 (P1) | 0,474 | 4,954 | 5,395 | 0,918 | 92 |
| BNN0 (P2) | 0,476 | 4,959 | 5,395 | 0,919 | 92 |

IV.6.3 Mesures diélectriques

L'ensemble des mesures diélectriques a été effectué sur des céramiques frittées et présentant des faces circulaires, planes et lisses sur lesquelles ont été déposées des électrodes de platine permettant d'assurer le contact électrique. Le dépôt d'électrode a été fait à partir d'une laque.

Les mesures ont été réalisées en utilisant un pont d'impédance type HP4194A travaillant à fréquence variable (1 kHz à 1 MHz). L'échantillon était placé dans un four régulé permettant des mesures de la température ambiante à 700°C, au chauffage et au refroidissement.

IV.6.3.1 Céramiques de $Ba_2KNb_5O_{15}$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ et $Ba_2LiNb_5O_{15}$

Les résultats des mesures diélectriques montrent que le comportement des composés $Ba_2KNb_5O_{15}$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ et $Ba_2LiNb_5O_{15}$, est celui d'un ferroélectrique classique, leurs températures de Curie, respectivement égales à 210°C, 458°C et 260°C, ne variant pas avec la fréquence (figure 20). Les échantillons préparés par mécanosynthèse présentent toutefois des valeurs des températures de Curie T_C inférieures à celles des échantillons obtenus par voie solide classique [30]. Cette diminution peut être expliquée par les conditions de préparation et par la faible taille des grains des poudres mécanosynthétisées.

Les mesures diélectriques présentés sur la figure 21 confirment que les conditions de préparation ont un effet sur la température de Curie, une diminution de T_C étant observée quand le frittage passe de 900°C ($T_C = 458^\circ\text{C}$) à 1050°C ($T_C = 500^\circ\text{C}$).

IV.6.3.2 Céramiques de la solution solide $Ba_{(2-x)}Na_{(1+x)}Li_xNb_5O_{15}$

Les caractéristiques diélectriques mesurées à haute température sur toute la solution solide $Ba_{(2-x)}Na_{(1+x)}Li_xNb_5O_{15}$ obtenue par voie solide classique montrent que la transition de phase ferroélectrique- paraélectrique ne se produit pas (Annexe 33). Ceci peut être expliqué par un déplacement de la transition vers des températures inférieures à la température ambiante). La figure 22 présente l'évolution thermique de la permittivité diélectrique relative de toute la solution solide à 200 kHz. Elle montre qu'une transition n'est observée que pour $x = 0$.

Une mesure des caractéristiques diélectriques à basse température a été réalisée sur les trois composés $Ba_{1,8}Na_{1,2}Li_{0,2}Nb_5O_{15}$ ($x = 0,2$), $Ba_{1,6}Na_{1,4}Li_{0,4}Nb_5O_{15}$ ($x = 0,4$) et $Ba_{1,4}Na_{1,6}Li_{0,6}Nb_5O_{15}$ ($x = 0,6$). La figure 23 présente l'évolution thermique de ϵ_r' de la phase BNLN0,4 sur un domaine de température compris entre -243°C et 27°C (mesures effectuées à

plusieurs fréquences). Celle-ci montre que la transition de phase ferroélectrique – paraélectrique se produit à une température de Curie de -33°C environ. Cette transition est confirmée par une diminution des pertes diélectriques à T_C , très visible à 100 kHz (figure 24). L'évolution thermique de la permittivité relative réelle de l'oxyde BNLN0,6 montre que la température de transition de phase est de l'ordre de -73°C (figure 25). La composition $x = 0,2$ présente une transition de phase à -25°C . Ces valeurs de T_C montrent qu'il y a une diminution de la température de transition de phase avec l'augmentation du taux de substitution du baryum par le sodium et le lithium. La grande mobilité des cations Li^+ à l'intérieur des canaux laissés libres dans la structure TTB peut expliquer une dégradation des propriétés diélectriques (liée à une augmentation de la conductivité) et des transitions de phase plus diffuses, chose qui a été déjà prouvée dans des travaux antérieurs [31].

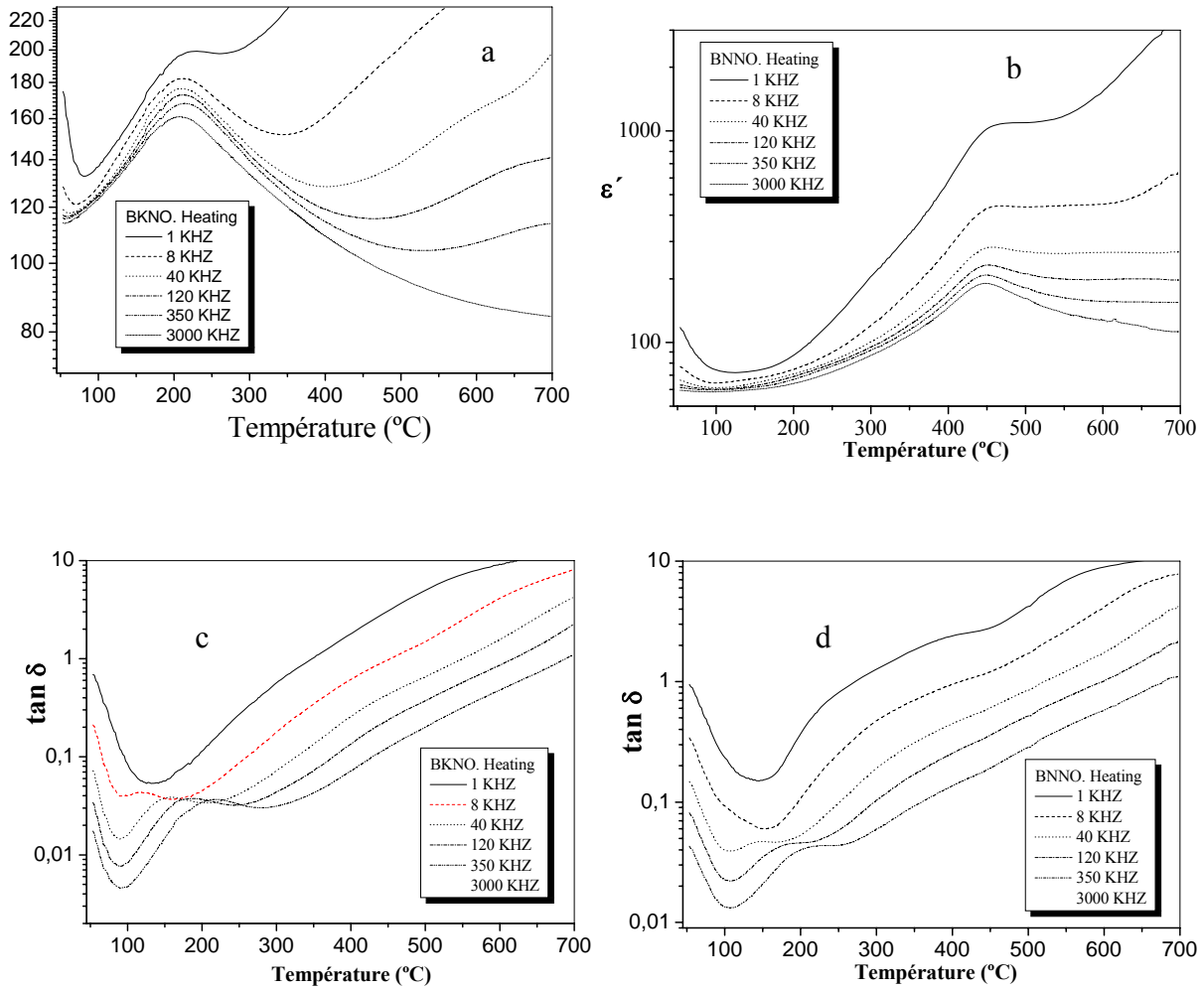


Figure 20 : Variations thermiques de la permittivité diélectrique ϵ' et des pertes diélectriques mesurées à différentes fréquences sur les céramiques BKN ((a) et (c) et BNN ((b) et (d)).

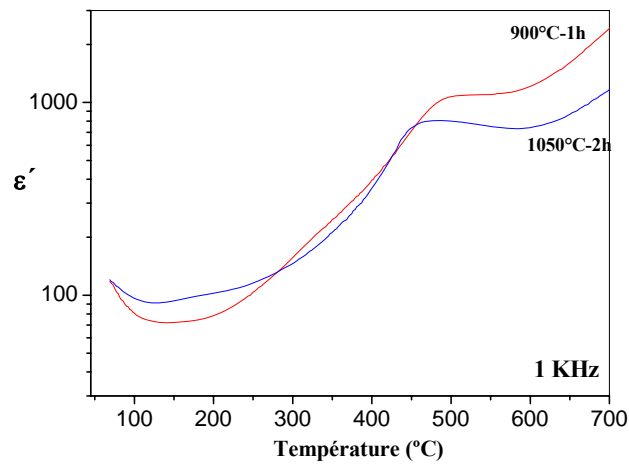


Figure 21 : Comparaison de la variation thermique de ϵ' mesurée sur une céramique BNN frittée à 900 et 1050°C (mesures effectuées à 1 kHz).

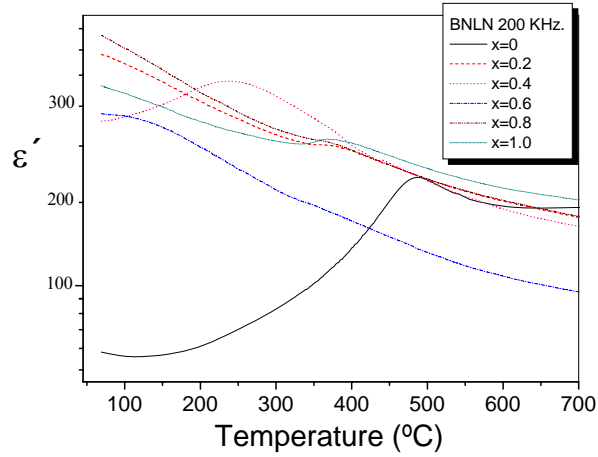


Figure 22 : Comparaison des variations thermiques de ϵ_r' mesurées sur plusieurs céramiques de la solution solide BNLN x (mesures effectuées à 200 kHz).

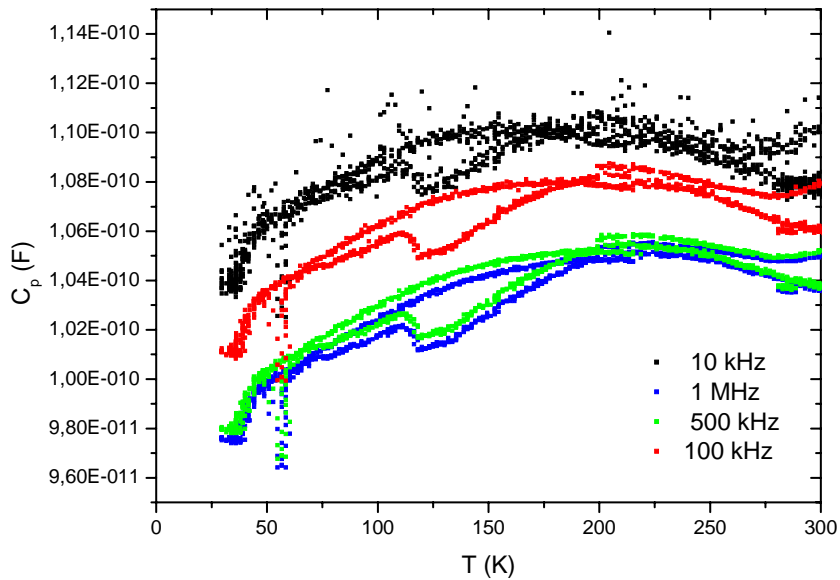


Figure 23 : Evolution thermique de ϵ_r' à basse température mesurée sur la céramique BNLN $0,4$.

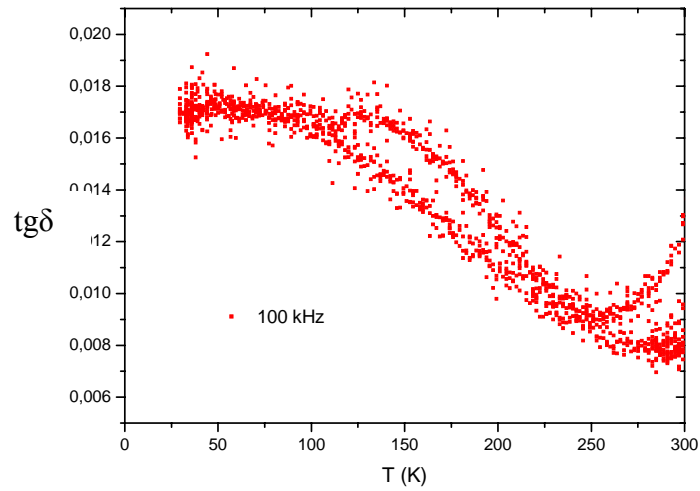


Figure 24 : Evolution thermique des pertes diélectriques à basse température mesurées sur l'oxyde BNLN_{0,4} à 100 kHz.

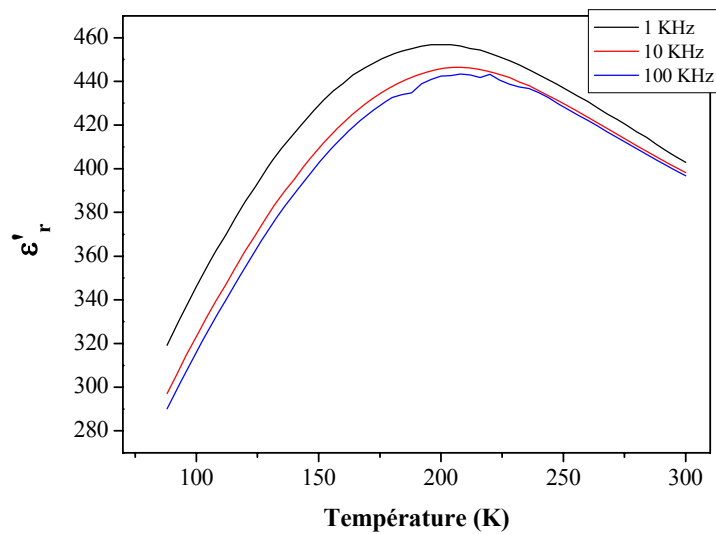


Figure 25 : Evolution thermique des pertes diélectriques à basse température mesurées sur l'oxyde BNLN_{0,6} à plusieurs fréquences.

IV.7 Conclusion

Une nouvelle méthode d'élaboration des composés ferroélectriques a été utilisée pour la synthèse de poudres ferroélectriques présentant une structure bronze de tungstène quadratique « TTB ». Avec la mécanosynthèse, les composés $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ ont été obtenus à température ambiante après 18h de broyage par planétaire. De même une nouvelle solution solide de structure TTB a été élaborée par mécanosynthèse : $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(1+x)}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (avec $0 > x > 1,2$). Les mêmes composés sont obtenus par réaction solide -solide mais à hautes températures ($> 1100^\circ\text{C}$).

L'analyse par diffraction de rayons X réalisée sur tous les oxydes obtenus, montre que la pureté et l'état de cristallinité sont élevés aussi bien pour les composés obtenus par voie solide classique que pour ceux obtenus par mécanosynthèse.

L'analyse microstructurale des précurseurs montre que les phases mécanosynthétisées sont formées de grains submicrométriques et dont la taille augmente légèrement avec les traitements thermiques.

Les caractéristiques diélectriques mesurées sur des céramiques de BKN, BNN et BLN obtenus par mécanosynthèse présentent une diminution de la température de Curie par rapport à celles obtenues par voie solide classique. Cette diminution peut être expliquée par une diminution de la compacité des céramiques obtenues à partir de poudres mécanosynthétisées et dont le frittage a été réalisé à plus basse température.

En revanche, les caractéristiques diélectriques mesurées à haute température sur les céramiques de la solution solide $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(1+x)}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ montrent qu'il n'y a pas de transition de phase ferroélectrique – paraélectrique. Des mesures effectuées à basse température sur quelques compositions ($\text{Ba}_{1,6}\text{Na}_{1,4}\text{Li}_{0,4}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0,4$) et $\text{Ba}_{1,4}\text{Na}_{1,6}\text{Li}_{0,6}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($x = 0,6$)) ont mis en évidence une transition de phase très diffuse avec des température de Curie de -33 et -73°C , respectivement. Ces mesures tendent à montrer une diminution de la température de transition de phase avec l'augmentation du taux de sodium et de lithium dans les oxydes. La grande mobilité des cations Li^+ à l'intérieur des canaux laissés libres dans la structure TTB peut expliquer une dégradation des propriétés diélectriques (liée à une augmentation de la conductivité) et des transitions de phase plus diffuses.

Références

-
- [1] Suryanarayana C. (2001). *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- [2] Liebermann H.H. (1993). editor. : *Process, structures, properties, applications*. New York, NY : Marcel Dekker.
- [3] Anantharaman T.R. & Suryanarayana C. (1987). *Rapidly solidified metals – a technological overview*. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications.
- [4] Koch C.C. In : Cahn R.W. (1991). editor. *Processing of metals and alloys*, 15, of materials science and technology – a comprehensive treatment. Weinheim, Germany : VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 103-245.
- [5] Suryanarayana C. (1995). *Bibliography on mechanical alloying and milling*. Cambridge, UK : Cambridge International Science Publishing.
- [6] Suryanarayana C. (1996). *Metals and Materials*; 2 :195-209.
- [7] Lai MO, Lu L. (1998). *Mecanical alloying*. Boston, MA : Kluwer Academic Publishers,.
- [8] Murty BS, Ranganathan S. (1998). *Internat Materials Review*, 43, 101-41.
- [9] Suryanarayana C. (1999). editor. *Non-equilibrium progress of materials*. Oxford : Pergamon Press.
- [10] Upadhyya K. (1993). editor. *Plasma synthesis and processing of materials*. Warrendale, PA : TMS.
- [11] Bickerdike R. L., Clark D., Easterbrook J. N., Hughes G., Mair W. N., Partridge P. G. & Ranson H. C. (1984). *Internat Journal of Rapid Solidification*, 1, 305-330.
- [12] Benjamin J. (1976). *Sci. Am.*, 234, 40-49.
- [13] Ding J., Miao W., McCormick P. & Street R. (1995). *Applied Physic Letters*, 67, 3804-3806.
- [14] Giri A. (1997). *Adv. Mater.*, 9, 163-166.
- [15] Castro A., Millan P., Pardo L. & Jiménez B. (1999). *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1313-1317.
- [16] Castro A., Millan P., Ricote J. & Pardo L. (2000). *Journal of Matererials Chemistry*, 10, 767-771.
- [17] Brzozowski E., Castro M. (2000). *Journal of Europeen Ceramic Society*, 20, 2347-2351.
- [18] Wan D., Xue J. (2000). *Journal of American Ceramic Society*, 83, 53-59.
- [19] Castro A., Palem D. (2002). *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2774-2780.
- [20] Padro L., Castro A., Millan P., Alemany C., Jiménez R., Jiménez B. (2001). *Acta Materials*, 48, 2421-2428.
- [21] Moure A., Pardo L., Alemany C., Millan P. & Castro A. (2001). Piezoelectrics ceramics based on $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ from mechanochemically activated precursors. *Journal of the European Ceramics Society*, 21, 1399-1402.
- [22] Lim J., Xue J. & Wang J. (2002). *Materials of Chemistry and Physics*, 75, 157-160.

- [23] Zyryanov V.V., Sadykov V.A., Uvarov N.F., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Neophytides S. & Criado J.M. (1994). Mechanochemical synthesis of complex oxides with fluorite and perovskite-related structures and their sintering into nanocomposites with mixed ionic–electronic conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*, 113, 379-383.
- [24] Avvakumov E., Senna M. & Kosova N. (2001). Soft Mechanochemical Synthesis : A Basics for New Chemical Technologies. *Kluwer Academic Publishers, Boston*.
- [25] Van Hal H.A.M., Groen W. A., Maassen S. & Keur W. C. (2001). Mechanochemical synthesis of BaTiO₃, Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ and Ba₂NaNb₅O₁₅ dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1689–1692.
- [26] Boldyrev V. V. (2006). Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, 75, (3), 177-189.
- [27] Khachane M., Moure A., Elaammani M., Zegzouti A., Daoud M. & Castro A. (2006). Mechanochemical synthesis of the ferroelectric materials Ba₂ANb₅O₁₅ (A =K, Na, Li). *Journal of Alloys and Compounds*, 424, 231- 236.
- [28] Wang J., Liu G.q., Du Y. (2003). Mechanochemical synthesis of sodium tungsten bronze nanocrystalline powders. *Materials Letters*, 57, 3648- 3652.
- [29] Hungria T., Hungria A.B. & Castro A. (2004). Mechanochemical synthesis and mechanical activation processes to the preparation of the Sr₂[Sr_{n-1}Ti_nO_{3n+1}] Ruddlesden–Popper family. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 1559-1566.
- [30] Ravez J., Budin J. P. & Hagenmuller P. (1972). Etude Comparative des Propriétés Cristallographiques, Diélectriques et d'optique Non Linéaire des Phases ABCNb₅O₁₅, (A = Ca, Sr, Ba, B = Ca, Sr, Ba, C = Na, K) de Type "Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques". *Journal of Solid State Chemistry*, 5, 239-246.
- [31] Gagou Y., Muller Ch., Frémy M.-A., Mezzane D., Elkaïm E., and Saint-Grégoire P. (2004). Structural study of ferroelectric and paraelectric phases in PbK₂LiNb₅O₁₅. *Physic state solution (b)*, **241**, (11), 2629–2638.

Chapitre V

Couches minces ferroélectriques

V.1 Films minces de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

V.1.1 Introduction

V.1.2 Préparation des cibles de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

V.1.3 Préparation des cibles en vue du dépôt de couches minces

V.1.4 Dépôt des films minces de BNN par pulvérisation cathodique

V.2 Films minces de l'oxyde ferroélectrique $\text{Bi}_{1,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

V.2.1 Introduction

V.2.2 Synthèse de solutions de BLT

V.2.3 Préparation de poudres

V.2.4 Etude des poudres de BLT par microscopie électronique à balayage

V.2.5 Etude par microscopie électronique en transmission

V.2.6 Dépôt des films minces de BLT

V.2.7 Recuit des films après dépôt

V.2.8 Etude morphologique par Microscopie électronique à balayage

V.2.9 Mesure d'épaisseurs par ellipsométrie

V.2.10 Analyse par microscopie AFM

V.2.11 Mesure de cycle d'hystérésis

V.3 Conclusion

V.1 Films minces de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

V.1.1 Introduction

Au cours des dernières années, l'attention s'est portée sur un ensemble de niobates de formule $\text{A}_2\text{BNb}_5\text{O}_{15}$ et de structure « bronze oxygéné de tungstène quadratique » (acronyme TTB en anglais pour « Tetragonal Tungsten Bronze »), dont le plus connu est le $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (communément noté BNN) en raison de ses propriétés ferroélectriques et de ses applications en optique [1- 16]. En effet, le niobate de baryum et de sodium a toujours été reconnu comme le matériau le plus efficace en optique non-linéaire en particulier pour son utilisation comme doubleur de fréquence dans les systèmes laser, particulièrement à une longueur d'onde de $1,06 \mu\text{m}$ dans Nd:YAG [17]. Cependant, l'utilisation de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ reste relativement limitée à cause de la difficulté d'obtention d'un matériau de bonne qualité. Le coefficient d'absorption du BNN à $1,06\mu\text{m}$ a été déterminé par la technique de température différentielle et il est de l'ordre de $0,001 \text{ cm}^{-1}$ [18,19]. Récemment, des études ont porté sur la mise en œuvre de techniques de conversion des longueurs d'onde laser, de génération des rayons ultraviolets, de génération de seconde harmonique, etc.....

Le niobate de baryum et de sodium $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ cristallise dans une structure « bronze de tungstène quadratique » de type Magnéli. A température ambiante, il présente une symétrie orthorhombique et transite vers une phase de symétrie quadratique au-dessus de 260°C [1]. La transition de phase s'effectue par les transformations cristallographiques suivantes : $a_{\text{orth}} \sim b_{\text{orth}} = 2^{1/2} a_{\text{quad}}$. Ce changement de symétrie cristalline s'accompagne d'une transition diélectrique avec pic de permittivité ϵ_r à 270°C [20]. Les ions Ba^{2+} et Na^+ occupent respectivement les sites A_1 dans les tunnels à section pentagonale et A_2 dans ceux à section carrée, les sites c sont vacants dans le cas du BNN.

Scott, Giess et O'Kane [8] ont montré que le composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ appartient à un domaine de solutions solides présentant une structure de type « TTB » dont les compositions limites à 1050°C sont $\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{1,2}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_{2,27}\text{Na}_{0,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. La composition $\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{1,2}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ correspond à un nombre d'atomes de baryum et de sodium par maille supérieur à 6, donc à une occupation partielle.

Le $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ présente une polarisation spontanée (P_s) orientée selon l'axe cristallographique c de l'ordre de $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et une constante diélectrique ϵ_r de 40. Compte tenu de sa polarisation spontanée très élevée et de sa faible constante diélectrique, ce matériau a attiré l'attention pour son utilisation dans les mémoires non volatiles. Cependant, il est aussi

utilisé pour la modulation lumineuse et la génération des secondes harmoniques en optoélectronique, grâce à ses indices de réfraction et d'optique non-linéaire importants, en comparaison avec ceux d'autres matériaux ferroélectriques [21,22]. Peu d'études sur la mise en œuvre de couches minces de BNN sont publiées à ce jour [23,24] et les quelques résultats obtenus montrent que les films minces de BNN présentent de bonnes propriétés ferroélectriques et optiques.

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de BNN par la méthode de pulvérisation cathodique radiofréquence. Les conditions de dépôt que nous avons mises en œuvre sont différentes de celles décrites dans des travaux antérieurs [25-27].

V.1.2 Préparation des cibles de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

V.1.2.1 Élaboration des poudres

Un mélange stœchiométrique des produits de départ BaCO_3 , Na_2CO_3 et Nb_2O_5 est broyé manuellement dans un mortier en agate. Le tout est ensuite mis dans une nacelle d'alumine placée dans un four porté d'abord à 900°C pendant 12 heures, puis à 1200°C pendant 6 heures. Entre chaque traitement thermique un broyage manuel long est effectué dans un mortier d'agate. La quantité de poudre nécessaire à la fabrication de la cible est élaborée par séries d'échantillons de 1,5g ; chaque série est caractérisée par diffraction des rayons X. Les divers échantillons ainsi traités et vérifiés sont finalement mélangés.

V.1.2.2 Caractérisation de la poudre

V.1.2.2.a Analyse cristallographique

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique sur poudre Siemens D5000 (figure 1). La radiation utilisée ($K\alpha_1$ - $K\alpha_2$) est émise par une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés par une différence de potentiel de 45 kV. Les électrons sont émis par un filament de tungstène. Un monochromateur en graphite placé après l'échantillon permet d'éliminer la raie $K\beta$ ainsi que le rayonnement de fluorescence.

L'ensemble est piloté automatiquement par un microordinateur avec lequel on peut effectuer l'enregistrement et le traitement des diagrammes de diffraction à l'aide du logiciel "Diffrac-AT" développé par la société Socabim. L'identification des phases présentes dans les échantillons se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence contenues dans les fichiers JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

L'analyse réalisée sur la poudre obtenue montre qu'une phase pure et bien cristallisée de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ est obtenue après le recuit à 1200°C (figure 2).

V.1.2.2.b Etude structurale

Un affinement des paramètres de maille par la méthode des moindres carrés a été réalisé à l'aide du logiciel « Fullprof » (mode d'ajustement de profil total par contrainte de maille). L'affinement a permis de tester plusieurs groupes d'espace proposés dans la littérature : Pba2 et Cm2m , pour prendre en compte la distorsion orthorhombique et P4bm pour affiner en structure quadratique moyenne. Le groupe d'espace orthorhombique Cm2m a conduit aux meilleurs facteurs d'accord (Tableau 1).

Tableau 1 : Paramètres de maille du BNN affinés à $T=25^\circ\text{C}$ dans le groupe d'espace Cm2m .

| | a (Å) ($\pm 3.10^{-4}$) | b (Å) ($\pm 3.10^{-4}$) | c (Å) ($\pm 5.10^{-5}$) | V (Å ³) ($\pm 3.10^{-2}$) |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| Cm2m | 17,6190 | 17,5890 | 3,9870 | 1235,80 |

Ces paramètres de maille sont proches de ceux proposés dans des travaux antérieurs faisant appel au même groupe Cm2m [28]. Un affinement des coordonnées atomiques de la structure a alors été réalisé. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 2. Plusieurs hypothèses relatives à l'occupation des sites A et B par le baryum et le sodium ont été vérifiées. Celle qui correspondait le plus et donne un facteur de reliabilité le plus faible possible, est celle qui suppose, que les deux sites sont partagés entre les deux atomes. Et selon les facteurs d'agitation thermique obtenus, on peut dire que le site A est plus occupé par le baryum par contre le site B par le sodium.



Figure 1 : Photographie du diffractomètre D5000 de Siemens – Bruker. (Université du Sud Toulon-Var).

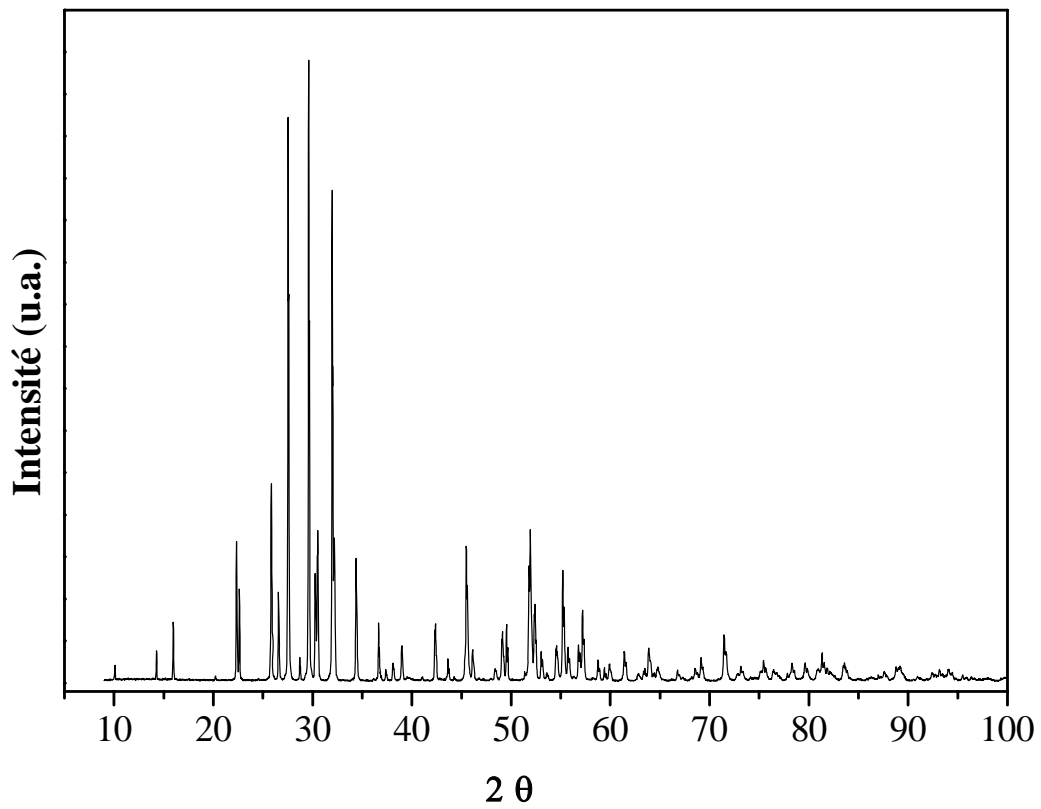


Figure 2 : Diagramme de diffraction de rayons X enregistré à 25°C sur une poudre de BNN recuite à 1200°C.

Tableau 2 : Coordonnées atomiques du composé $Ba_2NaNb_5O_{15}$ affinées dans le groupe d'espace orthorhombique $Cm2m$.

| Atome | x | σ_x | y | σ_y | z | σ_z | B | σ_B | Occupation chimique |
|-------|----------|------------|----------|------------|---|------------|-------|------------|---------------------|
| Na1 | 0,32827 | 40 | 0,00854 | 137 | ½ | 0 | 1,039 | 73 | 0,093 |
| Ba1 | 0,32827 | 40 | 0,00854 | 137 | ½ | 0 | 1,039 | 73 | 0,907 |
| Na2 | 0 | 0 | 0,14905 | 0 | ½ | 0 | 1,039 | 73 | 0,019 |
| Ba2 | -0,00051 | 0 | 0,17224 | 130 | ½ | 0 | 1,039 | 73 | 0,481 |
| Na3 | 0,50769 | 0 | 0,32629 | 137 | ½ | 0 | 1,039 | 73 | 0,05 |
| Ba3 | 0,50769 | 0 | 0,32629 | 137 | ½ | 0 | 1,039 | 73 | 0,45 |
| Na4 | 0,25566 | 299 | 0,24015 | 263 | ½ | 0 | 3,266 | 580 | 0,864 |
| Ba4 | 0,25566 | 299 | 0,24015 | 263 | ½ | 0 | 3,266 | 580 | 0,136 |
| Nb1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,735 | 0 | 0,5 |
| Nb2 | 0 | 0 | 0,49622 | 156 | 0 | 0 | 0,735 | 0 | 0,5 |
| Nb3 | 0,18385 | 90 | 0,10572 | 144 | 0 | 0 | 0,735 | 0 | 1 |
| Nb4 | 0,31918 | 89 | 0,38999 | 146 | 0 | 0 | 0,735 | 0 | 1 |
| Nb5 | 0,39309 | 99 | 0,18098 | 146 | 0 | 0 | 0,735 | 0 | 1 |
| Nb6 | 0,10982 | 104 | 0,31774 | 147 | 0 | 0 | 0,735 | 0 | 1 |
| O1 | 0 | 0 | -0,02168 | 366 | ½ | 0 | 2,243 | 0 | 0,5 |
| O2 | 0,5 | 0 | -0,01257 | 569 | ½ | 0 | 2,243 | 0 | 0,5 |
| O3 | 0,19242 | 457 | 0,10013 | 403 | ½ | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O4 | 0,31899 | 465 | 0,38081 | 399 | ½ | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O5 | 0,38386 | 491 | 0,19766 | 422 | ½ | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O6 | 0,10784 | 481 | 0,32543 | 428 | ½ | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O7 | 0,06903 | 493 | 0,07378 | 492 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O8 | 0,15027 | 551 | 0,2178 | 481 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O9 | 0,21758 | 327 | 0,00867 | 453 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O10 | 0,27473 | 364 | 0,14911 | 390 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O11 | 0,42175 | 544 | 0,07507 | 561 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O12 | ½ | 0 | 0,22392 | 690 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 0,5 |
| O13 | 0 | 0 | 0,28534 | 771 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 0,5 |
| O14 | 0,08382 | 601 | 0,4196 | 525 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O15 | 0,20711 | 393 | 0,35876 | 464 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O16 | 0,35451 | 576 | 0,29478 | 486 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |
| O17 | 0,43464 | 495 | 0,41703 | 451 | 0 | 0 | 2,243 | 0 | 1 |

V.1.2.2.c Caractérisation diélectrique

Une pastille a été préparée à partir d'une poudre de BNN pure et bien cristallisée, placée sous une pression uni-axiale de 0,5 Torr/cm². Cette pastille a ensuite été frittée à 1200°C pendant 4 heures sous air. La céramique ainsi obtenue présente un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 1 mm. Les deux faces circulaires de la pastille sont enfin couvertes d'une couche de laque d'argent servant d'électrodes.

Les mesures sont réalisées sur un pont capacitif à plusieurs fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 800 kHz et 1 MHz) et sur un domaine de température allant de la température

ambiante à 700°C. La figure 3 présente la variation en fonction de la température de la permittivité diélectrique réelle ϵ_r' . Les résultats montrent l'existence d'une transition de phase ferroélectrique- paraélectrique à une température de Curie de l'ordre de 595°C. Cette température est sensiblement plus élevée que celle rapportée dans des travaux antérieurs, *i.e.* 580°C [28] ou 585°C [20]. Aux faibles fréquences, le BNN présente une anomalie diélectrique à une température de l'ordre de 291°C, qui peut être attribuée à une transition ferroélectrique-ferroélectrique s'accompagnant d'un changement de symétrie cristalline orthorhombique \rightarrow quadratique. Ce phénomène a déjà été constaté lors de travaux antérieurs [20]. Cette transition ferroélectrique- ferroélectrique est caractérisée par un maximum de la permittivité relative imaginaire en fonction de la température.

Le composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ présente un comportement classique (c'est-à-dire non relaxeur) dans la mesure où la température de Curie ne varie pas avec la fréquence (idem pour le minimum de ϵ_r'' qui ne varie pas).

V.1.3 Préparation des cibles en vue du dépôt de couches minces

Les poudres étudiées précédemment sont mélangées et broyées, puis mises sous forme de grandes pastilles de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Ces pastilles sont alors frittées à 1200°C pendant 4 heures.

Remarques : lors de la préparation des pastilles, l'ajout d'un agent liant est nécessaire afin de faciliter l'assemblage des grains : il s'agit du « polyéthylène glycol PEG ».

V.1.4 Dépôt des films minces de BNN par pulvérisation cathodique

Les films minces de BNN sont déposés par pulvérisation cathodique sur différents types de substrat : substrat de silicium platiné et silicium recouvert d'une couche supérieure d'oxyde d'iridium IrO_2 (Pt/ IrO_2 /Ir/TiAlN/ SiO_2 /Si ou IrO_2 /Ir/TiAlN/ SiO_2 /Si). Le dépôt des couches minces a été réalisé selon deux modes opératoires présentés dans le tableau 3. Certains dépôts sont réalisés à température ambiante et d'autres à haute température. Deux temps de dépôts ont été testés.

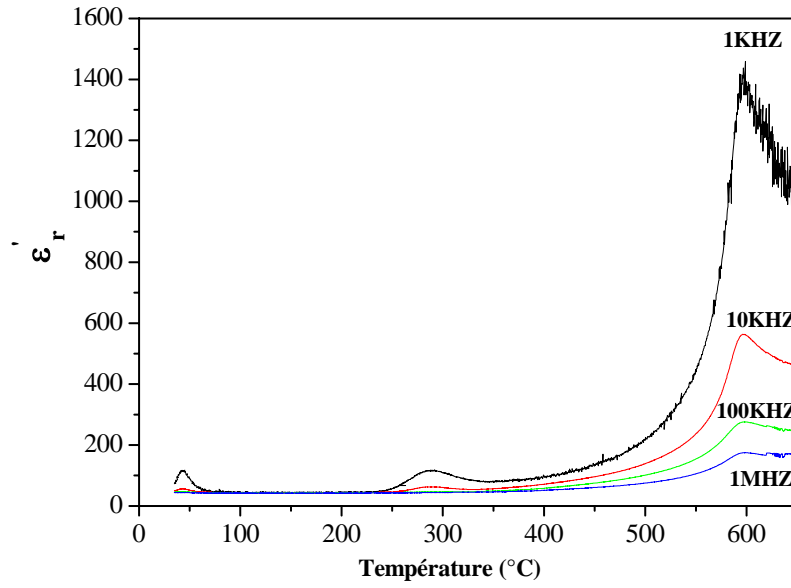


Figure 3-a : Variation de la permittivité (partie réelle) ϵ'_r d'une céramique de BNN frittée à 1200°C.

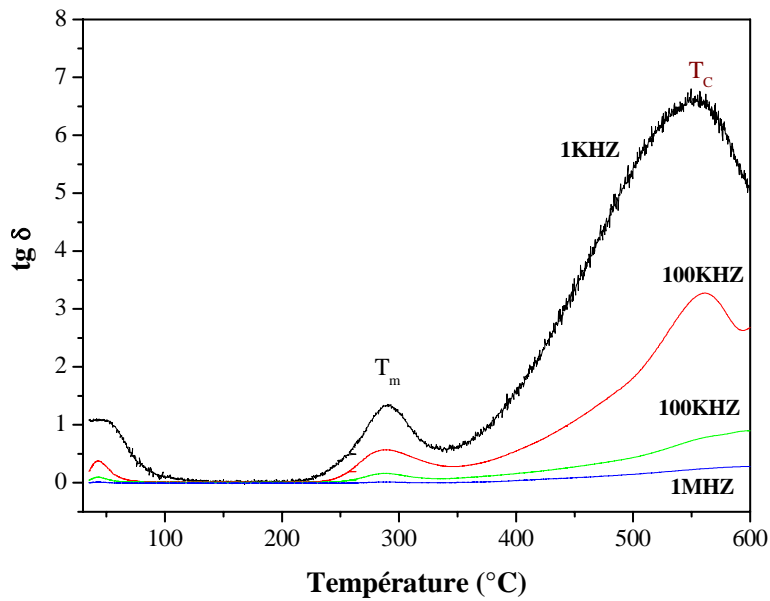


Figure 3-b : Variation en fonction de la température des pertes diélectriques ϵ''_r d'une céramique de BNN frittée à 1200°C.

Tableau 3 : Conditions de dépôt des films minces de BNN déposés par pulvérisation cathodique.

| | Conditions A | Conditions B |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Gaz | Ar : O ₂ (90:10) | Ar : O ₂ (90:10) |
| Pression du vide | 2 10 ⁻⁶ mbar | 1.5 10 ⁻⁶ mbar |
| Pression totale | 2.10 ⁻² mbar | 2.10 ⁻² mbar |
| Nature du substrat | Pt/Si | Pt/Si ou IrO ₂ /Si |
| Température | 28°C | 200°C |
| Temps de dépôt | 4 heures | 6 heures |
| Puissance | 300 W | 300 W |
| Distance cible- substrat | 7 cm | 7 cm |

Pour tous les films déposés, l'analyse par diffraction des rayons X a montré leur caractère amorphe, les seules raies de diffraction détectées étant celles correspondant aux phases cristallisées présentes dans l'empilement du substrat (Pt, IrO₂, Ir...). Des recuits ont donc été nécessaires.

V.1.4.1 Recuit et caractérisation microstructurale des films

V.1.4.1.a Films déposés à température ambiante

Les recuits des films de BNN ont été réalisés dans un four à moufles programmable. La vitesse de montée en température a été fixée à 5°C/mn. Les premiers essais de recuit ont été réalisés en fixant le temps à une heure, et en faisant varier la température de 500°C à 900°C. Après chaque traitement thermique, une analyse par diffraction des rayons X est réalisée avec les conditions d'acquisition présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : conditions d'acquisition des diagrammes de diffraction de rayons X pour les films déposés.

| Paramètres | Conditions |
|--------------------|---------------------|
| Type d'acquisition | $\theta - 2\theta$ |
| 2 θ initial | 20° |
| 2 θ final | 60° |
| Pas de comptage | 0,02° en 2 θ |
| Temps de comptage | 38 s |
| Temps total | 21 heures |

Les résultats obtenus montrent que l'effet du recuit n'apparaît qu'à une température de 700°C, mais les pics de BNN sont masqués par les pics des phases constituant le substrat (Pt, Ir, IrO₂ ...) (figure 4).

Afin d'améliorer la qualité de l'analyse par diffraction X, les conditions expérimentales ont été changées et les diagrammes de diffraction ont été enregistrés en incidence rasante (tableau 5).

Tableau 5 : Conditions d'acquisition des diagrammes de diffraction sous incidence rasante.

| Paramètres | Conditions |
|--------------------|--|
| Type d'acquisition | incidence rasante ($\alpha - 2\theta$) |
| 2θ initial | 20° |
| 2θ final | 60° |
| Pas de comptage | $0,03^\circ$ en 2θ |
| Temps de comptage | 36 s |
| α initial | 2° |
| Temps total | 15 heures |

Ces conditions ont été appliquées en premier lieu à l'échantillon recuit à 700°C pendant une heure : quelques raies de Bragg du composé BNN sont alors observées (figure 5).

Compte tenu de la faible quantité de matière cristallisée, il est apparu nécessaire d'augmenter le temps de recuit (jusqu'à 36 heures de recuit) tout en maintenant la température fixée à 700°C . Une analyse par diffraction des rayons X est réalisée après chaque traitement thermique sur un diffractomètre INEL travaillant en incidence rasante. Les résultats montrent que le composé BNN présente une phase de type bronze de tungstène quadratique après un traitement de 7 heures à 700°C (figure 6).

On constate une évolution sensible des diagrammes de diffraction pour des temps de recuit plus long (allant jusqu'à 15 heures), mais au-delà aucune amélioration n'est observée.

Tous les exemples présentés jusqu'à maintenant correspondaient à des échantillons déposés dans les conditions A. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus pour un film déposé selon les conditions B sur deux types de substrats (Pt/Si et IrO_2/Si).

V.1.4..1.2 Films déposés à 200°C

Les films déposés selon le protocole B ont été eux aussi recuits entre 400 et 600°C , pendant une heure. La figure 7 présente l'évolution de la cristallinité d'un film avec la température de recuit. Il s'agit d'un échantillon de BNN déposé sur un substrat de silicium avec couche d' IrO_2 en surface. Le film, comme tous les autres échantillons, a été recuit dans

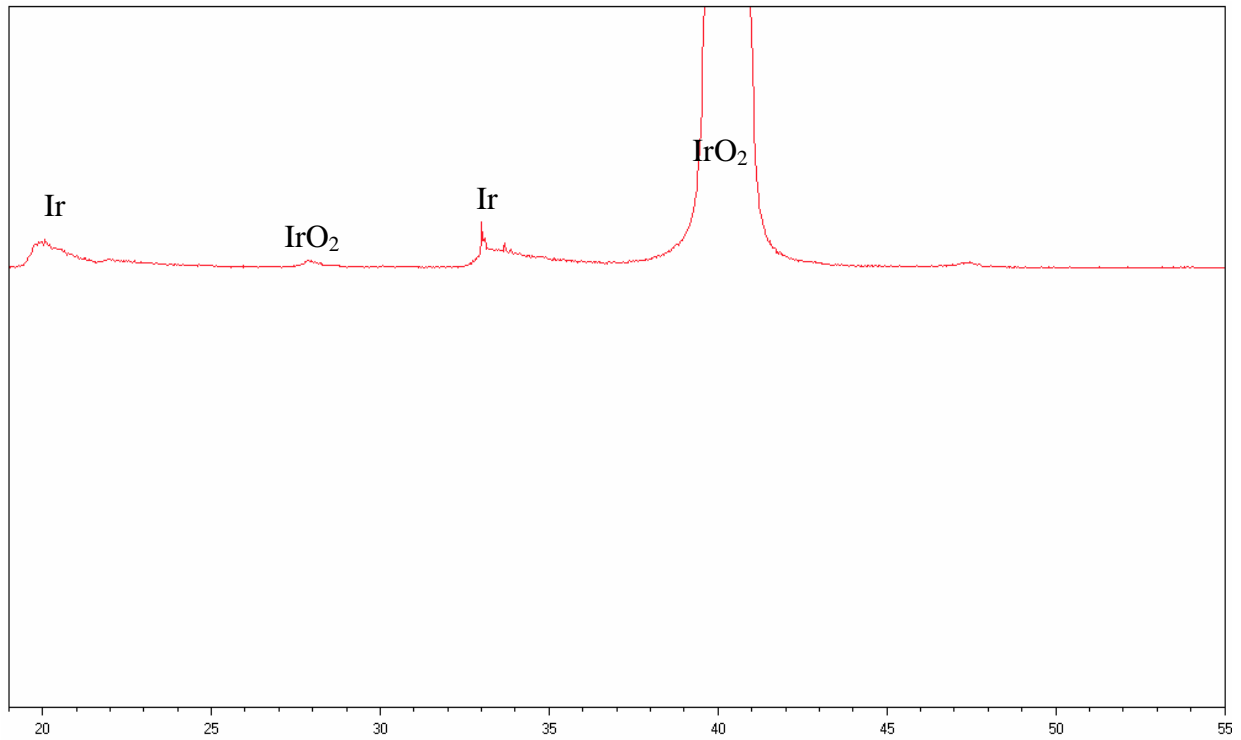


Figure 4 : Diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur un film de BNN recuit à 700°C pendant une heure.

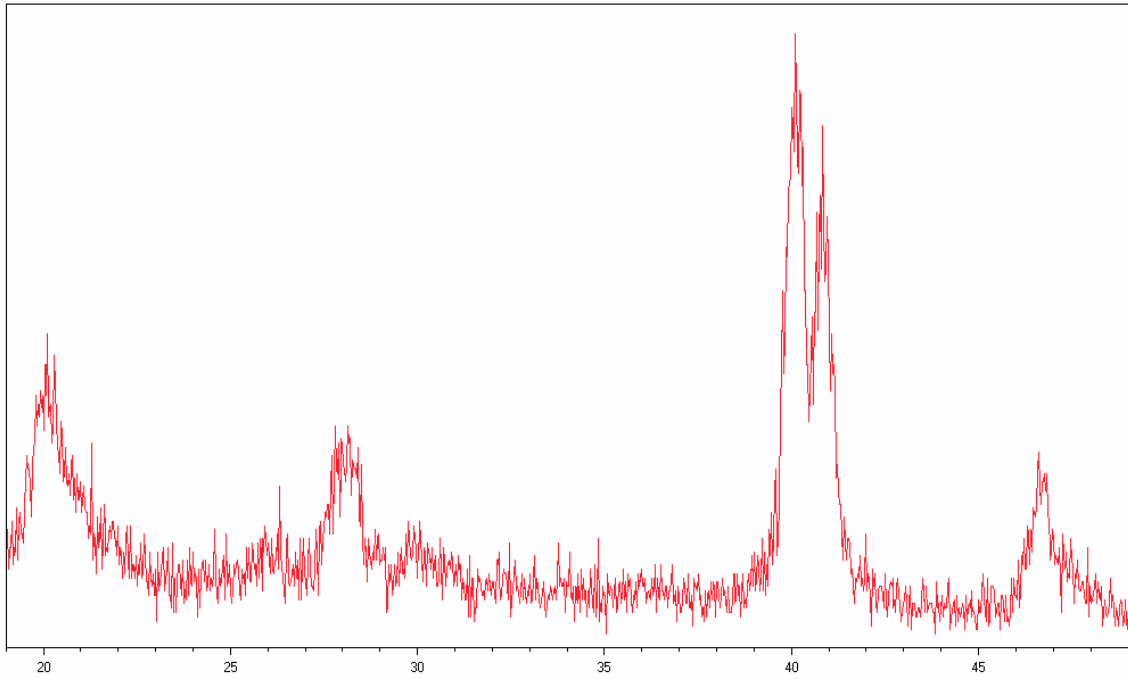


Figure 5 : Diagramme de diffraction de rayons X enregistré sous incidence rasante sur un film de BNN recuit à 700°C pendant 1 heure.

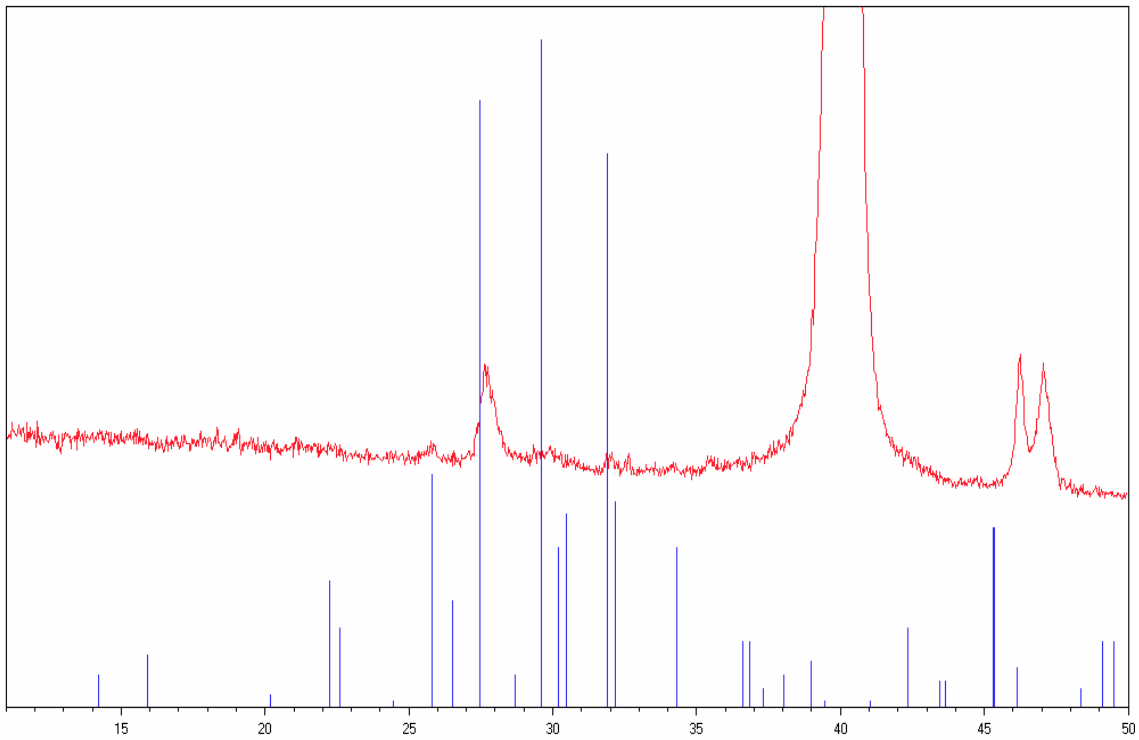


Figure 6 : Diagramme de diffraction de rayons X enregistré sous incidence rasante sur un film de BNN recuit à 700°C pendant 7 heures.

un four à moufles et sous air. On remarque que l'évolution avec la température est minime ; de même il est difficile de distinguer les raies de Bragg du BNN de celles du substrat. La couleur du film n'a pas changé avec la température.

Les films déposés sur platine ne sont pas de bonne qualité dans ce cas : lors des dépôts en température, les films se décollent du substrat avec la couche du platine. Pour étudier plus en détail cette délamination visible à l'œil nu, les films ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage « MEB ».

V.1.4.2 Microscopie électronique à balayage « MEB » :

Au cours des traitements thermiques des films successifs, une analyse par MEB (PHILIPS XL30) a été réalisée afin de suivre la modification de l'état de surface des films, déposés dans les conditions A et B.

V.1.4.2.1 Conditions A

La figure 8 présente des micrographies d'un échantillon de BNN après dépôt et après des recuits successifs. On constate que l'état de surface du film varie avec la température. Les observations faites sur les films non-recuits sont difficiles à interpréter : l'analyse élémentaire générale montre toutefois l'existence des éléments du BNN (figure 9). La figure 9 montre par ailleurs l'existence de fortes variations du taux de niobium sur la surface analysée : ceci indique une répartition très hétérogène des éléments avant tout traitement thermique. Après traitement thermique, de petits grains commencent à apparaître, signe caractéristique d'un début de cristallisation de la couche : l'analyse élémentaire montre que la répartition est uniforme et correspond à celle d'une phase BNN (figure 10).

La figure 11 présente une comparaison des spectres EDS enregistrés sur les films dont les micrographies sont présentées sur les figures 8-a et 8-b. On constate en particulier la grande différence de pourcentage de niobium dans les deux films.

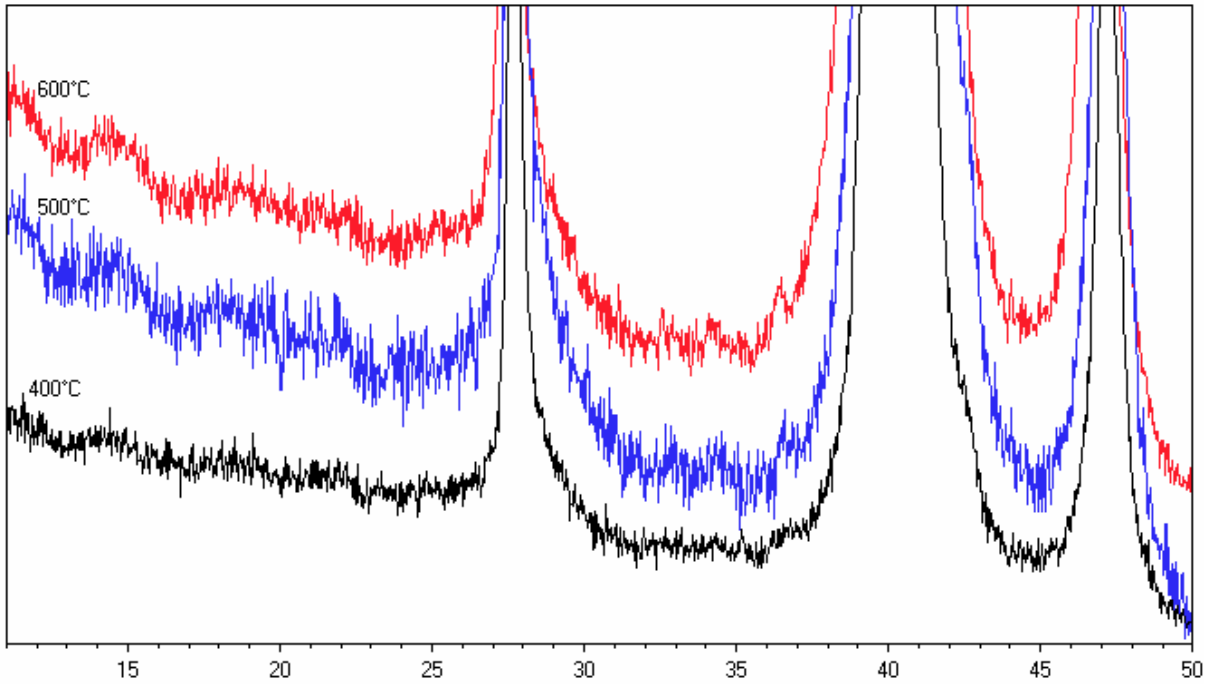


Figure 7 : Diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés sur un film de BNN recuit à 400°C, 500°C puis 600°C pendant 1 heure (acquisition sous incidence rasante sur un diffractomètre INEL).

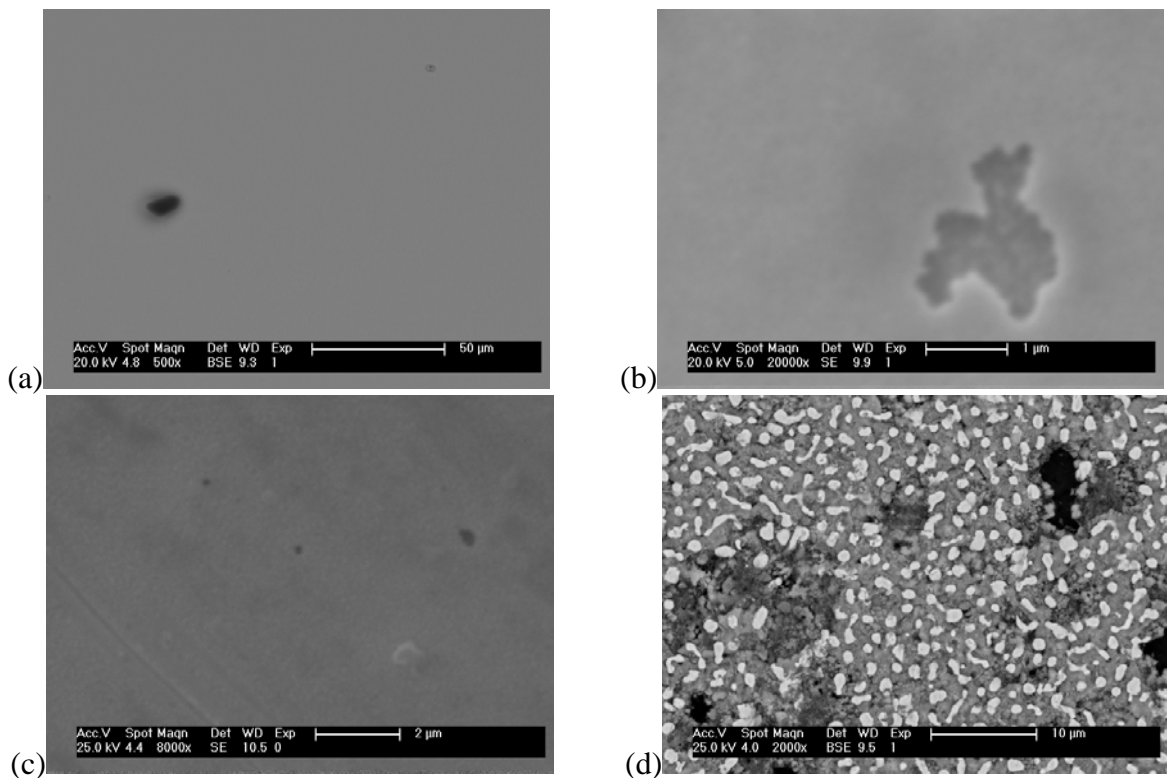


Figure 8 : Micrographies MEB d'un film de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ déposé sur Pt (a) avant recuit et après recuit à (b) 700°C pendant 7h, (c) à 700°C pendant 14h et (d) à 900°C pendant 10h.

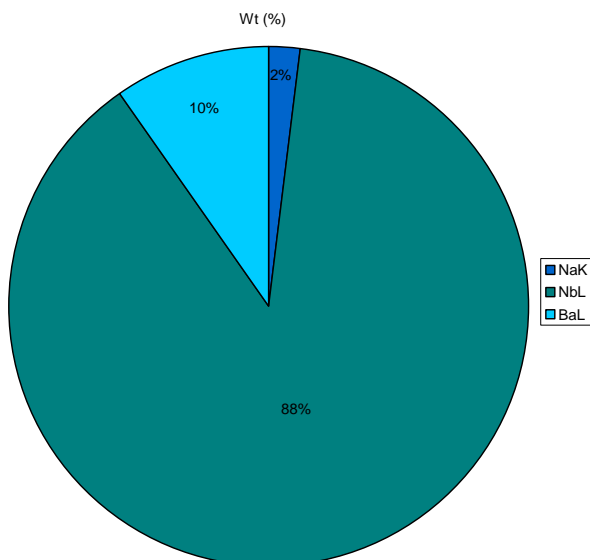


Figure 9 : Pourcentage des éléments du film de banana correspondant à la micrographie 8-a.

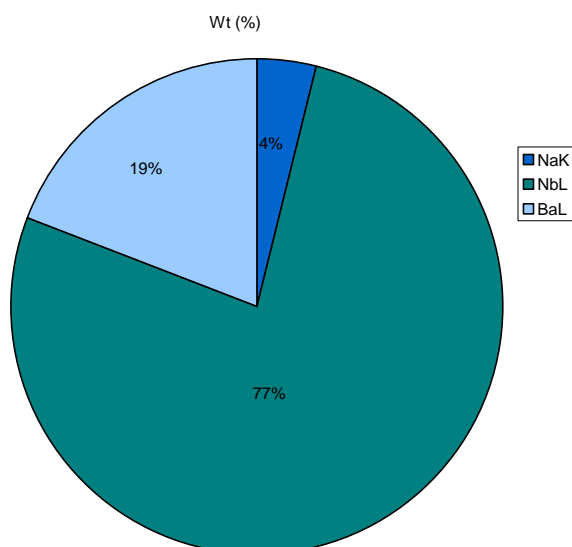


Figure 10 : Pourcentage des éléments du film de banana correspondant à la micrographie 8-b.

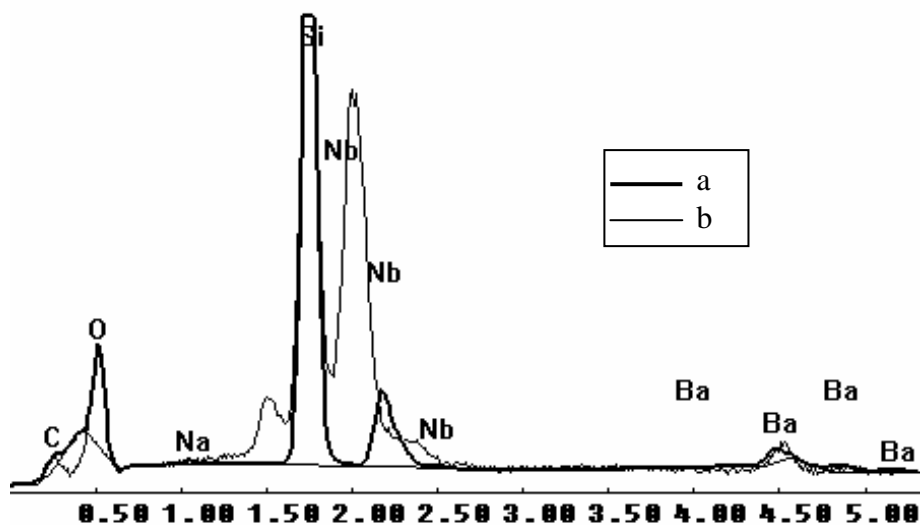


Figure 11 : Spectres d'émission de rayons X permettant une comparaison des compositions chimiques des films dont les micrographies sont présentées sur les figures 8-a et 8-b.

La figure 8-d présente la micrographie d'un film du BNN déposé sur platine dans les conditions A puis recuit à 900°C pendant 10 heures. La morphologie du film après recuit a notablement changé puisqu'il est devenu mat et de couleur grise. La micrographie montre également l'existence de différentes zones de brillance différentes.

Une analyse chimique générale montre l'existence des éléments constitutifs du film déposé sur le substrat, mais avec une répartition hétérogène. Le tableau 6 présente la composition chimique obtenue pour différents points de la micrographie présentée sur la figure 12.

Tableau 6 : Récapitulatif des analyses chimiques réalisées en différents points de la micrographie présentée sur la figure 12.

| | Ba (%) | Na (%) | Nb (%) |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| Générale | 16 | 10,6 | 73,4 |
| a | 15 | 11 | 74 |
| b | 6,5 | 2 | 91,5 |
| c | 29,3 | 18,99 | 51,7 |
| d | 23,7 | 9 | 67,3 |
| e | 17,3 | 18 | 64,7 |
| f | 6 | 6 | 88 |
| Poudre BNN | 18 | 15 | 67 |

Les deux points a et b représentent le même type de zone (« zone blanche »), mais leurs compositions sont totalement différentes. La composition chimique relevée au point (a) est proche de celle de la poudre de départ : c'est aussi le cas de l'analyse globale, si ce n'est que le sodium est légèrement déficitaire et le niobium en excès. En revanche, au point (b), le niobium serait d'avantage en excès. En ce qui concerne les points c, d et e, ils représentent la même zone en contraste chimique : leurs compositions chimiques sont proches mais différent nettement de la composition stoechiométrique. On peut envisager plusieurs possibilités : soit il y a manque du sodium et excès du baryum, avec un taux normal du niobium (d), soit manque du niobium pour avantager baryum et sodium (c), ou encore un peu plus de sodium au dépend du niobium (e). La dernière zone analysée est le point f : l'analyse montre l'absence quasi-totale de baryum et sodium (très faible quantité) et la présence quasi-exclusive de niobium.

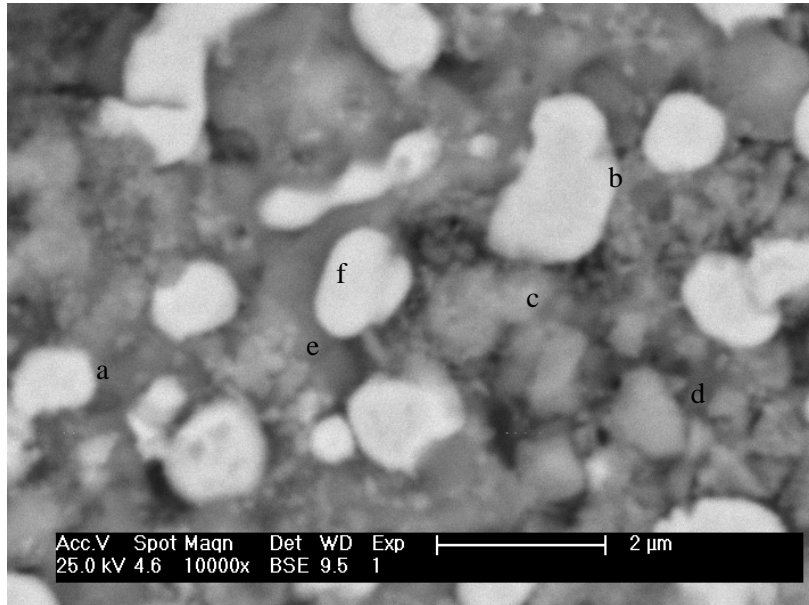


Figure 12 : Micrographie MEB prise au centre du film de BNN après recuit à 900°C pendant 10h.

En conclusion, le film s'est décomposé : la répartition des éléments chimiques est très différente d'un point à un autre, ce qui signifie que le film est très hétérogène. En d'autres termes une température de recuit de 900°C n'est pas adaptée au recuit des films minces de BNN déposés par pulvérisation cathodique.

V.1.4.2.b Conditions B

Deux essais de dépôts dans les conditions B ont été réalisés (*cf.* Tableau 3). Ces deux essais correspondent aux films no.1 et no. 2 dont les caractérisations sont présentées ci-après. Il faut préciser que le film no. 1 a été dégradé lors du dépôt, mais les recuits et les caractérisations ont tout de même été effectuées.

La figure 13 présente les micrographies des deux films avant et après recuit. Cette analyse confirme la dégradation du premier film lors du dépôt (figure 13-a), les défauts étant nettement visibles. Cette dégradation pourrait être due à un manque d'adhésion du film sur le substrat du fait de la présence de la couche du platine. La dégradation persiste même après recuit à haute température (figure 13-c).

L'analyse EDS présentée sur la figure 14 montre que les zones non dégradées présentent la composition chimique attendue ; le film est en outre relativement bien cristallisé avec la présence nette de grains. En revanche, la figure 15 représente la micrographie d'une zone dégradée, avec des analyses élémentaires en différents points. On observe que la composition chimique varie beaucoup d'un point à l'autre. L'analyse au point C représente la partie claire de l'intérieur du défaut correspondant au substrat (aucune trace d'éléments du film n'est détectée). Le point E représente la partie sombre de l'intérieur du film : l'analyse des éléments chimiques révèle que, en ce point, il y a bien un dépôt de BNN, avec une bonne proportion de ses éléments constitutifs. L'analyse du point D indique la présence de tous les éléments du substrat à l'exception du platine et l'absence de tout constituant du BNN : il s'agit d'une zone où le film s'est totalement décollé du substrat avec la couche de platine. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la couche de platine, sous l'effet de l'élévation de température n'adhère plus au substrat du fait probablement de coefficients de dilatation différents. C'est la raison pour laquelle, lors de la mise en œuvre de ce type de substrat, des dépôts de couches de TiAlN sont préalablement effectués afin d'assurer l'adhésion du platine.

∅ Films déposés sur Platine :

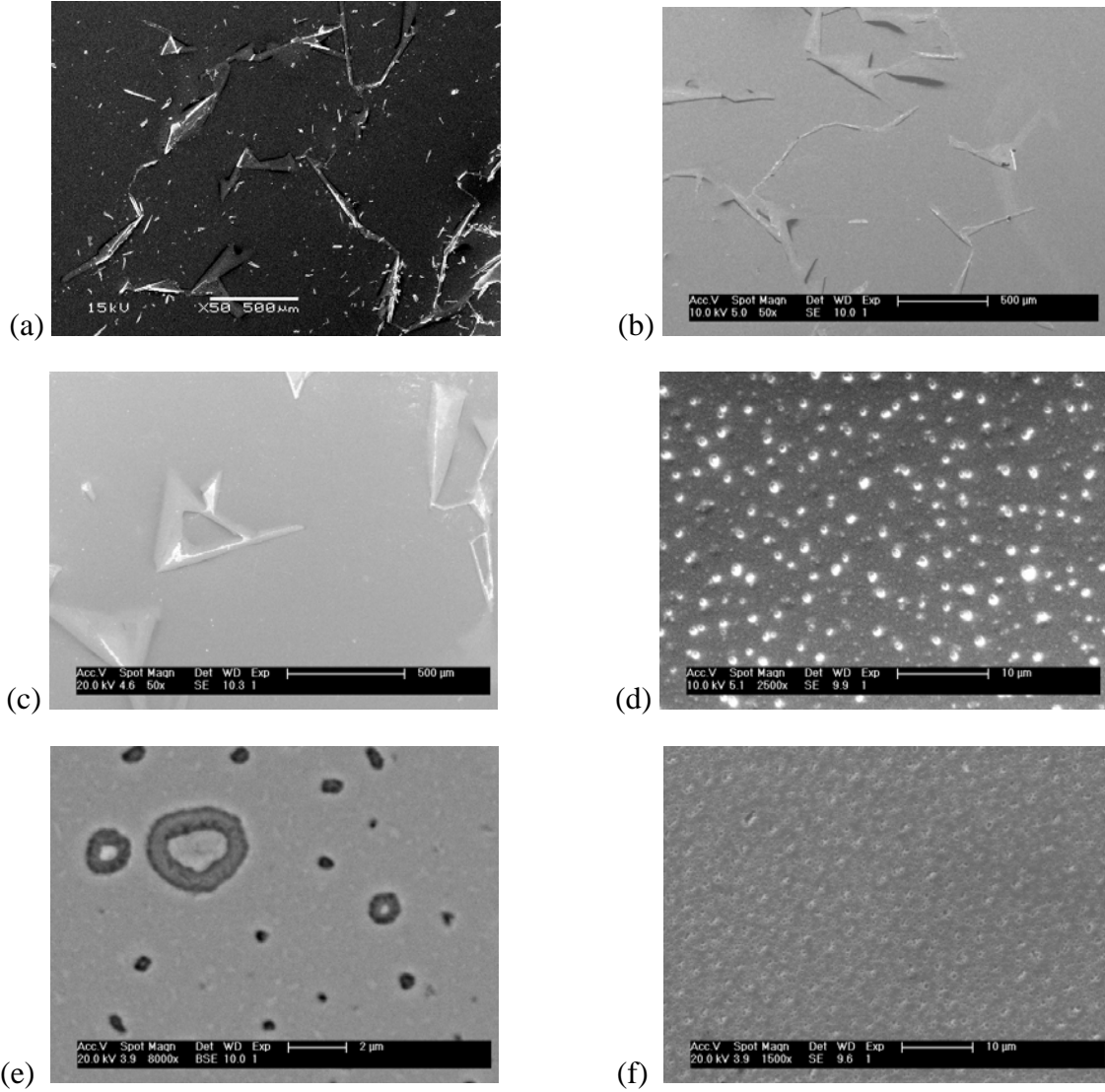


Figure 13 : Micrographies MEB des films de Ba₂NaNb₅O₁₅ déposés sur silicium platiné dans les conditions B : (a) film no. 1 après dépôt, (b) film no. 1 après recuit à 400°C pendant 1h, (c) film no. 1 après recuit à 600°C pendant 1h, (d) et (e) film no. 2 après dépôt, et (f) film no. 2 après recuit à 600°C pendant 1h.

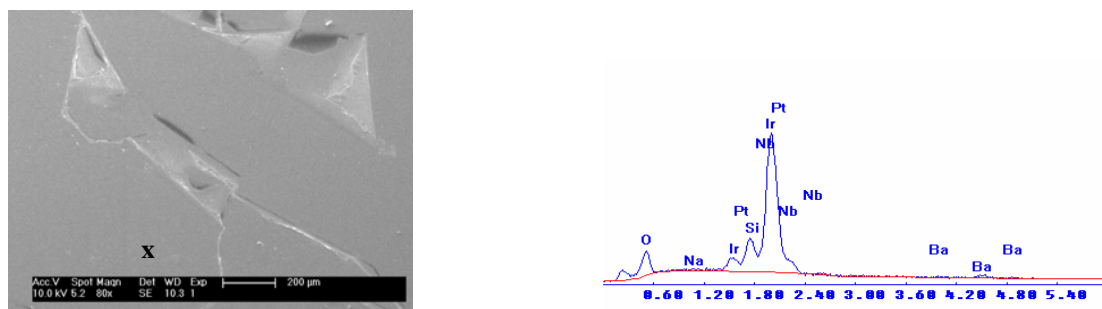


Figure 14 : Micrographie MEB du film no. 1 après un recuit à 400°C avec une analyse élémentaire à l'emplacement de la croix.

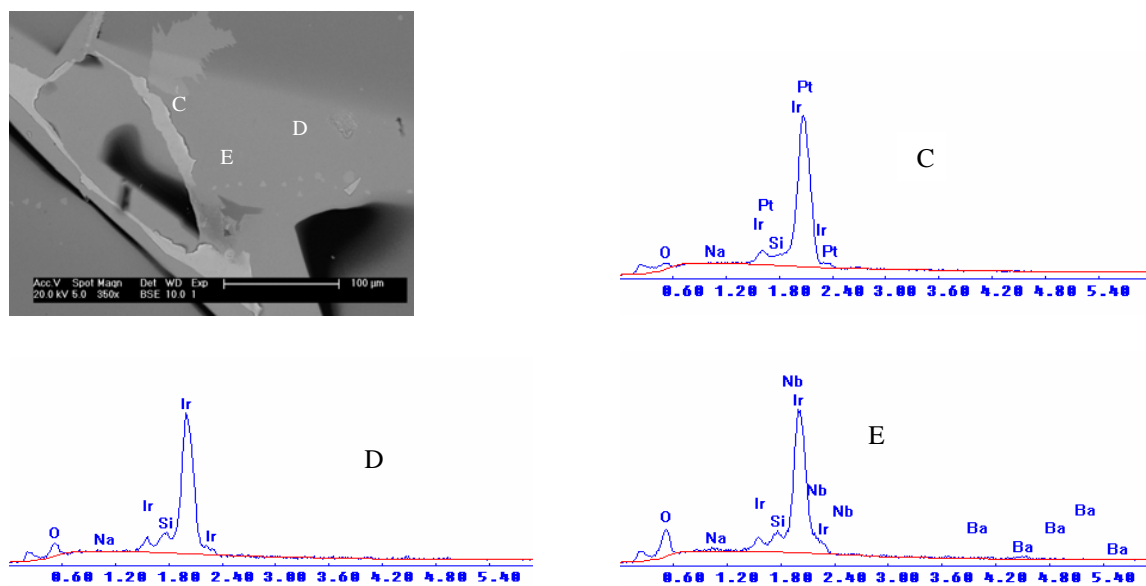


Figure 15 : Micrographie MEB du film no. 1 après un recuit à 400°C avec une analyse élémentaire sur les points C, D, E.

∂ Films déposés sur IrO₂ :

Deux essais de dépôt sur IrO₂ ont également été réalisés (films no. 1 et no. 2) en utilisant les conditions rassemblées dans le Tableau 3.

La figure 16 présente les micrographies MEB des films déposés sur IrO₂. La figure 16-a atteste la très bonne qualité du premier film de Ba₂NaNb₅O₁₅, le film étant continu et sans défaut apparent. L'analyse élémentaire réalisée sur l'ensemble du film (figure 17-a) montre que tous les éléments du composé sont présents, mais le film est très mince. Après un recuit à 400°C, l'état de surface du film n'a pas changé et aucune dégradation apparente n'est observée (figure 16-b). Après un recuit à 600°C, le film présente de petits grains qui indiquent un début de cristallisation de la couche (figure 16-c). En outre, aucun défaut de surface n'apparaît. L'analyse EDS montre encore que le film est très mince (figure 17-b). La figure 16-d présente la micrographie MEB du deuxième film après un recuit à 600°C : elle montre que la qualité de ce film n'a pas varié et que le film est également très mince.

En conclusion, cette étude montre que la qualité des films déposés sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de dioxyde d'iridium IrO₂ est excellente : l'adhésion des films de BNN est donc considérablement améliorée, mais l'épaisseur obtenue reste très faible. Une étude par ellipsométrie a été réalisée afin de mieux apprécier l'épaisseur de ces films.

V.1.4.3 Mesure d'épaisseurs par ellipsométrie

Des mesures d'épaisseur par la technique d'ellipsométrie ont été réalisées sur les films déposés par pulvérisation cathodique. Les films choisis sont ceux déposés dans les conditions A et B avant et après recuit. Nous avons choisi un film déposé sur platine et un autre sur IrO₂.

Pour le film de BNN déposé sur IrO₂ à température ambiante et sans traitement thermique post-dépôt, la mesure d'ellipsométrie donne une épaisseur de 700 Å en moyenne, alors que la mesure réalisée sur une autre partie du même échantillon après recuit montre que l'épaisseur est de l'ordre de 600 Å et elle est homogène sur toute la partie centrale. Ces valeurs sont celles prises au centre des échantillons. En revanche, les mesures sur les bords du film donnent des valeurs de l'ordre de 400 Å ce qui veut dire que l'épaisseur du film décroît du centre vers les bords du film.

En ce qui concerne les films déposés sur platine à température ambiante et non traité thermiquement, la mesure sur une partie a donné une épaisseur de 700 Å en moyenne et, vers les bords du film, une valeur moyenne de 500 Å. Les épaisseurs au niveau de la zone centrale

sont homogènes. La caractérisation d'une partie obtenue après recuit donne des épaisseurs de 600 Å. Ces résultats montrent que les films sont de faible épaisseur, ce qui confirme les analyses EDS couplées aux observations MEB. On notera cependant que les dépôts sont homogènes soit sur le platine soit sur IrO₂, dans la mesure où les conditions sont restées identiques dans les deux cas. La faible diminution d'épaisseur au niveau des limites du film est normale.

Les mesures d'épaisseurs réalisées sur un film déposé sur IrO₂ à haute température donnent une épaisseur de l'ordre de 1000. Ceci montre qu'avec une augmentation de la température et du temps de dépôt, l'épaisseur des films augmente.

Remarque : lors des mesures, les valeurs des indices de réfraction du substrat et du Ba₂NaNb₅O₁₅ introduites dans l'appareil sont respectivement 1,965 et 2,3.

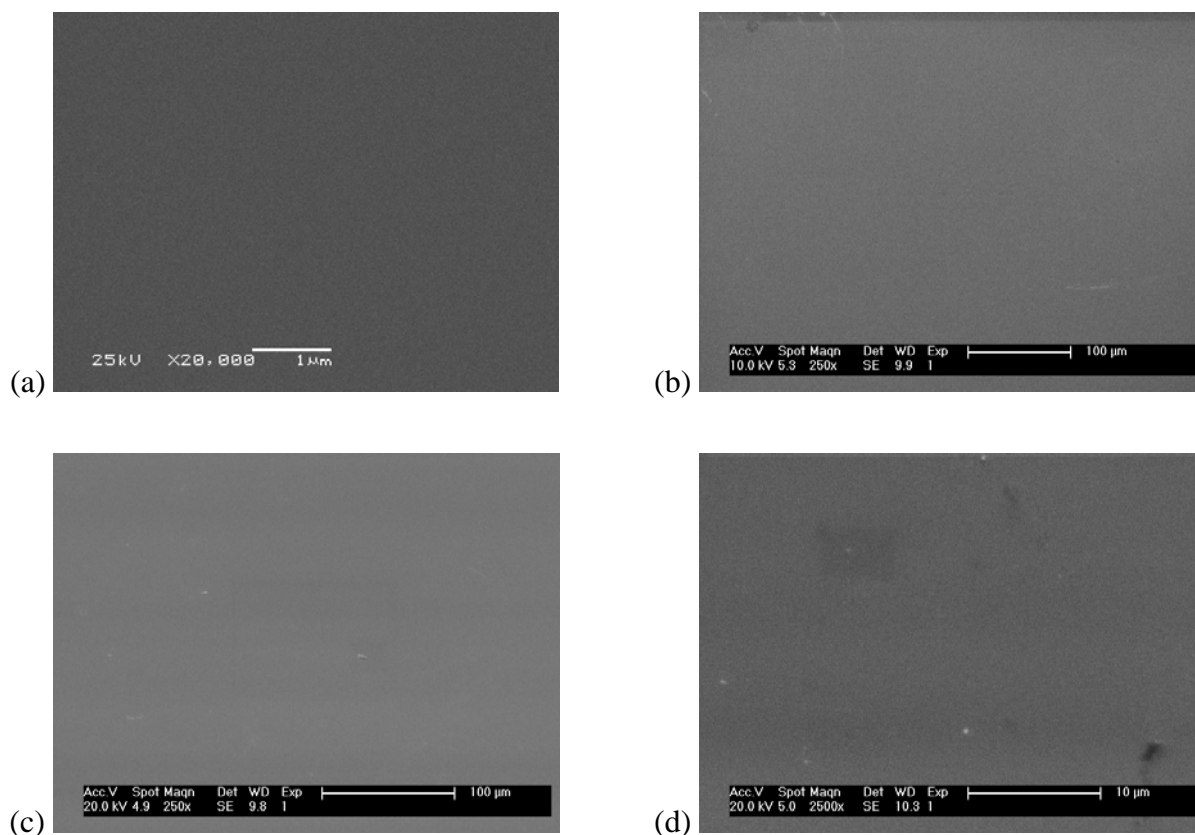


Figure 16 : Micrographies MEB des films de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ déposés sur IrO_2 dans les conditions B : (a) film no. 1 après dépôt, (b) film no. 1 après un recuit à 400°C pendant 1h, (c) film no. 1 après un recuit à 600°C et (d) film no. 2 après un recuit à 600°C pendant 1h.

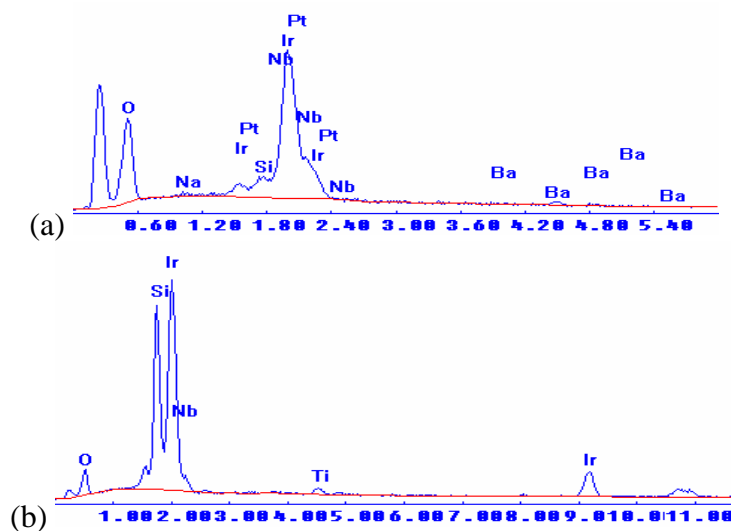


Figure 17 : Analyses élémentaires EDS des films de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ déposés sur IrO_2 dans les conditions B : film no. 1 recuit à (a) 400°C et (b) 600°C .

V.2 Films minces de l'oxyde ferroélectrique $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

V.2.1 Introduction

Les films minces ferroélectriques présentant une structure en feuillets à base de bismuth (BLFs pour "Bi-layered Films") ont été largement étudiés en vue de leur utilisation dans les mémoires ferroélectriques non-volatiles « FeRAMs » (Ferroelectric Random Access Memories). En effet, cette famille de composés présente des propriétés électriques intrinsèques supérieures avec en particulier une meilleure résistance à la fatigue (perte de polarisation suite à un grand nombre de cycles de renversement) même lorsque des électrodes métalliques comme le platine sont utilisées [29,30]. Dans cette famille, plusieurs composés sont reconnus pour leurs propriétés ferroélectriques remarquables en remplacement du titanate de zirconium et de plomb (PZT) dont la toxicité semble être un frein à son utilisation massive dans les dispositifs [31]. Parmi les BLFs, les composés $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) et $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) ont attiré une grande attention. Les films de SBT ont cependant deux inconvénients sérieux : une température de synthèse élevée ($> 700^\circ\text{C}$) et une faible polarisation rémanente ($\sim 4\text{-}16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) qui limite la densité d'intégration des mémoires FRAM [32-34]. En revanche, dans le cas des films minces monocristallins de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO), une polarisation spontanée de l'ordre de $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a été obtenue [35]. Plusieurs techniques ont été employées pour favoriser une polarisation spontanée orientée selon l'axe cristallographique a [36, 37].

Récemment, il a été montré que la substitution partielle du bismuth par le lanthane dans le composé $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ conduit à un matériau ferroélectrique présentant une plus faible température de synthèse, une polarisation rémanente élevée et une résistance à la fatigue supérieure, l'ensemble de ces caractéristiques le rendant compatible avec les technologies de fabrication de circuits intégrés [38,39]. Les composés BTO et BLT sont étudiés depuis les années 60 pour leur utilisation dans les mémoires ferroélectriques, les mémoires optiques et les dispositifs optoélectroniques. Plusieurs équipes de recherche se sont également intéressées à l'étude de leur microstructure et de leurs propriétés ferroélectriques [40-42].

Le composé $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ « BLT » est un matériau ferroélectrique appartenant à la famille des phases d'Aurivillius de formule générale $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ présentant une grande anisotropie cristalline qui conduit très souvent à une anisotropie des propriétés électriques [43-45]. Leur structure cristalline peut être décrite comme un empilement selon l'axe cristallographique c de couches successives de structure de type perovskite de formule « $\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$ » et d'épaisseur m, intercalées entre deux feuillets d'oxyde de bismuth (Bi_2O_2)²⁺

[46]. Dans ces composés, l'élément A est mono-, di- ou trivalent et présente une coordinance dodécaédrique et l'élément B est un ion tetra-, penta-, ou hexavalent avec une coordinance octaédrique. Enfin, m représente le nombre de couches de type perovskite compris entre 1 et 5 [47-49] (figure 18).

Le composé BLT, pour lequel m est égal à 3, semble donc le plus prometteur en raison de sa faible température de synthèse (une différence de 100°C environ par rapport au composé SBT) et de sa polarisation rémanente élevée [38]. Dans les travaux antérieurs sur le composé BLT, Park *et al.* [38], ont montré que les films minces recuit à 650°C présentent une polarisation rémanente importante $P_r = 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et une bonne résistance à la fatigue même après 3×10^{10} cycles de renversement de polarisation. Les films minces de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ peuvent être préparés par plusieurs techniques telles que le dépôt à partir d'une solution organo-métallique (technique « MOD » [50]), dépôt par co-précipitation « CSD » [51], dépôt par ablation laser pulsée [38,52-53] et dépôt par des méthodes physiques classiques [54,55]. Il est souvent reconnu que la synthèse par une voie chimique donne une bonne homogénéité et faible température de formation de la phase désirée. Elles permettent souvent la fabrication de films minces homogènes sur des surfaces assez larges. La méthode la plus utilisée est la synthèse par voie sol-gel. Cette technique utilise généralement des alcoxydes métalliques ou les sels, dissous dans des solvants alcooliques.

V.2.2 Synthèse de solutions de BLT

La synthèse des sols de BLT a été faite par deux techniques chimiques différentes : la voie sol-gel et la synthèse en solution aqueuse. Le but de cette différenciation de méthodes de synthèse est de comparer la qualité des films minces obtenus.

V.2.2.1 Protocole expérimental

V.2.2.1.a Méthode sol-gel

Sur la base d'une étude bibliographique approfondie, nous avons pu mettre en œuvre un protocole de synthèse du BLT par la voie sol-gel résumé sur la figure 19. Les produits de départ utilisés sont l'acétate de bismuth, l'acétate de lanthane et l'isopropoxide de titane et le solvant est l'acide acétique glacial. Un volume adéquat d'acide acétique glacial est chauffé sous reflux à 90°C pendant une heure. Puis des quantités stœchiométriques d'acétate de bismuth et de lanthane sont ajoutées en même temps tout en maintenant le chauffage à reflux et une forte agitation pendant 30 minutes. Un volume convenable d'éthanolamine est ensuite

ajouté sans arrêt du chauffage ni d'agitation et laissé 30 minutes. L'éthanolamine est un stabilisant utilisé pour conserver tous les éléments dissous et éviter leur précipitation. Enfin,

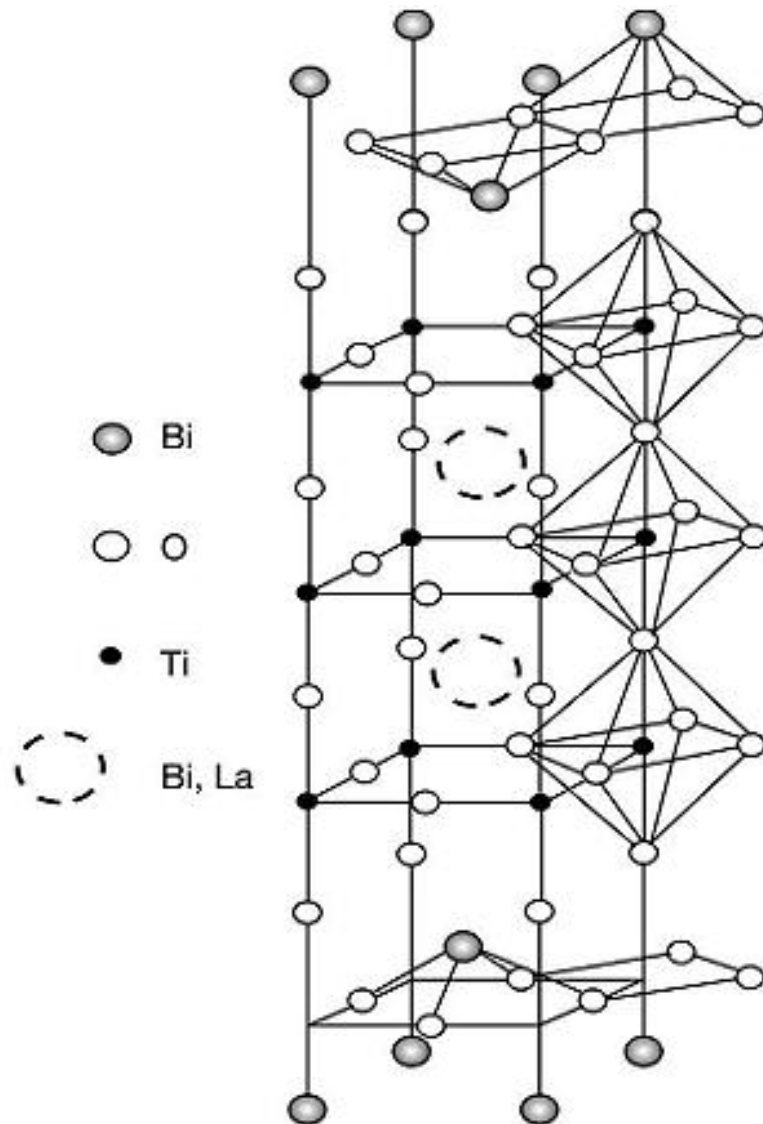


Figure 18 : Représentation de la structure du composé $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ appartenant à la famille des phases d'Aurivillius.

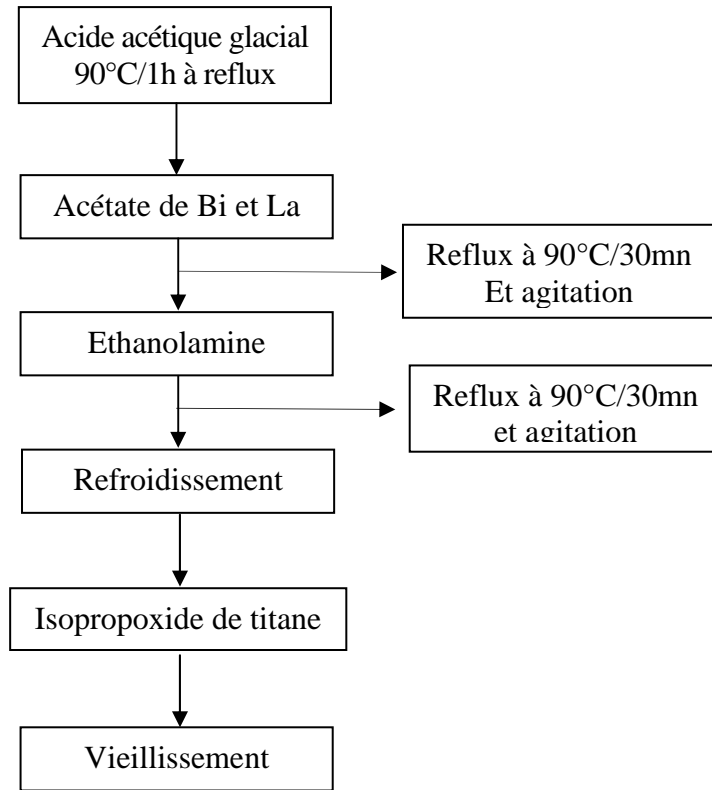


Figure 19 : Protocole de synthèse du composé BLT par la voie sol-gel.

après arrêt du chauffage et refroidissement complet, une quantité d'isopropoxide de titane est ajoutée et la solution change de couleur en passant de limpide à blanc.

La solution obtenue est partagée en deux, une moitié étant utilisée pour l'élaboration de poudres de BLT et l'autre moitié étant utilisée, après vieillissement, pour le dépôt des films minces.

V.2.2.1.b Solution aqueuse

La synthèse du composé BLT par la méthode de solution aqueuse se fait en plusieurs étapes. Les trois solutions correspondant aux trois éléments (Bi, La et Ti) se préparent séparément avant d'être mélangées (figure 20).

- Solution n°. 1 à base de titane

Il s'agit de la solution la plus délicate à préparer puisque l'isopropoxide de titane est un liquide qui, dès le contact avec l'eau, se complexe et forme un précipité blanc qui conduit à une perte de masse importante de titane. La masse adéquate d'isopropoxide de titane est d'abord dissoute dans l'eau distillée. Après formation d'un précipité blanc, une étape de filtration à travers une membrane (1,2 μm de porosité) est nécessaire, avec un lavage abondant à l'eau distillée afin d'éliminer l'isopropane qui se forme. On ajoute ensuite un volume de H_2O_2 pour hydrolyser le précipité formé et on introduit un ajout d'acide citrique qui donne un complexe de pyroxo-citrate de titane de couleur orange. Après réaction, on ajoute une quantité de NH_3 (20-30%) pour amener le pH jusqu'à 7. Enfin, il est nécessaire d'ajouter un volume convenable d'éthanolamine pour stabiliser la solution.

- Solution n°. 2 à base de lanthane

L'oxyde de lanthane La_2O_3 est traité à 850°C pendant une nuit puis broyé avant d'être solubilisé dans un peu d'eau distillée et mis aux ultrasons durant 4 minutes. Ensuite un volume adéquat d'acide citrique est ajouté et l'ensemble est mis sous reflux à 95°C pendant une heure avec agitation. Il y a formation d'un précipité blanc. Le pH de la solution devant être basique, l'ajout de NH_3 permet d'atteindre un pH d'environ 8. Le tout est mis sous reflux à 60°C et agité durant 30 minutes. La solution obtenue est filtrée à travers un filtre de $0,02 \mu\text{m}$ de porosité et on finit par ajouter de l'éthanolamine.

- Solution n°. 3 à base de bismuth

Le citrate de bismuth est dissous dans l'eau distillée et mis sous agitation. Puis, le pH est amené à 7 par ajout de NH_4OH , la solution devant être limpide. Enfin, le stabilisant éthanolamine est ajouté.

Les trois solutions mono- métalliques ainsi préparées sont mélangées et la solution résultante est partagée en deux : une partie est utilisée pour la fabrication de poudres, l'autre sert au dépôt de couches minces.

V.2.3 Préparation de poudres

A partir des deux solutions obtenues, on a pu élaborer des poudres. Pour cela, le sol est placé dans un grand cristallisateur puis mis dans l'étuve à 80°C pendant une nuit afin d'évaporer les solvants et de former le gel. Ensuite, le gel formé a été caractérisé par analyses ATD-ATG avant d'être recuit à plusieurs températures.

V.2.3.1 Caractérisation structurale

V.2.3.1.a Analyses couplées ATD-ATG

L'appareil utilisé, de type SETARAM TG-DTA92, permet de suivre en même temps la variation de masse (ATG) et les effets thermiques correspondants (ATD) en fonction de la température (figure 21).

L'analyse est effectuée sur un complexe déshydraté prélevé avant la pyrolyse afin de caractériser la décomposition thermique du précurseur et de déterminer la température d'obtention de l'oxyde.

La figure 22 présente le suivi de la décomposition du précurseur obtenu par voie sol-gel et séché à 60°C . Les thermogrammes obtenus sont analogues et présentent 4 pertes de masses successives associées à des phénomènes endothermique ou exothermique.

En revanche, pour le précurseur obtenu à partir de la solution aqueuse, l'analyse thermique et thermogravimétrique montre 2 pertes de masses accompagnées aussi de phénomènes exothermiques. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 23.

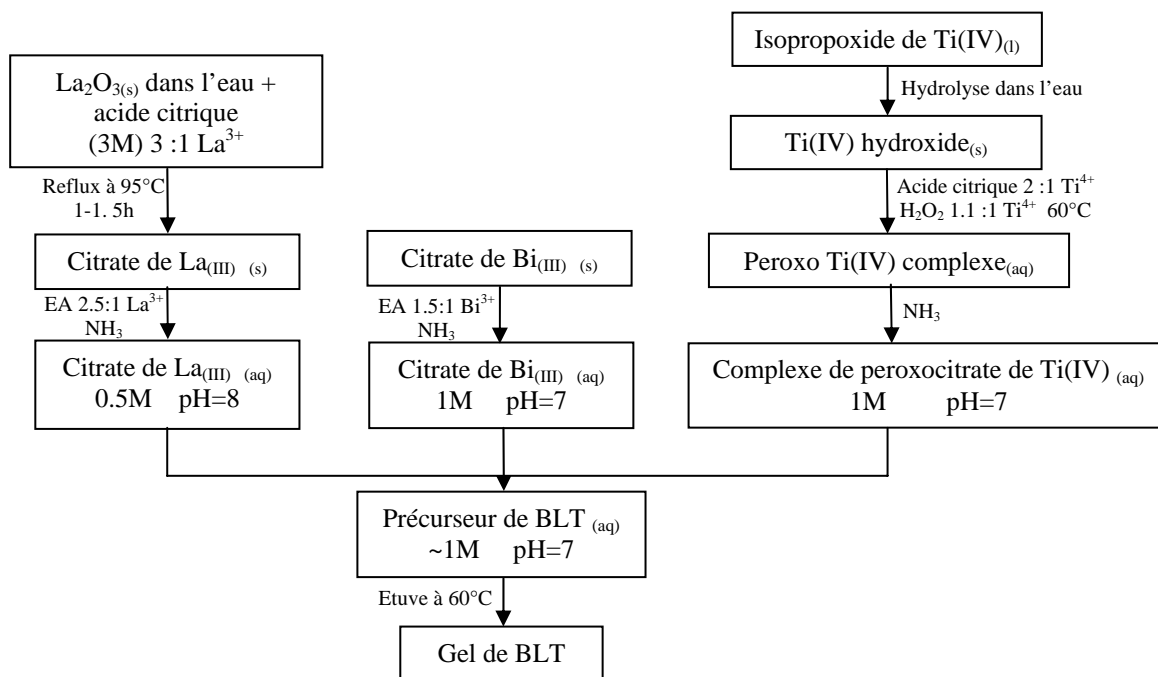


Figure 20 : Organigramme de synthèse du composé $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ à partir d'une solution aqueuse.

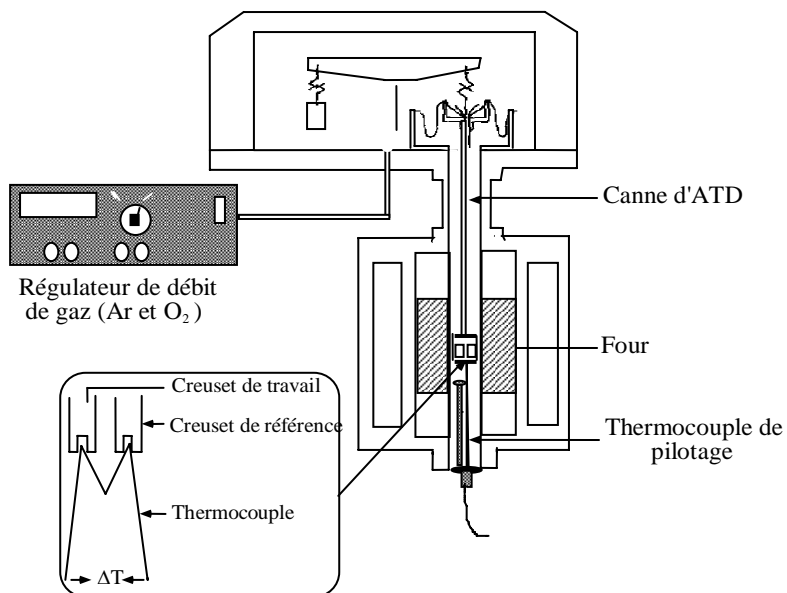


Figure 21 : Schéma de principe des analyses ATD-ATG couplées.

Nous observons :

- de 70°C jusqu'à 150°C une perte de masse due au départ de l'eau et du solvant (phénomène endothermique) ;
- de 200°C à 500°C une perte de masse associée à la cristallisation et la formation du produit final.

L'eau distillée disparaît dès 80°C. Durant la deuxième étape, vers 150°C, on observe une anomalie thermique liée à la décomposition des citrates d'ammonium présents dans la solution à base de titane et de l'excès d'acide citrique dans la solution à base de lanthane.

Le deuxième pic représentant la cristallisation du composé BLT est caractérisé par un dégagement très important de CO₂ et O₂. Ceci est confirmé par les analyses de spectroscopie de masse effectuées par différents auteurs [56].

Enfin, on observe sur le thermogramme une perte de masse continue au-dessus de 800°C pouvant être interprétée par une volatilisation progressive de bismuth. Ceci signifie qu'un traitement à haute température entraîne une perte importante de bismuth.

V.2.3.1.b Traitements thermiques des précurseurs

Les précurseurs obtenus par les deux méthodes ont été recuits à plusieurs températures permettant d'obtenir une phase pure de BLT bien cristallisée. Il est souvent difficile d'obtenir une phase BLT pure car une phase secondaire de Bi₁₂TiO₂₀ présentant également une structure en feuillets se forme facilement.

➤ Voie sol-gel

Le précurseur séché à 80°C pendant une nuit, est broyé à la main dans un mortier en agate, puis recuit pendant une heure à des températures s'échelonnant de 300 à 600°C (vitesse de chauffage de 10°C/min). La figure 24 présente les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur le précurseur obtenu par voie sol-gel et recuit à différentes températures. Ces résultats montrent que la phase est amorphe après un recuit à 300°C et commence à cristalliser à partir de 400°C. A 500°C, quelques réflexions de Bragg caractéristiques de la phase apparaissent et à 600°C, on obtient une phase pure conforme à la phase d'Aurivillius.

En conclusion, la méthode sol-gel permet d'obtenir à relativement basse température une phase pure et bien cristallisée de Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂.

➤ Solution aqueuse

La poudre obtenue par solution aqueuse est traitée à différentes températures : 600, 700 et 725°C pendant 1 heure. Après plusieurs essais, nous avons pu déterminer les bonnes

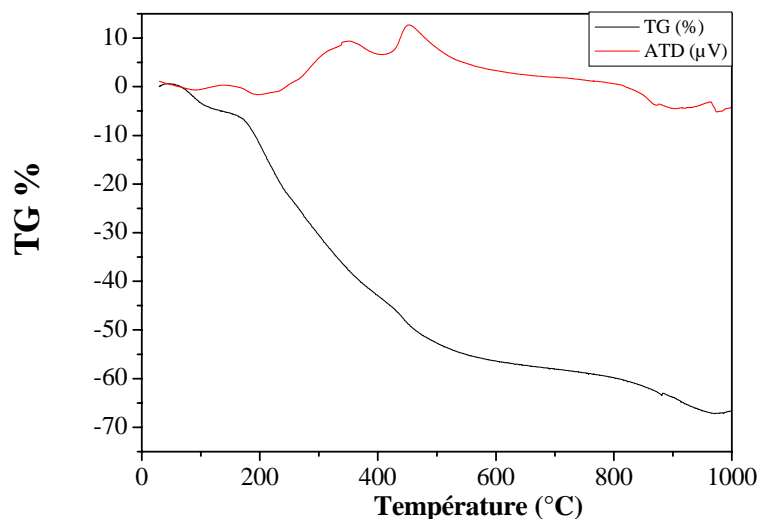


Figure 22 : Thermogrammes obtenus par ATD-ATG pour le précurseur de BLT élaboré à partir d'une solution obtenue par sol-gel.

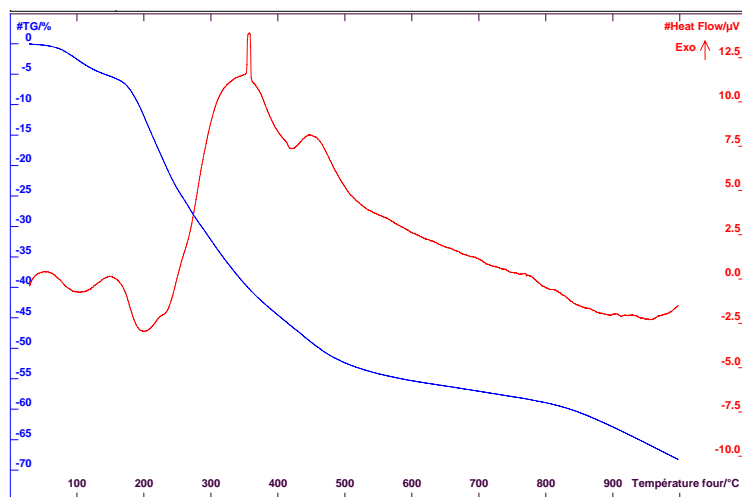


Figure 23 : Thermogrammes obtenus par ATD-ATG pour le précurseur de BLT élaboré à partir d'une solution aqueuse.

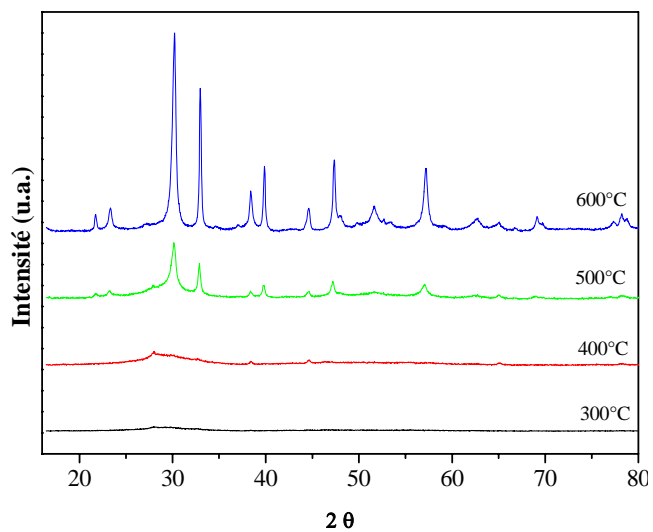


Figure 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur le précurseur "sol-gel" traité à différentes températures.

conditions de traitement thermique qui permettent d'obtenir une phase Aurivillius pure. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 25, elle montre le suivi des analyses par diffraction des rayons X des échantillons après les différents traitements réalisés.

Après un recuit à 600°C, on constate la formation d'une phase peu cristallisée. Lorsque la température de recuit augmente, la largeur des raies de diffraction diminue indiquant une cristallisation progressive de l'oxyde. A 725°C, on obtient un oxyde bien cristallisé et conforme à la phase attendue. Or un traitement thermique à 600°C pendant 3 heures donne un composé monophasé et bien cristallisé (figure 26).

V.2.3.1.c Affinement des paramètres de maille par ajustement de profil total

Un affinement de paramètres de maille a été effectué sur un diagramme de diffraction de rayons X enregistré sur une poudre de BLT bien cristallisée et dont la structure est décrite dans le groupe d'espace orthorhombique B2cb. Un ajustement de profil total a été mené en contraignant la position des réflexions de Bragg par les paramètres de maille (mode "profile matching"). La figure 27 présente les profils observé et calculé et leur différence. Les paramètres de mailles sont donnés sur le tableau 7.

Tableau 7: Paramètres de maille orthorhombique de la phase BLT obtenue par voie sol-gel.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| BLT (voie sol-gel) | 5,426 ₍₁₎ | 5,438 ₍₁₎ | 32,714 ₍₆₎ | 965,4 ₍₃₎ |

V.2.4 Etude des poudres de BLT par microscopie électronique à balayage

Une analyse par MEB a été réalisée sur les poudres obtenues par les deux voies de synthèse à savoir la voie sol-gel et la voie aqueuse, puis recuite à 600°C pendant 3 heures. Les images obtenues montrent qu'avec les deux méthodes on obtient des poudres très fines composées de particules de taille nanométrique (figure 28-a et 28-b respectivement). La forme des grains apparaît homogène pour les deux cas et ils sont de forme allongée mais regroupés en amas. On constate toutefois que ces amas sont plus grands dans le cas de la synthèse à partir d'une solution aqueuse. Compte tenu de la petite taille des grains il nous a été difficile de donner une estimation précise de cette dernière par cette technique de caractérisation.

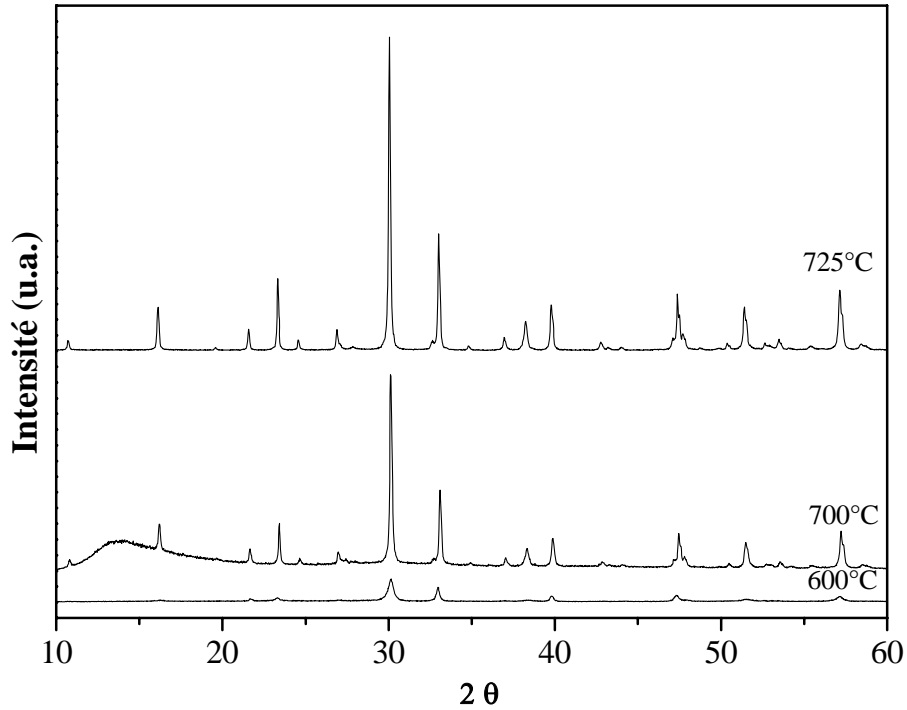


Figure 25 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur le précurseur obtenu par voie aqueuse et traité à différentes températures.

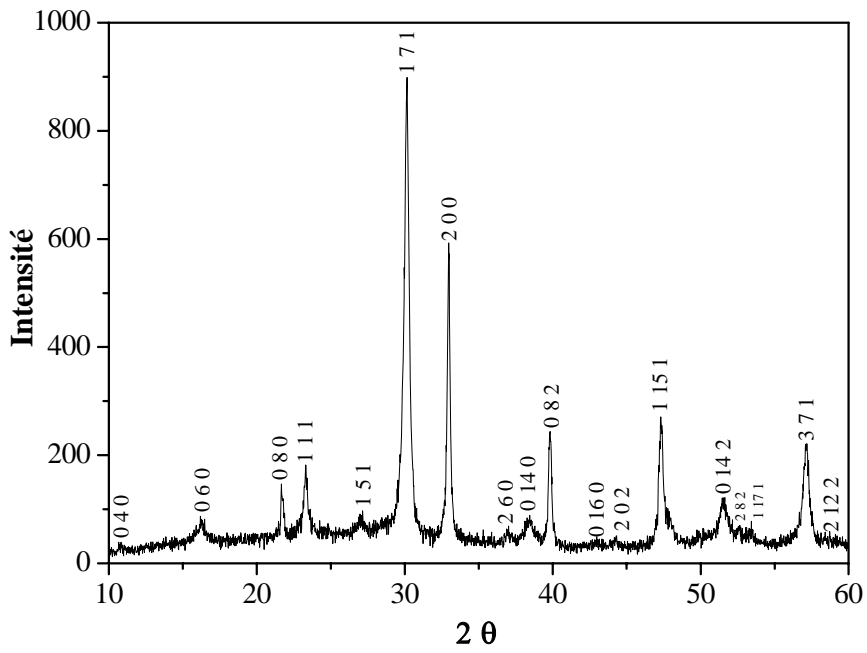


Figure 26 : Diagramme de diffraction des rayons X enregistrés sur le précurseur obtenu par voie aqueuse et traité 600°C/3h.

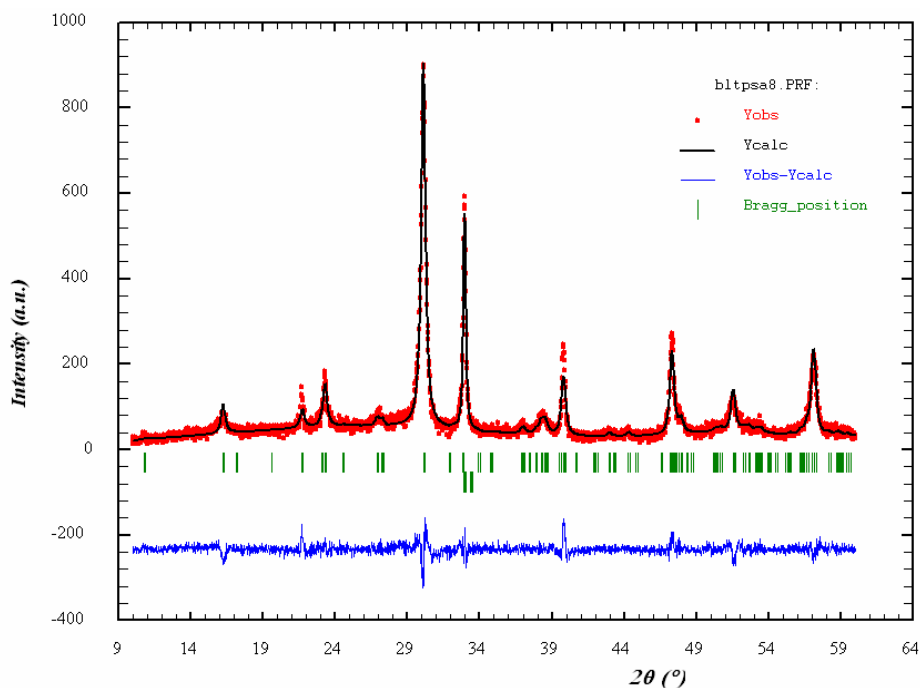


Figure 27 : Affinement des paramètres de maille de la phase $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ à partir d'un ajustement de profil total.

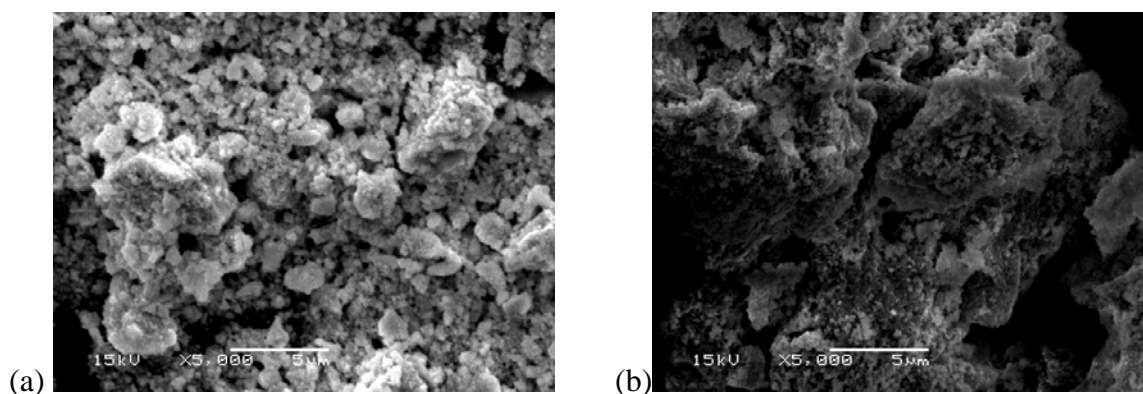


Figure 28 : Images MEB des poudres BLT obtenues par voie sol gel (a) et à partir d'une solution aqueuse (b) et traitées à 600°C pendant 3 heures.

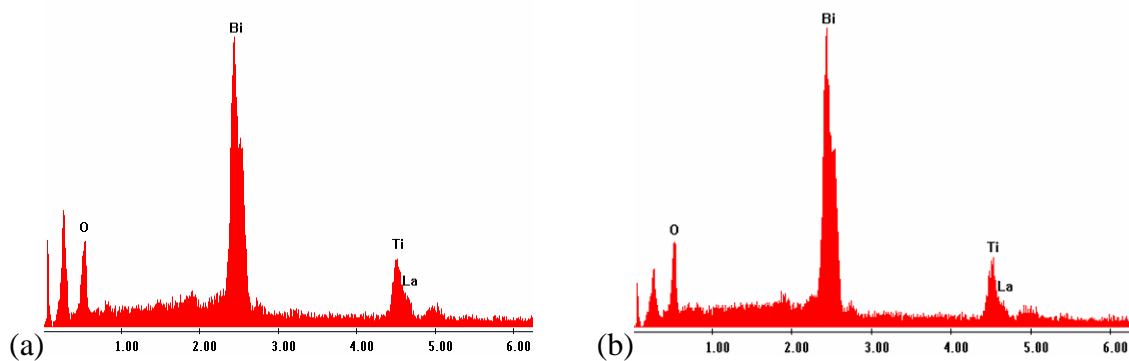


Figure 29 : Spectres EDS correspondant aux analyses chimiques des poudres de BLT obtenue par voie sol-gel (a) et à partir d'une solution aqueuse (b).

L'analyse élémentaire réalisée sur les mêmes images montre qu'entre les deux méthodes de synthèse il n'y a pas de grande différence de composition. Les résultats sont représentés sur le tableau 8, on remarque que le pourcentage de titane est le même, par contre celui du bismuth est un peu plus important dans le cas des poudres obtenues par voie aqueuse par rapport au pourcentage de lantane qui est plus important dans le cas de la synthèse par sol gel (figure 29-a et 29-b).

Tableau 8 : Pourcentages massiques des éléments constitutifs du BLT pour les poudres obtenues.

| Wt (%) | Bi | La | Ti |
|-----------------|-------|-------|-------|
| BLT (SG) | 48,33 | 11,99 | 39,69 |
| BLT (SA) | 49,50 | 10,35 | 40,15 |

V.2.5 Etude par microscopie électronique en transmission

Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées sur des poudres de BLT élaborées à partir des précurseurs obtenus par la voie sol-gel et par la voie aqueuse.

V.2.5.1 Voie sol-gel

La figure 30 présente des images MET prises sur les poudres de BLT obtenues par voie sol-gel. La poudre obtenue par cette voie est formée d'agglomérats dont les grains forment des plaquettes de longueur inférieure à 150 nm (figures 30-a et b). Les clichés de diffraction en aire sélectionnée (figure 30-c) démontrent que la poudre est cristallisée. Aucun amas n'est assez important pour pouvoir former des diffractions d'anneaux complets typiques de matériaux polycristallins. Cependant, les distances mesurées sur les clichés correspondent aux distances attendues dans une poudre de BLT orthorhombique. De l'imagerie haute-résolution a été réalisée sur cet échantillon et quelques exemples sont présentés figures 30-d, 30-e et 30-f. Les distances mesurées sur ces images correspondent elles-aussi à des distances existantes dans BLT. A partir de transformée de Fourier rapide (FFT), les axes de zone de certaines images haute-résolutions ont pu être retrouvés. Par exemple, l'image présentée figure 30-g est un agrandissement filtré du centre de la figure 30-f et la figure 30-h sa FFT. Cette FFT, qui est similaire à une diffraction locale, peut être indexé avec un axe de zone

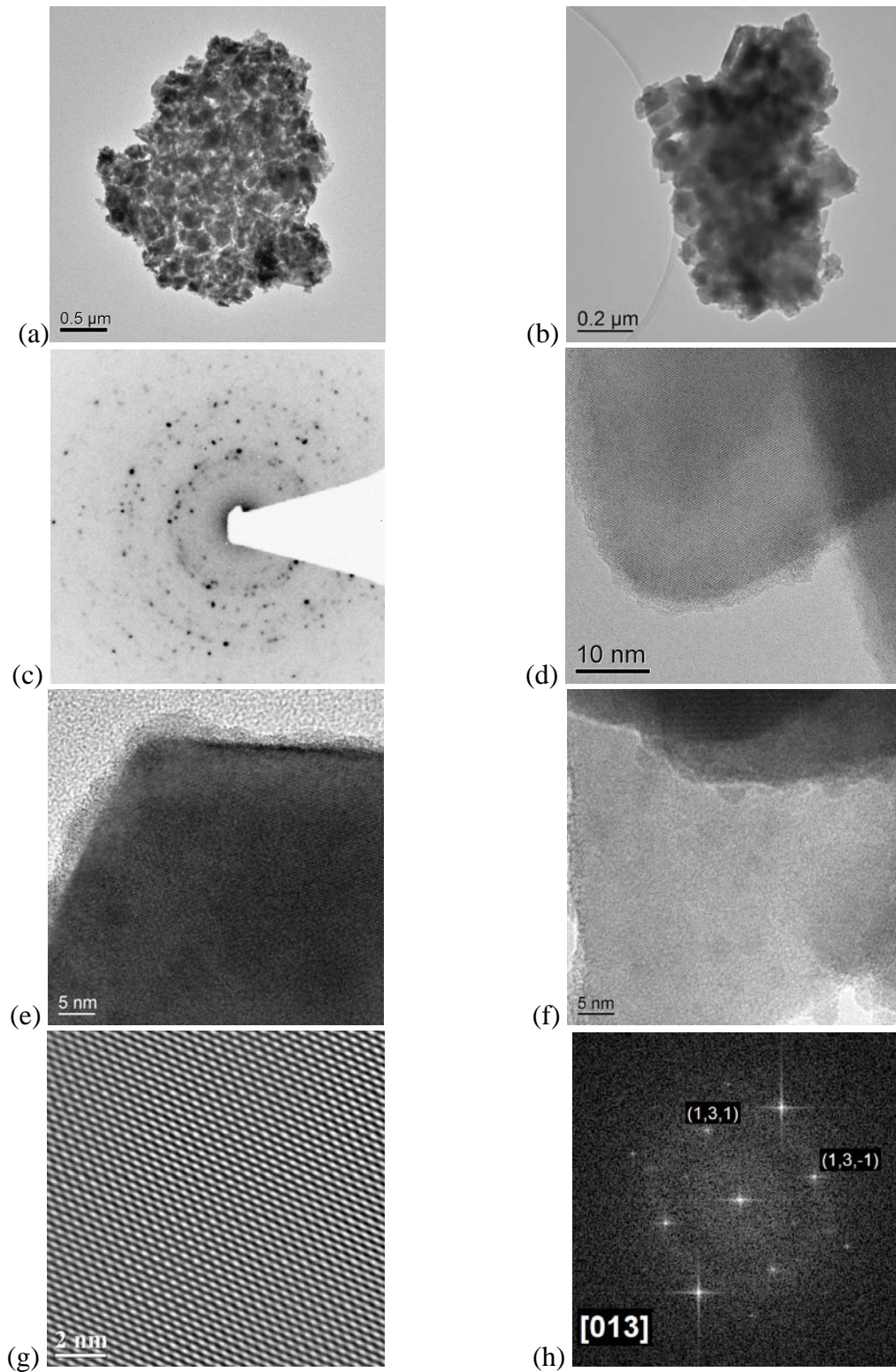


Figure 30 : (a) et (b) Images MET faible grandissement de poudres de BLT obtenues par voie sol gel. (c) Image de la diffraction en aire sélectionnée d'un amas de grains de BLT. (d), (e) et (f) Images MET haute-résolution sur lesquelles différents plans atomiques sont clairement visibles. (g) Agrandissement du centre de l'image (f), l'image a été filtrée des hautes fréquences et du bruit de fond. (h) FFT de l'image (g) indexée avec l'axe de zone $[0,1,3]$.

[0,1,3] dans la structure BLT orthorhombique avec \vec{b} comme le grand axe. Les axes de zone des grains ont des orientations assez aléatoires et jamais dans des directions simples. Enfin, à l'échelle d'observation, les grains de BLT ne présentent pas ou peu de fautes cristallines.

Des analyses par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (XEDS) ont été effectuées. Le tableau 9 donne les pourcentages atomiques et massiques des éléments obtenus sur plusieurs grains. Les compositions chimiques déterminées sont en bon accord avec celles obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB).

Tableau 9 : Composition chimique des différentes poudres BLT obtenues par sol-gel.

| SG | wt% | | | at% | | |
|----------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | Ti | La | Bi | Ti | La | Bi |
| 1 | 8,3 | 11,8 | 79,9 | 27,1 | 13,3 | 59,6 |
| 2 | 10,8 | 13,8 | 75,4 | 33 | 14,4 | 52,6 |
| 3 | 10,3 | 15 | 74,7 | 31,7 | 15,8 | 52,5 |
| 4 | 10,7 | 14,4 | 74,9 | 32,7 | 15,1 | 52,2 |
| moyenne | 10,6 | 14,4 | 75 | 32,47 | 15,10 | 52,43 |

V.2.5.2 Voie aqueuse

D'après les images obtenues en MET, les poudres de BLT obtenues par voie aqueuse sont formées de particules de forme homogène, elles sont sous formes de plaques de taille inférieure à 150 nm (figure 31-a et 31-b). Lors des observations MET quelques rares grains se sont transformés sous le faisceau formant des sphères de taille moyenne de 8 Å (figure 31-c). Une possible explication à ce phénomène est que certains grains ne se soient pas entièrement décomposés lors de l'étape de calcination des poudres, les effets d'irradiation du faisceau d'électron provoquant l'évaporation des derniers éléments organiques volatiles. Ces derniers grains ne sont pas considérés comme significatifs et n'ont donc pas étudiés par la suite. D'après les clichés de diffraction en aire sélectionnée sur les agrégats significatifs (figure 31-d), la poudre de BLT est cristallisée. Tout comme pour les poudres élaborées à partir de la méthode sol-gel, aucun amas n'est assez important en taille pour pouvoir former des diffractions d'anneaux complets. Les distances mesurées sur les clichés correspondent aux distances attendues dans une poudre de BLT. Les figures 31-e, f et g représentent des images haute-résolutions sur lesquels les plans atomiques sont visibles. A partir de transformée de Fourier rapide (FFT), les axes de zone de certaines images haute-résolutions ont pu être retrouvés. L'image présentée figure 31-h est un agrandissement filtré d'une partie de la figure 31-g et la figure 31-i sa FFT. Cette FFT peut être indexer avec un axe de zone [4,1,3]. Les

axes de zone des grains ont des orientations assez aléatoires et jamais dans des directions simples. Sur les images haute-résolutions des variations de contraste sur des zones d'environ 4 nm sont parfois visibles ; ces contrastes apparaissent sans que l'image haute-résolution n'en soit affectée. Ainsi, ces variations de contraste peuvent être attribuées à une variation locale d'épaisseur de l'échantillon. Ces phénomènes sont couramment observés dans le cas de poudres obtenues par décomposition thermique de précurseurs organométalliques. Enfin, à l'échelle d'observation, les grains de BLT ne présentent pas ou peu de fautes cristallines.

Les analyses de la composition chimique effectuées par XEDS donnent des valeurs en bon accord avec celles obtenues par MEB. Le tableau 10 donne les pourcentages atomiques et massiques des éléments obtenus sur plusieurs grains.

Tableau 10: Composition chimique des différentes poudres BLT obtenues par voie aqueuse.

| SA | wt% | | | at% | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Ti | La | Bi | Ti | La | Bi |
| 1 | 10,7 | 13,4 | 75,9 | 32,7 | 14,1 | 53,1 |
| 2 | 11 | 13,3 | 75,7 | 33,4 | 13,9 | 52,7 |
| 3 | 11,2 | 14,1 | 74,7 | 33,8 | 14,6 | 51,6 |
| 4 | 11,4 | 13,6 | 74,6 | 34,3 | 14,4 | 51,3 |
| 5 | 10,8 | 13,5 | 75,7 | 33 | 14,1 | 52,9 |
| moyenne | 11,02 | 13,58 | 75,32 | 33,44 | 14,22 | 52,32 |

⌘ Comparaison des deux méthodes

La comparaison des résultats de MET obtenus à partir des deux modes de synthèse semble indiquer que les deux poudres sont très similaires :

– *du point de vue de leur microstructure.* En effet, leur forme des grains est très similaire. Et si l'on note que dans le cas de la synthèse par voie aqueuse, les grains ont tendance à former de petits amas alors que dans le cas de la voie sol-gel, les amas sont plus importants, cette différence n'est cependant pas significative dans le sens où elle peut provenir de la préparation d'échantillon.

– *du point de vue de leur composition chimique.* En effet, les différences de composition sont dans la gamme d'erreur admissible lors de la quantification chimique par EDS, qui est d'environ 2% en poids.

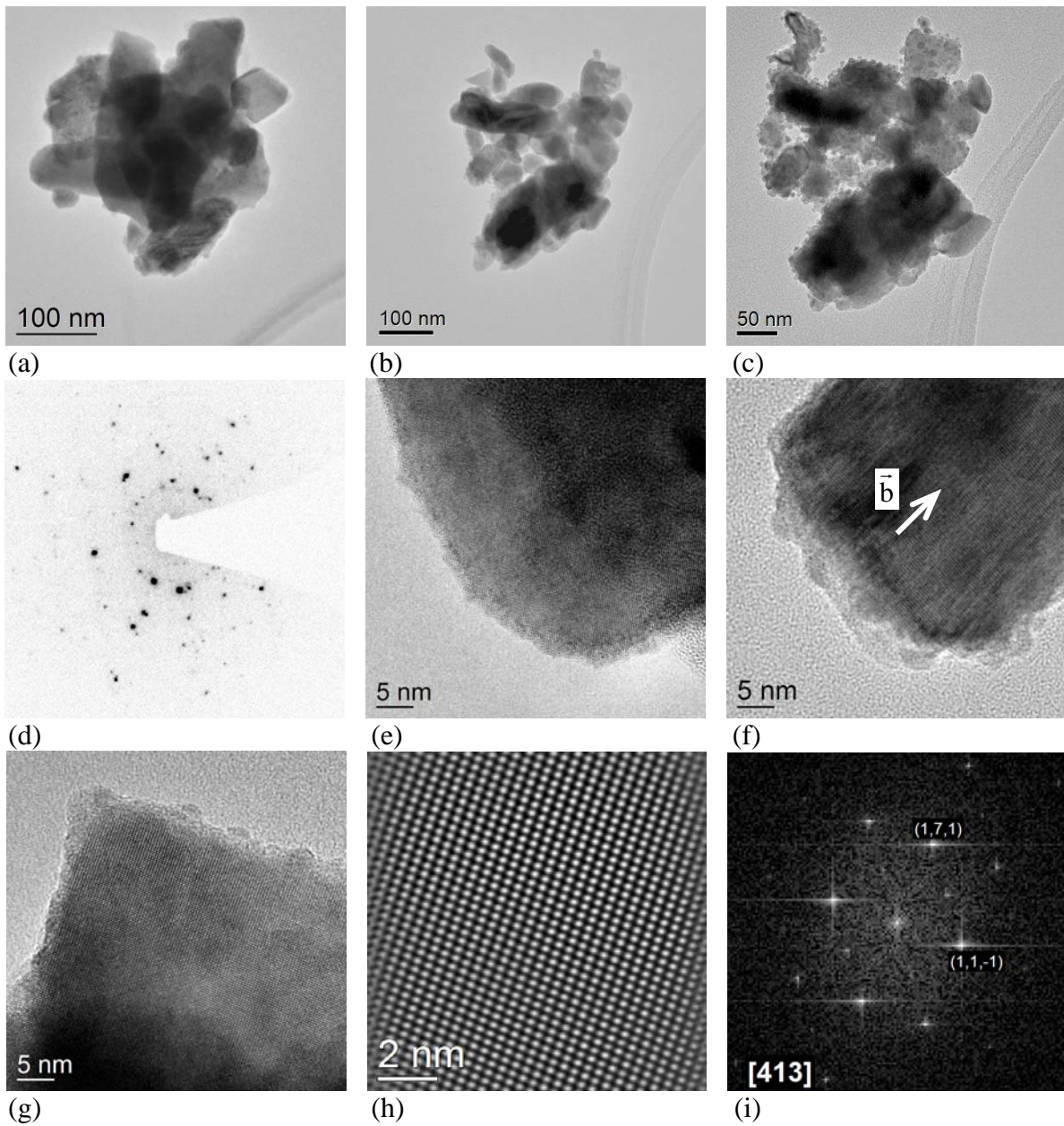


Figure 31 : (a), (b) et (c) Images MET faible grandissement de poudres de BLT obtenues par voie sol gel. (d) Image de la diffraction en aire sélectionnée d'un amas de grains de BLT. (e), (f) et (g) Images MET haute-résolution sur lesquelles différents plans atomiques sont clairement visibles. (h) Agrandissement d'une partie de l'image (g), l'image a été filtrée des hautes fréquences et du bruit de fond. (i) FFT de l'image (h) indexée avec l'axe de zone $[4,1,3]$.

V.2.6 Dépôt des films minces de BLT

A partir des différentes solutions élaborées, des essais de dépôt par spin-coating de couches minces de BLT ont été effectués. Après plusieurs essais, un jeu de conditions sur le spinner a été établi pour chacune des deux solutions. Ces conditions permettent d'obtenir des films de qualité satisfaisante. Les tableaux 11 et 12 résument ces conditions.

Tableau 11 : Conditions de dépôt par spin-coating des films de BLT à partir du précurseur obtenu par voie sol-gel.

| | Cas 1 (film "A") | Cas 2 (film "B") | Cas 3 (film "C") | Cas 4 (film "D") | | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|----------|----------|
| | | | | Palier 1 | Palier 2 | Palier 3 |
| Vitesse (rpm) | 4000 | 2000 | 4000 | 500 | 2000 | 0 |
| Accélération (rpm/s) | 1000 | 1000 | 2000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Temps (s) | 20 | 20 | 20 | 5 | 15 | 5 |
| Substrat | IrO ₂ | IrO ₂ | IrO ₂ | IrO ₂ | | |

Tableau 12 : Conditions de dépôt par spin-coating des films de BLT à partir du précurseur obtenu par la voie aqueuse.

| | Cas 1 (film "E") | | Cas 2 (film "F") | |
|----------------------|------------------|----------|------------------|----------|
| | Palier 1 | Palier 2 | Palier 1 | Palier 2 |
| Vitesse (rpm) | 900 | 1000 | 600 | 3000 |
| Accélération (rpm/s) | 100 | 1000 | 100 | 1000 |
| Temps (s) | 3 | 25 | 3 | 25 |
| Substrat | Silicium | | Silicium platiné | |

Comme le montre les deux tableaux ci-dessus, les conditions de dépôt sont très différentes selon les échantillons. Plusieurs films ont été déposés à partir de la solution obtenue par voie sol-gel, avant son dégazage avec présence de gaz dissous (échantillons A, B et C) ou après dégazage de la solution aux ultrasons durant 20 minutes (échantillon D). L'étape de dégazage a été réalisée après avoir constaté que les films présentaient des bulles qui disparaissaient après un certain temps et laissaient des traces sur le film. Juste après dépôt, les films présentent une zone centrale de couleur uniforme et des bords d'une teinte sensiblement différente. Les films changent progressivement de couleur par évaporation du solvant. Plusieurs dépôts ont été effectués sur des substrats de nature différente : Pt/SiO₂, IrO₂/Ir/TiAlN/SiO₂/Si et Pt/IrO₂/Ir/TiAlN/SiO₂/Si. Nous avons constaté que les dépôts sur IrO₂ sont ceux qui présentent la plus grande homogénéité probablement liée à un meilleur étalement de la goutte sur la surface.

Les films déposés à partir de la solution aqueuse présentent une couleur semblable à celle des autres dépôts. Comme le résume le tableau 12, l'échantillon E correspond à un dépôt à température ambiante alors que l'échantillon F correspond à un dépôt sur un substrat préchauffé sur plaque portée à 150°C. Ce test en température a été effectué afin de diminuer la viscosité de la goutte et améliorer son mouillage et son étalement sur le substrat. Le volume de solution versée lors de ces deux dépôts était de l'ordre de 250 μ l. Tous les dépôts ont été effectués à l'aide d'une seringue de 1ml préalablement nettoyée.

V.2.7 Recuit des films après dépôt

Après dépôt, tous les films sont prétraités à 200°C pendant 10 minutes à l'air sur une plaque chauffante, ceci afin d'évaporer davantage de solvant. Des recuits post-dépôt ont ensuite été effectués dans des conditions qui diffèrent selon la voie d'élaboration choisie.

V.2.7.1 Films obtenus par la voie sol-gel

Les films obtenus par la voie sol-gel et prétraités à 200°C ont été recuits à 500°C pendant une heure avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et une vitesse de refroidissement correspondant à l'inertie thermique du four. L'analyse par diffraction des rayons X en géométrie θ -2 θ montre que la phase n'est pas encore formée après un recuit à 500°C. Les films sont ensuite recuits à 600°C pendant une heure et dans les mêmes conditions. La figure 32 présente les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés sur un diffractomètre INEL. Ces diagrammes montrent qu'un recuit à 600°C permet une cristallisation de la phase, ceci quel que soit les conditions de dépôt utilisées. La figure 33 présente un agrandissement du diagramme de diffraction enregistré sur le film "A" recuit à 600°C pendant une heure. On note la bonne correspondance entre les positions théoriques et expérimentales des raies de diffraction de la phase BLT (fichier JCPDS no. 00-035-0795).

Il est à noter que la température de recuit a été limitée à 600°C pour des raisons qui seront détaillées ultérieurement.

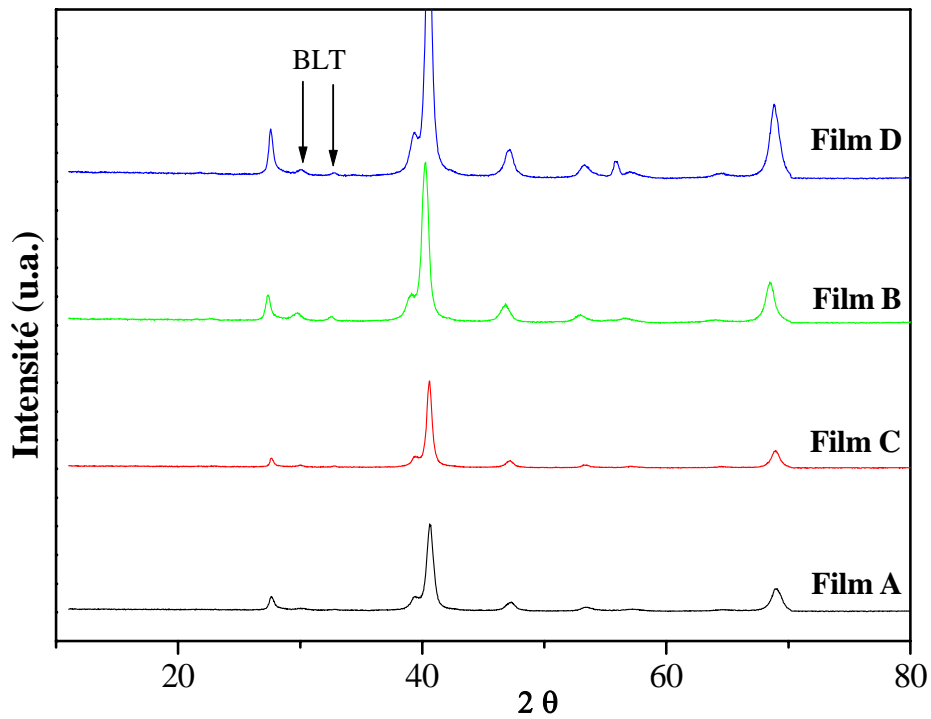


Figure 32 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les films obtenus par voie sol-gel et recuits à 600°C pendant 1 heure.

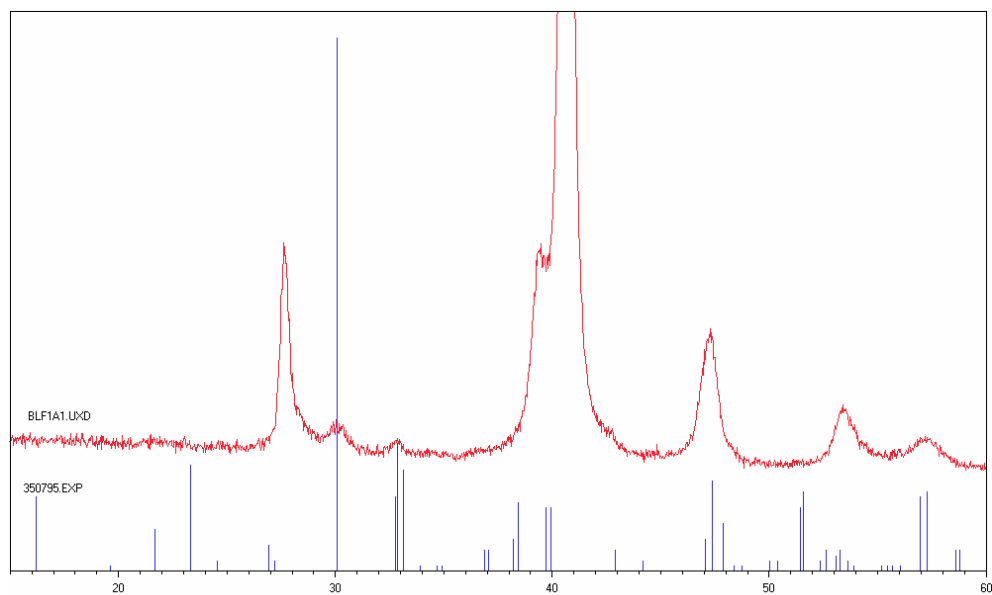


Figure 33 : Agrandissement d'une zone du diagramme de diffraction enregistré sur le film "A" recuit à 600°C pendant une heure.

V.2.7.2 Films obtenus à partir de la solution aqueuse

Des traitements thermiques ont été effectués à des températures allant de 500 à 625°C, par pas de 25°C. La durée de recuit était de 25 minutes et le refroidissement était effectué par trempé dans l'azote liquide. Après chaque traitement thermique, les couches minces ont été analysées par diffraction des rayons X, et la phase pure de BLT est obtenue à 600°C.

V.2.8 Etude morphologique par Microscopie électronique à balayage

Une étude morphologique par MEB a été effectuée sur tous les films, avant et après traitement thermique. Pour assurer un meilleur écoulement des charges, certains films ont été métallisés à l'or.

V.2.8.1 Films obtenus par la voie sol-gel

La figure 34 présente les micrographies MEB obtenues sur les films issus de la solution sol-gel. Sur la photographie 34-a correspondant au film "A" recuit 600°C, on constate que le film est de bonne qualité et présente un bon état de surface. L'analyse chimique élémentaire a confirmé la présence de bismuth, de lanthane et de titane dans des proportions compatibles avec celles de la phase BLT. La micrographie 34-b montre en revanche que le film "B" recuit à 600°C présente une microstructure très différente avec une formation de petits amas. L'analyse chimique élémentaire a montré que les amas ont la composition de la phase BLT et les parties nues correspondent à des zones sans dépôt (figures 35-a et 35-b).

Les micrographies 34-c et 34-d illustrent respectivement l'état de surface du film "C" avant et après traitement thermique à 600°C. On constate une bonne qualité du dépôt avant comme après traitement et seule la couleur a changé. Le film "D" présente, quant à lui, un bon état de surface avant recuit ou après un recuit limité à 500°C (figures 34-d et 34-e respectivement) alors que des fissures apparaissent lors d'un recuit à 600°C (figure 34-g).

Cette étude morphologique montre que toutes les conditions expérimentales utilisées permettent d'obtenir des films continus après dépôt. En revanche, le traitement thermique post-dépôt conduit à des états de surface très différents selon ces conditions.

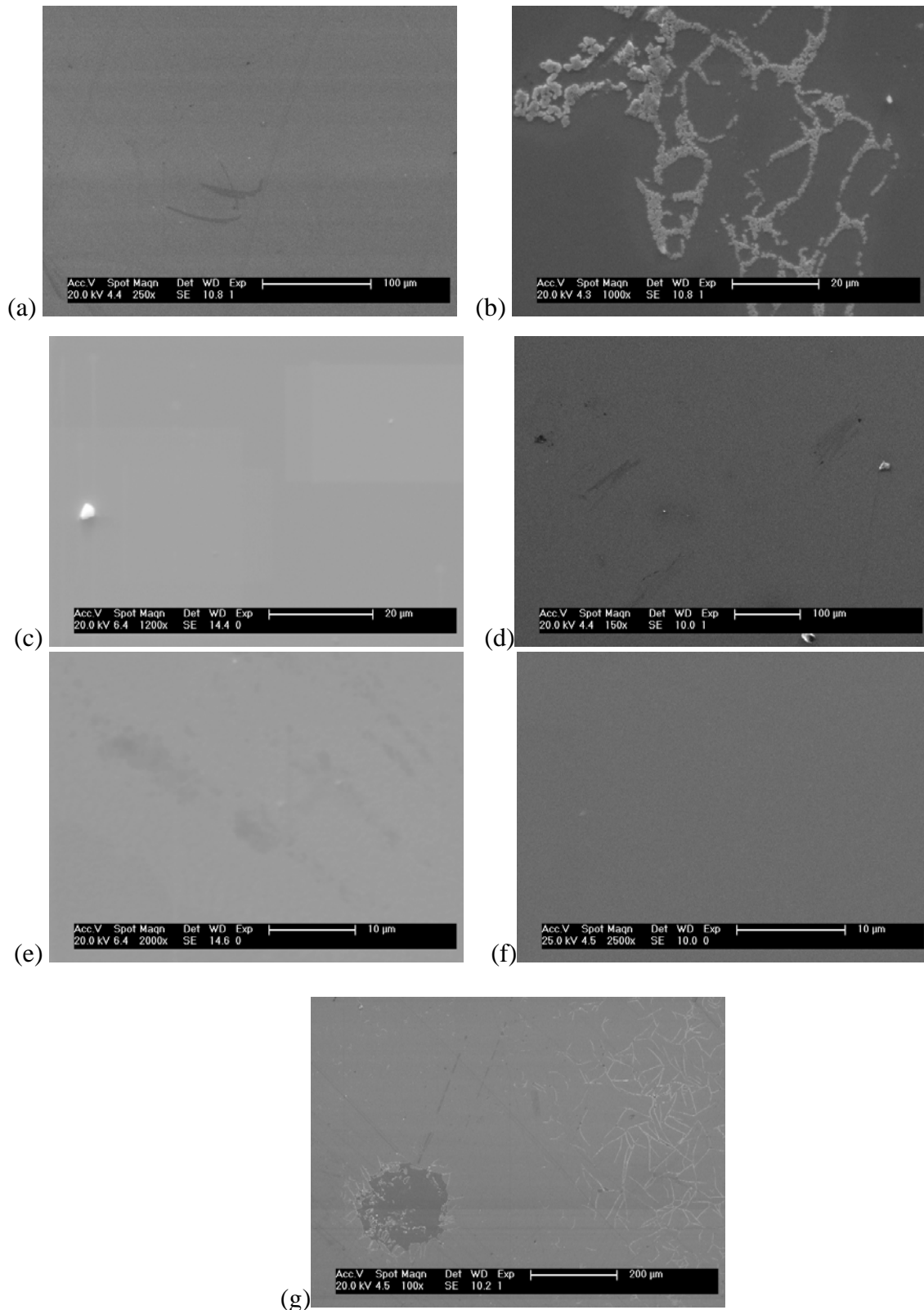


Figure 34 : Micrographies MEB des films obtenus à partir de la solution sol-gel : (a) film "A" recuit 600°C ; (b) film "B" après recuit à 600°C ; (c) et (d) film "C" respectivement avant et après recuit à 600°C ; film "D" avant recuit (e) et après recuit à 500°C (f) et 600°C (g).

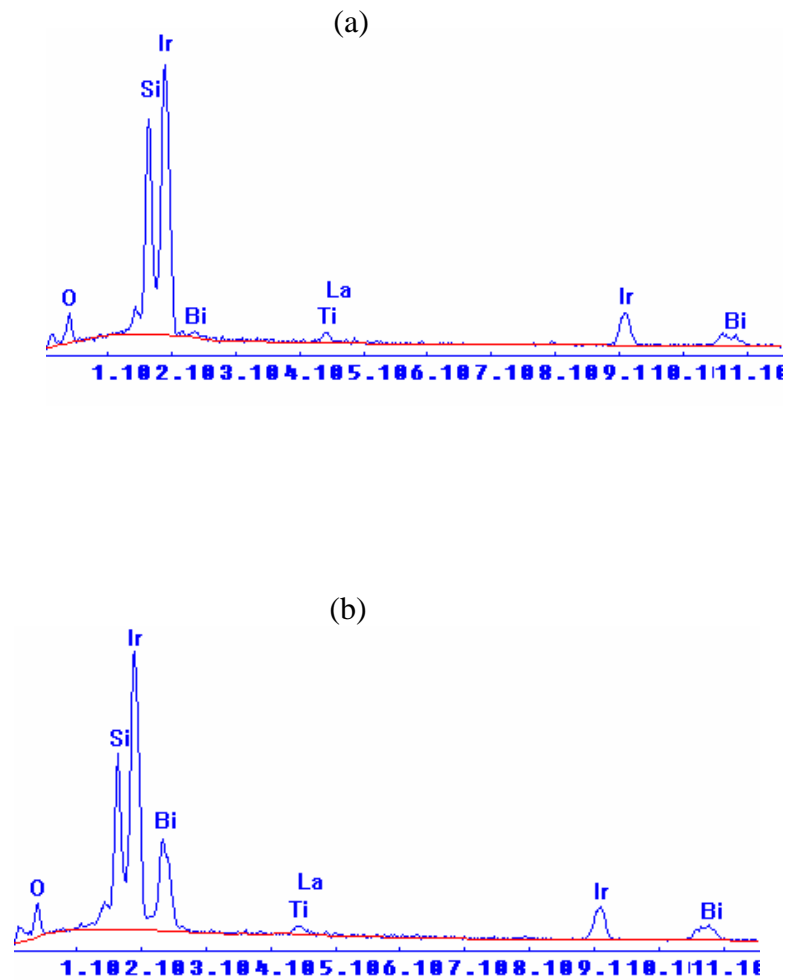


Figure 35 : Spectres EDS correspondant à une analyse chimique élémentaire du film "B" dans les amas (a) et sur les parties nues (b).

V.2.8.2 Solution aqueuse

La figure 36 présente les micrographies MEB des films obtenus à partir de la solution aqueuse et dont les conditions de synthèse sont résumées dans le tableau 9. La figure 36-a illustre la microstructure d'un film "E" de BLT déposé sur silicium sans recuit post-dépôt : on constate une bonne continuité de la couche malgré la présence de traces liées à la formation de bulles lors du dépôt. Ces bulles proviennent de gaz dissous dans la solution, qui après recuit, éclatent en laissant des auréoles sur le film. Ainsi, après un traitement thermique suivi d'un refroidissement lent correspondant à l'inertie du four, le film devient discontinu (figure 36-b). Après un recuit à 600°C suivi d'une trempe à l'azote liquide (figure 36-c), la surface du film est moins dégradée et on note l'apparition de grains. Les analyses chimiques EDS ont confirmé qu'il s'agissait de grains de composition proche de celle de la phase BLT. Enfin, la figure 36-d présente la micrographie du film "F" sans recuit post-dépôt : on constate une fois encore un bon état de surface.

En utilisant toujours le précurseur obtenu par la voie aqueuse, des essais de dépôt de BLT sur des couches d'oxyde d'iridium ont été effectués. Les conditions étaient identiques à celles utilisées pour le film "F" (*cf.* Tableau 12). Les micrographies présentées sur la figure 36 montrent que la qualité des couches minces déposées sur IrO₂ est nettement supérieure à celle des couches déposées sur Si ou Pt (films "E" et "F" respectivement). De plus, le dépôt sur IrO₂ reste de bonne qualité même après un traitement thermique à 600°C suivi d'un refroidissement lent.

V.2.9 Mesure d'épaisseurs par ellipsométrie

La technique d'ellipsométrie a été utilisée pour déterminer l'épaisseur de quatre films de Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂ déposés à partir de solutions obtenues par des voies différentes (film "A" recuit, film "D" recuit, film "F" non recuit et film "F" recuit). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 13. Ces mesures ont été effectuées en considérant un indice optique de l'ordre de 2,4 pour le matériau BLT. Les résultats montrent que les films ont des épaisseurs faibles comprises entre 15 et 30 nm selon les conditions de dépôt (ces épaisseurs représentent une moyenne de mesures à différents endroits sur la couche). Cette faible épaisseur est en accord avec le faible volume de solution déposé (goutte de 25 µl). La comparaison des films "A" et "D" permet de mettre en évidence l'importance des conditions de dépôt sur l'épaisseur de la couche.

En effet, ces deux films correspondent à la même voie d'élaboration et au même type de substrat et seules les conditions du spin-coating changent. Comme on pouvait s'y attendre, une plus grande vitesse de rotation du plateau conduit à un film d'épaisseur moindre. Par ailleurs, on constate que le recuit du film "F" n'engendre pas de densification notable, l'épaisseur de la couche restant constante.

Tableau 13 : Epaisseur des couches de BLT déterminées par ellipsométrie.

| Film | Epaisseur (Å) |
|---|---------------|
| Film "A" recuit (voie sol-gel, dépôt sur IrO ₂) | 150 |
| Film "D" recuit (voie sol-gel, dépôt sur IrO ₂) | 300 |
| Film "F" non recuit (voie aqueuse, dépôt sur Pt) | 250 |
| Film "F" recuit | 250 |

V.2.10 Analyse par microscopie AFM

Une étude par microscopie AFM (modèle nanoscope III A) a été effectuée sur un film de BLT obtenu par la voie sol-gel (film "D"). En mode topographique (figure 37-a), on observe des grains de forme plus ou moins sphérique, uniformes en taille et dont la dimension caractéristique moyenne est de l'ordre de 66 nm (figure 37-b). On constate par ailleurs que le film est constitué des plusieurs couches de grains superposées qui conduisent cependant à une surface assez uniforme (figure 37-c). Une analyse de rugosité de la surface du film obtenue a été réalisée sur l'image 37-a : elle donne une valeur de rugosité de l'ordre de 8,4 nm en moyenne.

V.2.11 Mesure de cycle d'hystérésis

Une mesure de cycle d'hystérésis a été effectuée sur un film de BLT déposé sur IrO₂ et recuit à 600°C, afin de caractériser les propriétés ferroélectriques de la couche de BLT. Deux électrodes d'aluminium ont été déposées par évaporation, une déposée sur le film et l'autre sur le IrO₂. Une tension triangulaire (± 5 V, 100 Hz) a été appliquée entre deux pointes, l'une placée directement sur la couche, l'autre mise en contact avec l'électrode inférieure du dioxyde de ruthénium. La figure 38 présente le cycle d'hystérésis obtenu et qui confirme le caractère ferroélectrique des couches de BLT. La polarisation rémanente observée est de l'ordre de 15,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, mesurée avec une tension coercitive de 0,15 V en moyenne.

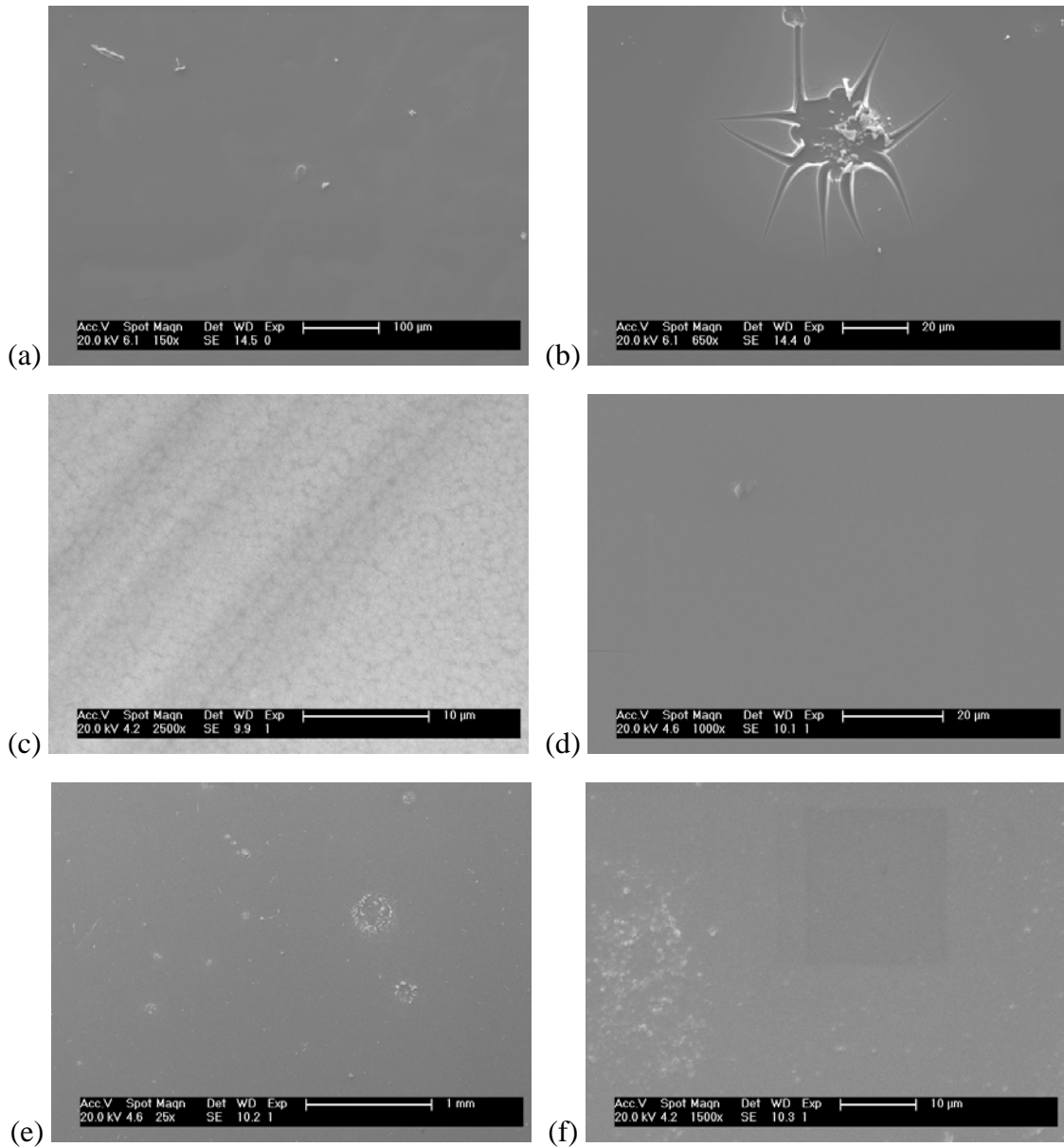


Figure 36 : Micrographies MEB des films obtenus à partir d'une solution aqueuse : (a) film "E" (BLT sur Si) non recuit ; (b) film "E" après un recuit à 500°C suivi d'un refroidissement lent ; (c) film "E" recuit à 600°C puis trempé dans l'azote liquide ; (d) film "F" (BLT sur Pt) non recuit ; (e) film de BLT déposé sur IrO₂ (non recuit) ; (f) film de BLT déposé sur IrO₂ puis recuit à 600°C.

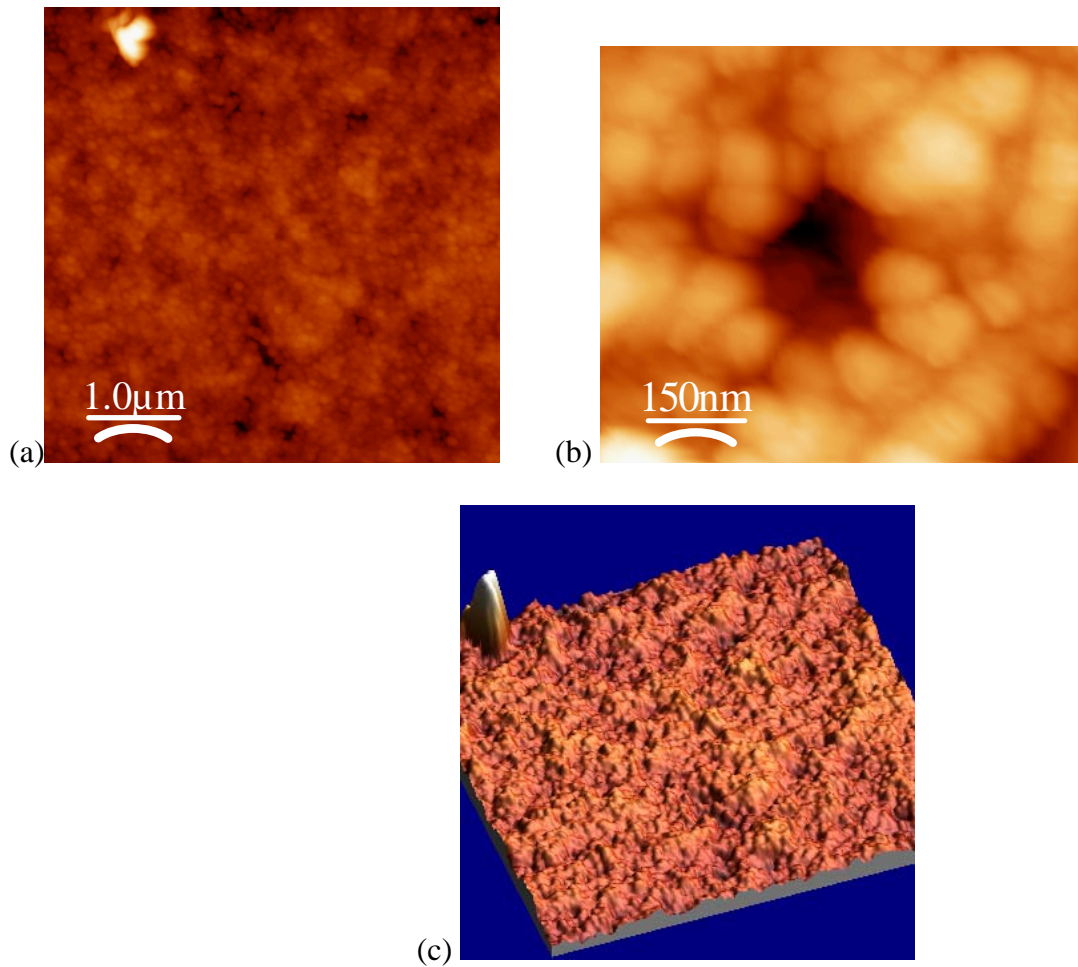


Figure 37 : Images AFM illustrant la topographie d'un film mince de BLT.

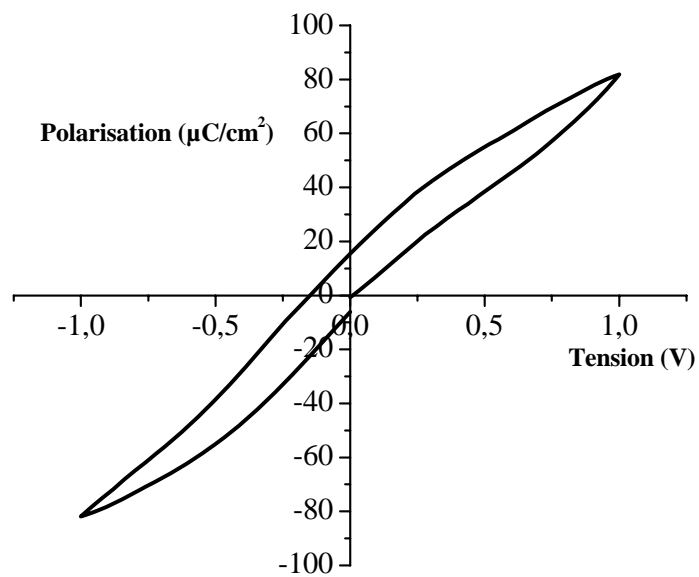


Figure 38 : Cycle d'hystérésis P(V) mesuré sur un condensateur Al/BLT/IrO₂.

V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible de déposer en couches minces différents types d'oxydes ferroélectriques tels que $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Le composé BNN est un ferroélectrique classique de structure bronze de tungstène quadratique alors que le composé BLT cristallise dans une structure de type phase d'Aurivillius.

Les films minces de BNN ont été déposés par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de même composition. La cible a été préparée par réaction à l'état solide à 1200°C . Le dépôt a été fait dans différentes conditions et sur des wafers de Pt/Si et IrO_2/Si . Les films déposés sont amorphes mais on constate cependant un bon état de surface sans défauts apparents. Plusieurs essais de recuits post-dépôt ont été faits à des températures différentes et sur des durées variables afin de déterminer les conditions d'obtention d'une phase cristallisée de type bronze de tungstène. Malheureusement, par diffraction de rayons X, il a été difficile de mettre en évidence une phase cristallisée, cette difficulté étant certainement liée à une épaisseur fine des couches ainsi qu'à la contribution des différentes phases constitutives du substrat. L'analyse morphologique par MEB a montré que les films déposés à température ambiante sur Pt/Si sont de bonne qualité, avant comme après recuit. En revanche le dépôt à 200°C sur le même substrat conduit à des couches dont l'état de surface n'est pas satisfaisant, même après recuit. Enfin, les films déposés sur IrO_2/Si à 200°C sont également de bonne qualité.

Concernant la phase BLT, des solutions ont été préparées par deux méthodes de synthèse :

- voie sol-gel avec comme produits de départ les acétates de Bi et de La et l'isopropoxide de Ti dissous dans l'acide acétique,
- voie aqueuse utilisant le citrate de bismuth, l'oxyde de La et l'isopropoxide dissous dans l'eau distillée.

Des couches minces ont été déposées par spin-coating à partir des solutions obtenues. Les dépôts ont été effectués sur différents wafers afin d'appréhender l'effet de la couche supérieure du substrat sur la croissance et la qualité du film.

Les résultats de l'analyse microstructurale ont montré que les films déposés sur IrO_2/Si sont satisfaisants avant comme après traitement thermique, l'état de surface dépendant

néanmoins des conditions de dépôt utilisées. Tous les dépôts effectués sur un substrat Pt/Si ne sont pas de bonne qualité, et la goutte après son dépôt sur le substrat, est totalement éjectée.

La mesure d'épaisseur des films par ellipsométrie a montré que les films de BNN présentent une épaisseur moyenne (70 nm en moyenne). Alors que ceux de BLT sont de plus faible épaisseur (15 nm en moyenne). Pour les deux types de composés les films présentent une épaisseur homogène sur toute la surface du film.

L'analyse par MET réalisée sur des poudres BLT obtenues par les deux méthodes, montre que la forme et la taille des grains sont semblables. En revanche, les grains obtenus par la voie sol-gel ont tendance à former de gros amas alors que ceux obtenus à partir de la solution aqueuse tendent à se regrouper pour former de petits amas. Les grains sont bien cristallisés et ne présentent que peu de défauts.

Références

- [1] O’Kane D. F., Geiss E. A., Burns G. & Scott B. A. (1967). *Bulletin American Physics Society*, 12, 1079.
- [2] Geusic J. E., Levinsten H. J., Rubin J. J., Singh S. & Van Uitert L. G. (1967). *Applied Physics Letters*, 11, 269.
- [3] Geusic J. E., Levinstein H. J., Singh S., Smith R. C. (1968). *Applied Physics Letters*, 12, 308.
- [4] Geiss E. A., Burns G., O’Kane D. F. & Smith A. W. (1967). Ferroelectricity in KNbO_3 - SrNb_2O_6 and related systems. *Applied Physics Letters*, 11, 233.
- [5] Van Uitert L. G., Levinsten H. J., Rubin J. J., Capio C. D., Dearbon E. F. & Bonner W. A. (1968). Some characteristics of niobates having “filled” tetragonal tungsten bronze-like structures. *Materials Research Bulletin*, 3, (1), 47-57.
- [6] Van Uitert L. G., Rubin J. J., & Bonner W. A. (1968). Some characteristics of niobates having “filled” tetragonal tungsten bronze-like structures. *Materials Research Bulletin*, 4, (1), 47-57.
- [7] Carruthers J. R. & Grasso M. (1969). Ternary phase equilibria of barium sodium niobate. *Materials Research Bulletin*, 4, 7, 413-423.
- [8] Scott B. A., Geiss E. A. & O’Kane D. F. (1969). Phase equilibria in the NaNbO_3 --- BaNb_2O_6 system. *Materials Research Bulletin*, 4, (2), 107-117.
- [9] Burss G. & O’Kane D. F. (1969). Transition temperature variations in sodium barium niobate and related compositions. *Physics Letters*, 28A, (11), 776-777.
- [10] Burns G., Geiss E. A., O’Kane D. F., Scott B. A. & Smith A. W. (1969). *Journal of Applied Physics*, 40, 901.
- [11] Van Uitert L. G., Rubin J. J., Grodkiewicz W. H., & Bonner W. A. (1969). Some characteristics of Ba, Sr, Na niobates. *Materials Research Bulletin*, 3, (1), 63-67.
- [12] Smolenski G. A., Kraink N. N., Isupov V. A., Myl’Nikova I. E., Plotnikova N. V. & Ch’ang Wang-Thiau. (1969). *Izv. Akad. Nauk, USSR Ser. Fiz.*, 33, 1123.
- [13] Geiss E. A., Scott B. A., Burns G., O’Kane D. F., & Segmüller A. (1969). Alkali Strontium-Barium-Lead Niobate Systems with a tungsten bronze structure: crystallographic properties and curie points. *Journal of American ceramic society*, 52, 279-281.
- [14] Burns G., Geiss E. A., O’Kane D. F., Scott B. A. & Smith A. W. (1970). *Journal Physics Society Japan*, 28, 153.
- [15] Ainger F. W., Bickley W. P. & Smith G. V. (1970). The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure. *Proc. Brit. Cer. Soc.*, 18, 221-237.
- [16] Geiss E. A., Scott B. A., Burns G., Smith A. W., Olson B. L. & O’Kane D. F. (1970). Tungsten bronze-type crystals grown in molten solutions of the pseudosystem KNbO_3 --- LiNbO_3 --- BaNb_2O_6 . *Materials Research Bulletin*, 5, (2), 109-115.
- [17] Barry J. D., Darien A., Dawkins B. T., Freedman P., M. Heitman J., Kennedy C. J., Lyon J. K., Mattasov G., Matulka D. D., Whited C. E. & Zack D. M. (1976)., *IEEE Trans. Commun.*, 470.

- [18] Rothrock L. R. and Quandt H. D. (1974). Developpement of optimized Quality Barium Niobate Crystals. *AFAL TR*, 74, 348.
- [19] Burns G., O’Kane D. F., Giess E. A., & Scott B. A. (1968). Ferroelectric properties of the $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ - LaNb_3O_5 system. *Solid State Communications*, 6, 223-226.
- [20] Ravez J., El Alaoui-Belghiti H., Elaatmani M. & Simon A. (2001). Relation between ionic order or disorder and classical or relaxor ferroelectric behaviour in two lead-free TKWB-type ceramics. *Materials Letters*, 47, 159–164.
- [21] Watanabe H., Mihara T., Yoshimori H. & Paz de Araujo G. A. (1995). *Jpn. Journal Applied Physics*, 34, 5240.
- [22] Yoshimura K., Ishinabe M., Okamura S. & Tsukamoto T. (1995). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 2425.
- [23] Matsumura A., Kamaike Y., Horiuchi T., Shimizu M., Shiosaki T. & Matsushige K. (1995). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 5258.
- [24] Kijima T., Satoh S., Matsunaga H. & Koba M. (1996). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 35, 1246.
- [25] Auciello O., Mantese L., Duarte J., Chen X., Rou S. H., Kingon A. I., Schreiner A. F. & Krauss A. R. (1993). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 73, 5197.
- [26] Masuda A., Yamanaka Y., Tazoe M., Yonezawa Y., Morimoto A. & Shimizu T. (1995). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 5154.
- [27] Oishi Y., Wu W., Fumoto K., Okuyama M. & Hamakawa Y. (1996). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 34, 1242.
- [28] Ravez J., Budin J. P., & Hagenmuller P. (1972). Etude Comparative des Propriétés Cristallographiques, Diélectriques et d’optique Non Linéaire des Phases $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$ (A = Ca, Sr, Ba, B = Ca, Sr, Ba, C = Na, K) de Type “Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques“. *Journal of solid state chemistry*, 5, 239-246.
- [29] Scott J.F. & Araujo CA. (1989). *Science*, 249, 1400-5.
- [30] Scott J.F. (1999). *Jpn. Journal of Applied Physics*, 38, 2272-4.
- [31] Ji Cheul B., Sang Su K., Eun Kyung C., Tae Kwon S., Won-Jeong K. Yong-ILL L. (2005), Ferroelctric properties of lanthanum-doped bismuth titanate thin films grown by a sol-gel method. *Thin Solid Films*, 472, 90-95.
- [32] Noguchi Y., Miyayama M. & Kudo T. (2000). *Journal of Applied Physics*, 88, 2146.
- [33] Du X. & Chen I.-W. (1998). *Materials Research Society Symposium Procedur*, 493, 261.
- [34] Tankaka H. & Kiwai T. (1995). *Journal of Applied Physics*, 34, 5146-9.
- [35] Cummins SE., Cross LE. (1968). Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 39, 2268-2274.
- [36] Hong SH., Mckinstry ST. & Messing LG. (2000). *Journal of American Ceramic Society*, 83, 113-8.
- [37] Jung D. & Kim KN. (2001). *J. Korean Physic Society*, 39, 80-6.
- [38] Park B.H., Kang B.S., Bu S.D., Nch T.W., Lee J., Jo W. (1999). Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature* (London), 401, 682.

- [39] Hou Y., Xu X.-H., Wang H. & Shang S.-X. (2001). *Applied Physic Letters*, 78, 1733.
- [40] Sun C.-L., Chen S.-Y., Chen S.-B. & Chin A. (2002). *Applied Physic Letter*, 80, 1984.
- [41] Shimakawa Y., Kubo Y., Tauchi Y., Asano H., Kamiyama T., Izumi F. & Hirai Z. (2000). *Applied Physic Letter*, 79, 2791.
- [42] Shimakawa Y., Kubo Y., Nakagawa Y., Goto S., Kamiyama T. & Izumi F. (2000). *Physic Review B*, 61, 6559.
- [43] Kim S., Miyayama M. M. & Yanagida H. (1995). *Journal of Ceramic Society Jpn.*, 102, 315.
- [44] Yi I., Miyayama M. (1996). *Trans. Materials Research Society Jpn.*, 20, 660.
- [45] Park Y., Miyayama M. & Kudo T. (1999). *Journal of Ceramic Society Jpn.*, 107, 413.
- [46] Aurivillius B. (1949). Mixed bismuth oxides with layer lattices II. *Arkiv Kemi*, 2, 499-512.
- [47] Subbarao E.C. (1962). *J. Physics Chemistry of Solids*, 23, 665.
- [48] Newnham R.E., Wolfe R. W. & Dorrian J. F. (1971). Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family. *Materials Research Bulletin*, 6, (10), 1029-1039.
- [49] Paz de Araujo C.A., Cuchiaro J. D., McMillan L. D., Scott M.C. & Scott J. F. (1995). *Nature*, 374, 625.
- [50] Chon U., Jang H. M., Lee S-H., Yi C. G. (2001). Formation and characteristics of highly c-axis-oriented $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ and $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates. *Journal of Materials Research*, 16, 3124.
- [51] Wu D., Li A., Zhu T., Liu Z., Ming N. (2000). Ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films prepared by chemical solution deposition. *Journal of Applied Physics*, 88, 5941.
- [52] Bu S.D., Kang B.S., Park B.H. & Noh T.W. (2000). Composition dependence of the ferroelectric properties of lanthanum-modified bismuth titanate thin films grown by using pulsed laser deposition. *Journal of Korean Physics Society*, 36, L9.
- [53] Lee H. N., Hesse D., Zakharov N., Gösele U. (2002). Ferroelectric $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films of uniform a-axis orientation on silicon substrates. *Science*, 296, 2006.
- [54] Noguuchi Y., Miwa I., Goshima Y. & Miyayama M. (2000). Defect control for large remanent polarization in bismuth titanate ferroelectrics doping effect of higher-valent cations. *Jpn. Journal of Applied Physics*, 39, L1259.
- [55] Takenaka T. & Sakata K. (1981). Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure oxides. *Ferroelectrics*, 38, 769.
- [56] Hardy A., Van Werde K., Vanhoyland G., Van Bael M.K., Mullens J. & Van Poucke L.C. (2003). Study of the decomposition of an aqueous metal–chelate gel precursor for $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by means of TGA–FTIR, TGA–MS and HT–DRIFT. *Thermochimica Acta*, 397, (1-2), 143-153.

Chapitre VI

Elaboration et caractérisation de films minces de RuO₂

- VI.1 Synthèse de solution de RuO₂
- VI.2 Films minces de RuO₂
- VI.3 Dépôt de films de RuO₂ sur différents films ferroélectriques
- VI.4 Mesures catalytiques
- VI.5 Conclusion

L'oxyde de ruthénium RuO₂ appartient à la famille des oxydes des métaux de transition. Il cristallise dans une structure de type rutile dans laquelle les atomes s'arrangent selon des octaèdres d'oxygène MO₆ (avec M : métal de transition) partageant des arêtes et formant des chaînes parallèles à l'axe cristallographique c (figure 1). Dans la famille des rutilés, on trouve des oxydes tels que TiO₂, SnO₂, NbO₂ ou encore RuO₂. L'oxyde RuO₂ possède une conductivité électrique de type métallique sur un large domaine de température [1-3], résultant des états 4d du ruthénium partiellement remplis [4,5]. Par ailleurs, il possède une bonne stabilité sous air et à haute température (< 700°C). Pour l'ensemble de ces raisons, les films minces de RuO₂ sont attractifs et peuvent être utilisés comme matériau d'électrode dans les dispositifs microélectroniques [6-8]. Plusieurs techniques de dépôt des couches minces ont été largement utilisées pour l'oxyde RuO₂ : pulvérisation cathodique DC ou RF [9], dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur organo-métallique (« MOCVD ») [10-13], dépôt par ablation laser (« PLD ») [14], méthode sol-gel [15] ; pyrolyse d'un spray [16].

Récemment, des couches minces de RuO₂ polycristallin ont été utilisées comme des électrodes dans des condensateurs (électrode/diélectrique/électrode) intégrés dans les mémoires non volatiles ferroélectriques FeRAM ou volatiles dynamiques DRAM [17,18]. Dans la plupart des dispositifs actuels, les électrodes sont en platine. Le remplacement du platine par une électrode oxyde permet de limiter le rôle des lacunes d'oxygène expliquant les phénomènes de fatigue observés dans les matériaux ferroélectriques de type PZT. Berstein *et al.* ont obtenu une amélioration importante de la résistance à la fatigue de condensateurs ferroélectriques à base de PZT en utilisant l'oxyde RuO₂ en remplacement du platine [19].

L'utilisation de l'oxyde de ruthénium comme électrode dans les condensateurs électrochimiques a plusieurs avantages. Une capacité spécifique maximale de 768 F.g⁻¹ a été observée pour un oxyde de ruthénium amorphe [20], ce qui est environ 10 fois plus élevé que celle obtenue avec du carbone.

Le ruthénium (Ru) subit facilement des réactions d'oxydoréduction et cette propriété joue un rôle très important dans la formation des oxydes de ruthénium [21]. L'effet redox est souvent observé dans les processus d'« adsorption/désorption », où l'adsorption de Ru est déterminée par son degré d'oxydation [22]. Dans cette partie, nous avons essayé d'étudier les propriétés catalytiques de l'oxyde RuO₂ se présentant sous forme de poudre ou de films minces. Cet oxyde a ensuite été utilisé comme électrode supérieure d'un condensateur ferroélectrique.

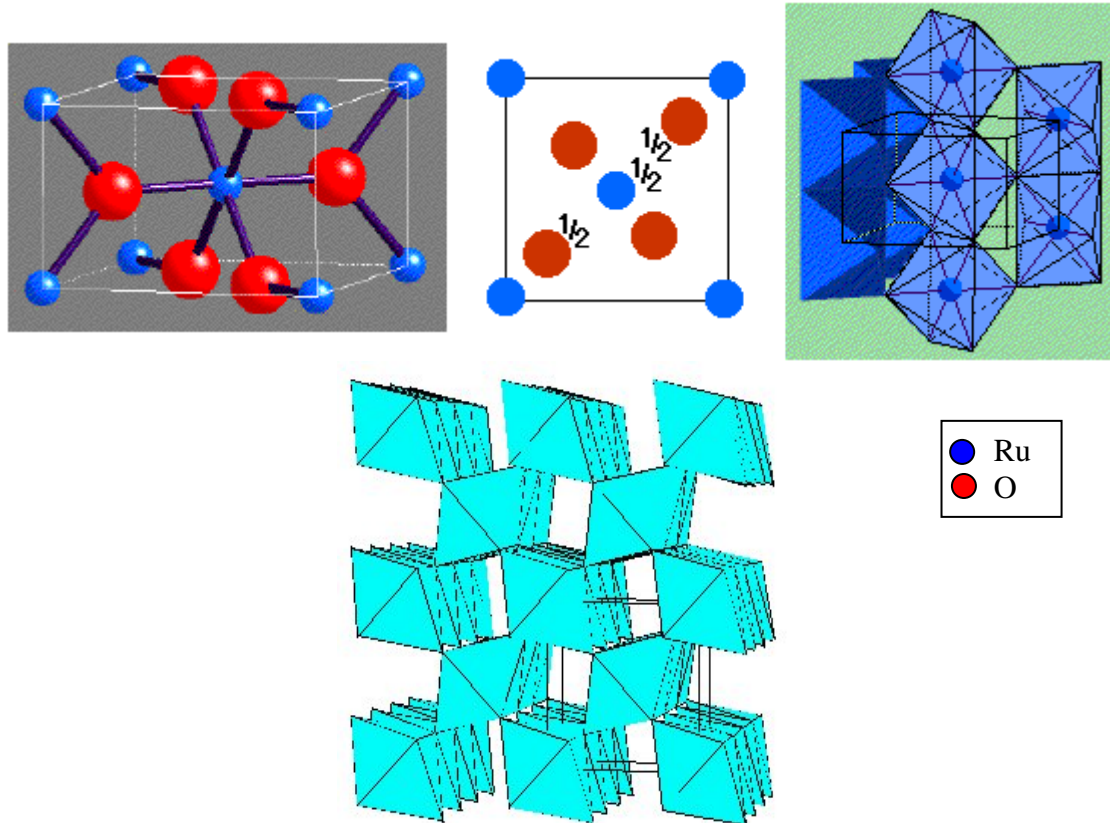


Figure 1 : Représentation de la structure cristallographique de type rutile.

VI.1 Synthèse de solution de RuO₂

La synthèse de l'oxyde RuO₂ a été réalisée à partir de la méthode sol-gel, le sol étant utilisé pour le dépôt de films par spin coating ou l'élaboration de poudres de granulométries variables [23].

VI.1.1 Protocole de synthèse

Le précurseur de départ utilisé est le tri-chlorure de ruthénium RuCl₃, les solvants utilisés sont l'éthanol absolu, l'eau oxygénée et l'ammoniaque. La synthèse a été faite à l'aide de deux solvants différents : un premier essai a été réalisé avec de l'eau distillée, un second avec de l'éthanol absolu (figure 2). Le chlorure RuCl₃ est dissous dans l'éthanol absolu, le mélange est de couleur noir. Puis, un volume de NH₄OH (1N) est versé en goutte à goutte et sous agitation. La solution est noire. Ensuite, l'eau oxygénée H₂O₂ est ajoutée tout en maintenant l'agitation. La réaction est exothermique donnant lieu à la formation de bulles et d'une fumée blanche. La solution colloïdale formée est enfin mise sous agitation pendant 4h. La solution obtenue est séparée en deux moitiés : une partie est utilisée pour la préparation du xérogel et ensuite de poudre de RuO₂ ; l'autre moitié est conservée pour le dépôt des couches minces. Enfin, les deux parties sont laissées reposer pendant 24 heures.

VI.1.2 Préparation des poudres

La partie de la solution, conçue pour la préparation des poudres, est laissée évaporée pour former un précipité. Le précipité est mis à l'étuve à 80°C pendant 2 jours. On obtient alors un xérogel noir qui est broyé avant d'être traité thermiquement. Le traitement thermique est réalisé à plusieurs températures (450°C, 475°C et 500°C) durant 4 heures. Après chaque traitement thermique, la poudre est broyée et analysée par diffraction des rayons X.

VI.1.3 Caractérisation des poudres

VI.1.3.1 Étude cristallographique

Les poudres de RuO₂ obtenues sont analysées par diffraction de rayons X. Le diffractomètre utilisé est de type Siemens-Bruker D5000.

La figure 3 compare les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les poudres obtenues à partir de la solution «A» et traitées à différentes températures. Elle montre que la phase RuO₂ est obtenue dès 450°C. L'augmentation de la température permet d'améliorer la cristallinité de la poudre mais on peut constater qu'à 500°C l'apparition de traces de ruthénium métallique indiquant une certaine instabilité de l'oxyde.

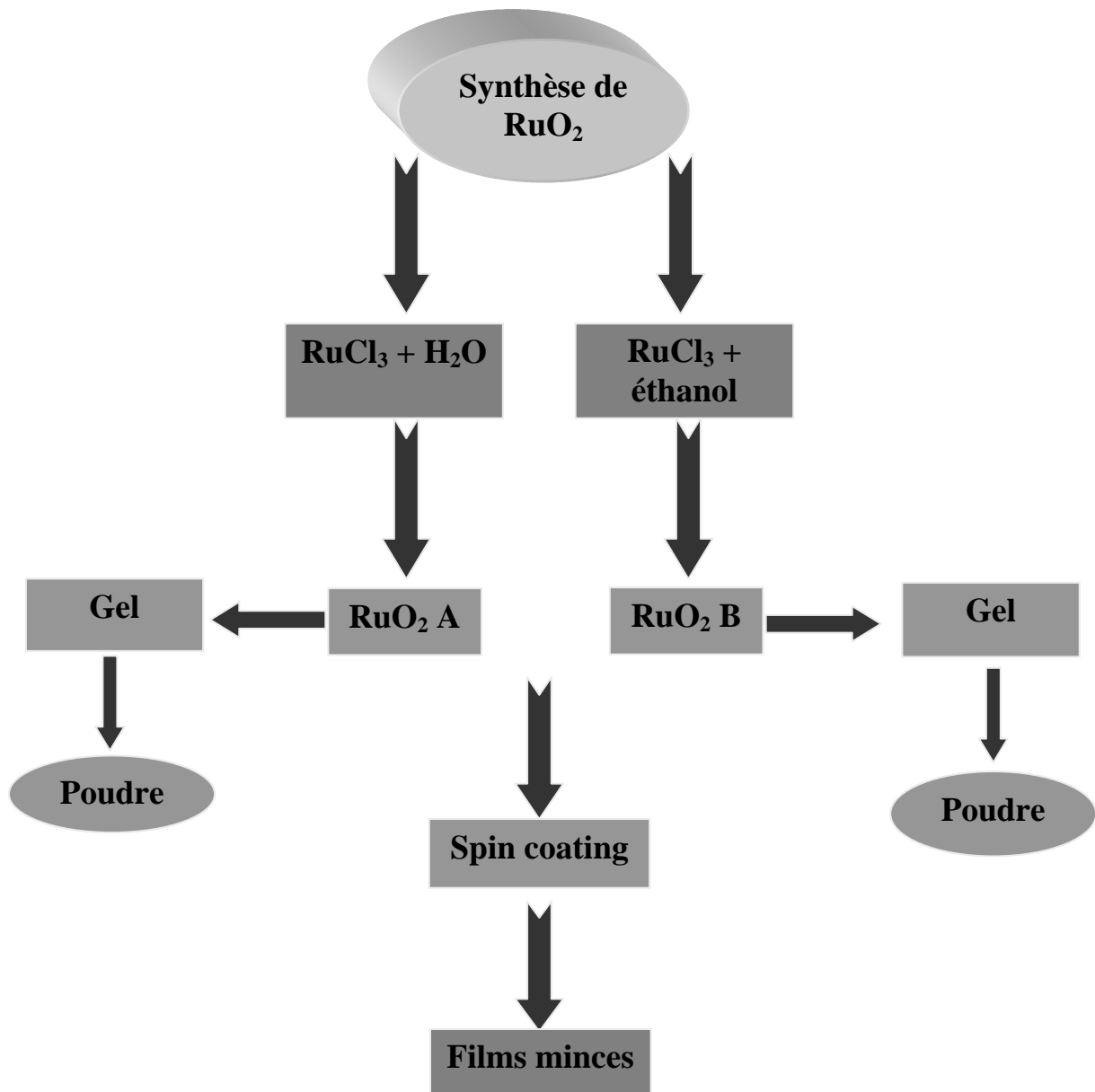


Figure 2 : Protocole de synthèse des solutions permettant d'obtenir l'oxyde RuO₂.

VI.1.3.2 Microscopie électronique à balayage

La poudre obtenue est caractérisée par microscopie électronique à balayage afin de déterminer la morphologie des grains et leur taille approximative.

La figure 4 présente les micrographies MEB et le spectre EDS de l'oxyde RuO₂ après traitement thermique à différentes températures. Les images montrent que la poudre est constituée de grains fins, de taille inférieure à 0,5 µm. Les grains ont une forme sphérique et homogène. L'analyse chimique de la figure 4-c confirme la composition de la phase obtenue (RuO₂).

VI.2 Films minces de RuO₂

VI.2.1 Dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces de RuO₂ a été effectué par spin coating à partir des deux solutions obtenues A et B. Les dépôts ont été faits sur deux types de substrats : silicium et silicium platiné. Les essais ont été réalisés dans différentes conditions, et les résultats obtenus montrent que la qualité des films diffère notablement. Les conditions de dépôt des films minces sont résumées sur les tableaux 1 et 2 pour les solutions A et B respectivement. Après dépôt de chaque couche, l'échantillon est chauffé à 80°C pendant 2 minutes afin d'évaporer le solvant. Pour certains des échantillons, la qualité des couches supérieures devient moins bonne.

Les premiers essais ont été réalisés à partir des solutions non modifiées : cette voie donne des films minces de mauvaise qualité, avec apparition de petits grains sur les couches. Il faut également noter le rôle du vieillissement de la solution : plus la solution vieillit plus la solution est homogène et meilleure est la qualité des dépôts. L'effet du pH est également très important pour la qualité des films déposés. Des essais ont été faits avec des solutions acides. Le pH des solutions est régulé par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl à 34-35N avec agitation.

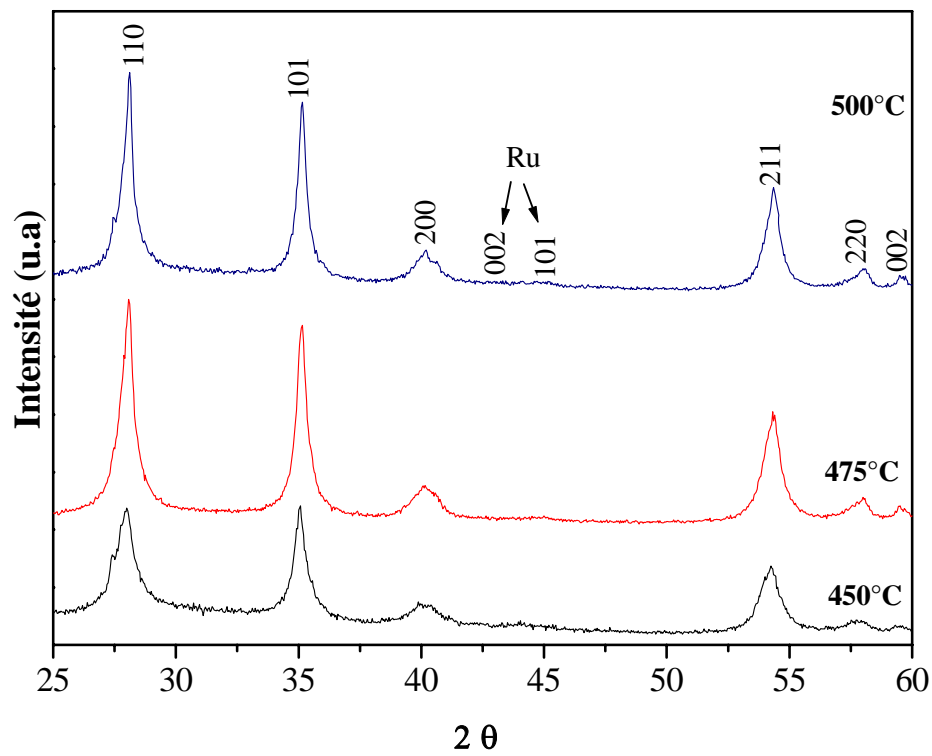


Figure 3 : Diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés sur des poudres de RuO₂ obtenues à partir de la solution A traitées à différentes températures.

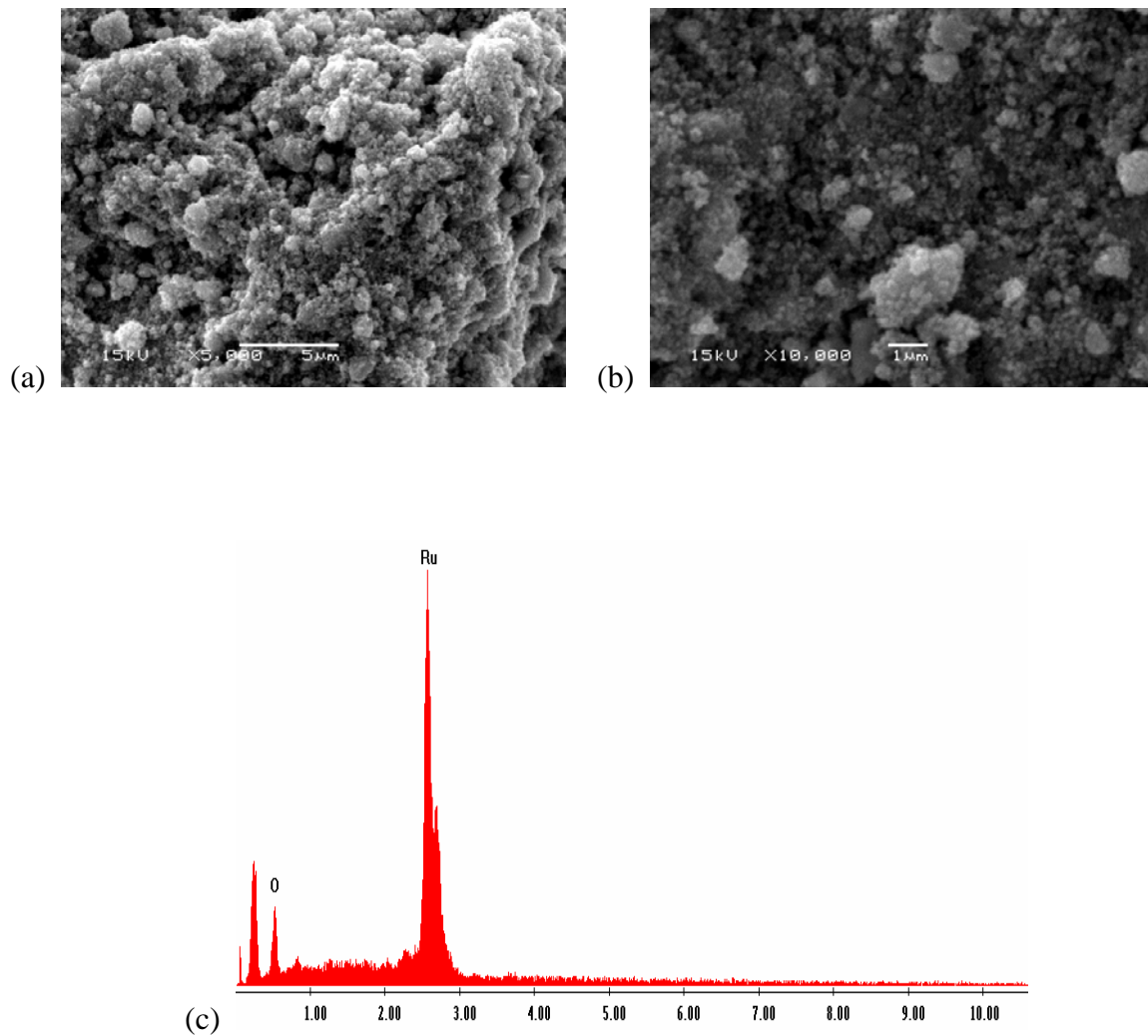


Figure 4 : Micrographies MEB de la poudre de RuO_2 (a) et (b) et spectre EDS (c).

Tableau 1 : Conditions de dépôt des films minces de RuO₂ à partir de la solution A.

| Dépôt | pH | Nature du substrat | Palier 1 | | | Palier 2 | | | Nombre de couches |
|-------|-----|--------------------|---------------|----------------------|-----------|---------------|----------------------|-----------|-------------------|
| | | | Vitesse (rpm) | Accélération (rpm/s) | Temps (s) | Vitesse (rpm) | Accélération (rpm/s) | Temps (s) | |
| I | 6,5 | Si | 2000 | 1500 | 30 | 0 | 1500 | 1 | 10 |
| II | 6,5 | Si | 2000 | 1500 | 30 | 0 | 1500 | 1 | 13 |
| III | 0,3 | Si/Pt | 4000 | 2000 | 15 | 0 | 1500 | 1 | 6 |
| IV | 6,9 | Si/Pt | 2000 | 1500 | 15 | 0 | 1000 | 1 | 10 |
| V | 6,9 | Si/Pt | 4000 | 2000 | 15 | - | - | - | 10 |

Tableau 2 : Conditions de dépôt des films minces de RuO₂ à partir de la solution B.

| Dépôt | pH | Nature du substrat | Palier 1 | | | Nombre de couches |
|-------|------|--------------------|---------------|----------------------|-----------|-------------------|
| | | | Vitesse (rpm) | Accélération (rpm/s) | Temps (s) | |
| VI | 5,9 | Si/Pt | 2000 | 1500 | 15 | 1 |
| VII | 0,45 | Si | 4000 | 2000 | 15 | 6 |
| VIII | 0,45 | Si/Pt | 4000 | 2000 | 15 | 6 |

VI.2.2 Traitements thermiques des films minces

Quelques uns des films minces obtenus ont été traités thermiquement dans le but de former la phase RuO₂. Avant traitement thermique, les échantillons sont préchauffés à 80°C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante. Les dépôts sont ensuite recuits à 450°C, 475°C ou 500°C pendant une durée de 4 heures.

VI.2.3 Caractérisation

VI.2.3.1 Etude cristallographique

Une caractérisation par diffraction de rayons X est effectuée avant et après chaque traitement thermique. Le diffractomètre utilisé est de marque Siemens-Brucker D5000 placé en configuration « incidence rasante ». L'angle d'incidence est fixé à 0,5°, le pas angulaire à 0,05°, le temps de comptage à 300 secondes et la plage angulaire explorée couvre 25 à 60° en 2θ. La figure 5 compare les diagrammes de diffraction enregistrés sur des films recuits à 450, 475 et 500°C. On observe que la phase RuO₂ est formée dès 450°C et que la cristallinité de la couche s'améliore lorsque la température de recuit augmente (diminution de la largeur à mi-hauteur des réflexions de Bragg).

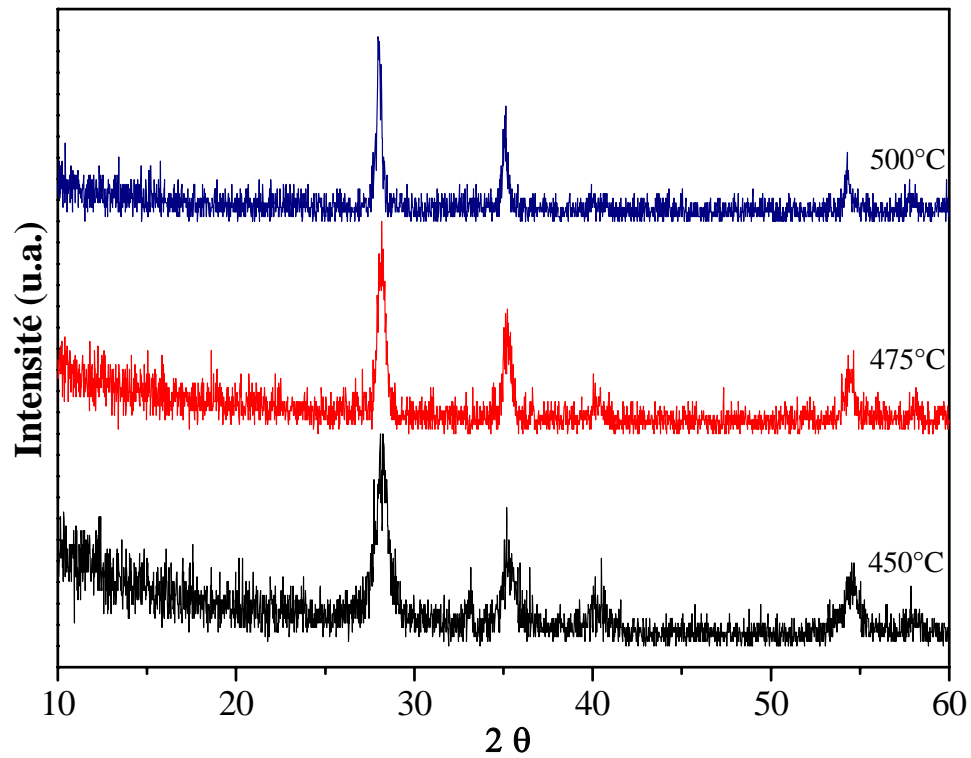


Figure 5 : Diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés sur des films de RuO₂ déposés sur un substrat de silicium et recuits à différentes températures.

VI.2.3.2 Microscopie électronique à balayage

Une analyse microstructurale par MEB est réalisée sur quelques films obtenus. La figure 6 montre les micrographies de films issus de différents dépôts A et B (*cf.* tableaux 1 et 2). La figure 6-a représente un dépôt II (de type A) sans traitement thermique : le film est relativement continu avec quelques rares craquelures. Le même film après traitement thermique à 450°C (figure 6-b) présente des discontinuités intergranulaires dominantes. Les micrographies 6-c, 6-d, 6-e et 6-f correspondent aux films de type III (A) : des cavités sont déjà présentes avant recuit, et après recuit le phénomène de cavitation s'amplifie. La couche mince a donc évolué pendant le traitement thermique.

La figure 6-g présente la micrographie du dépôt IV avant traitement thermique. Le film obtenu est de bonne qualité. Les micrographies 6-h et 6-i correspondent aux dépôts IV et V après traitement thermique : les deux dépôts se distinguent uniquement par les conditions de dépôt. En effet, les conditions IV comportent deux paliers au lieu d'un seul pour les conditions V. Les deux échantillons sont déposés à partir de la solution A et sont recuits à 500°C. Ces figures montrent que le dépôt IV est plus ou moins continu avec quelques zones de croissance de RuO₂ en masse. Le film est granulé et il y a présence quelques cavités. Le dépôt V est très discontinu. L'utilisation de deux paliers conduit donc à des films de meilleure qualité.

Les dépôts III, IV et V sont tous réalisés sur le même type de substrat et à partir de la solution A (*cf.* tableaux 1 et 2). Pour le dépôt III, le pH de la solution est très acide, alors que celui des dépôts IV et V est plus élevé. On constate en définitive que la meilleure qualité (continuité) est obtenue avec un pH très acide (mode III).

Les micrographies 6-j et 6-k présentent respectivement le dépôt VII avant et après traitement thermique à 500°C. Elles montrent que le film est très poreux, et donc de mauvaise qualité. La figure 6-l illustre la microstructure du dépôt VIII après recuit à 500°C : le film est de bonne qualité. Nous remarquons, en analysant l'ensemble des essais, qu'un nombre très élevé de couches superposées conduit à des dépôts discontinus et de mauvaise qualité. En outre, une cristallisation massive de RuO₂ finit par apparaître. En revanche, lorsque le nombre de couches déposées successivement est limité à 6, les films obtenus semblent de meilleure qualité.

La figure 6-m présente un spectre EDS enregistré sur le dépôt III recuit à 500°C (micrographie 6-f). Le spectre montre la présence dominante de ruthénium par rapport au silicium du substrat ce qui indique une forte épaisseur de la couche de RuO₂.

VI.2.3.3 Mesure d'épaisseur par ellipsométrie

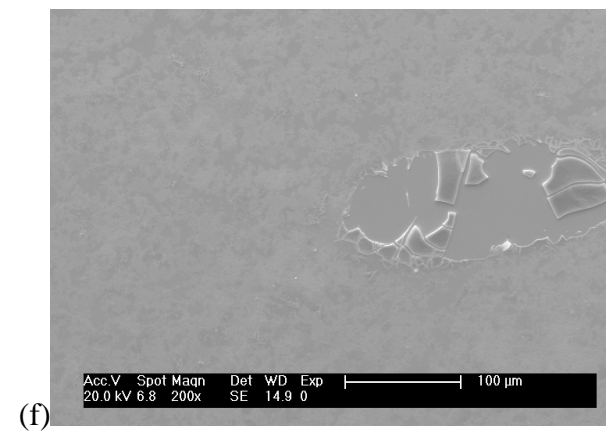
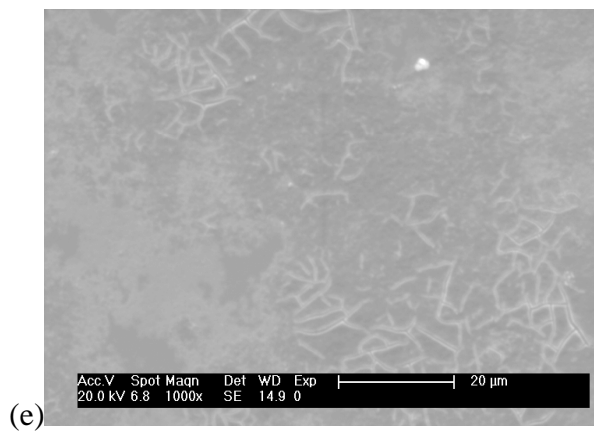
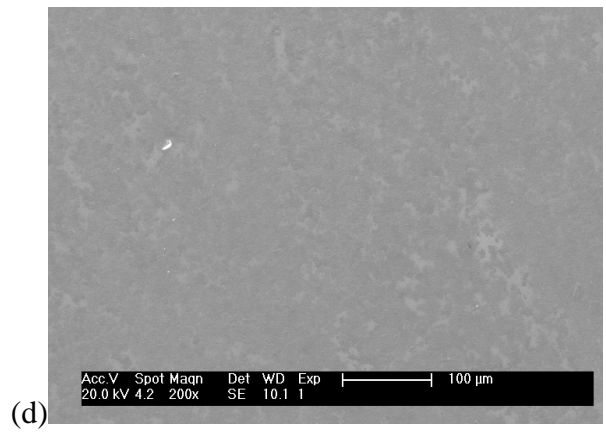
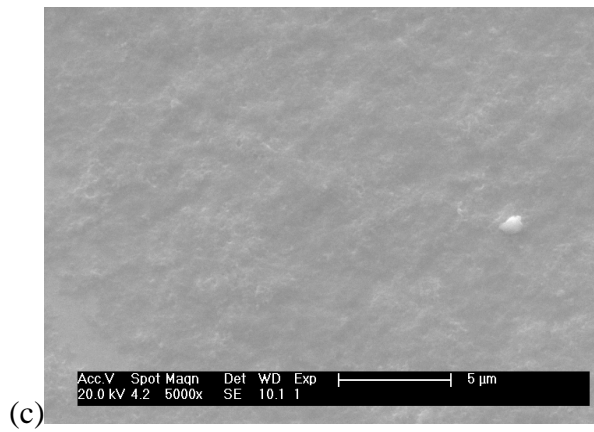
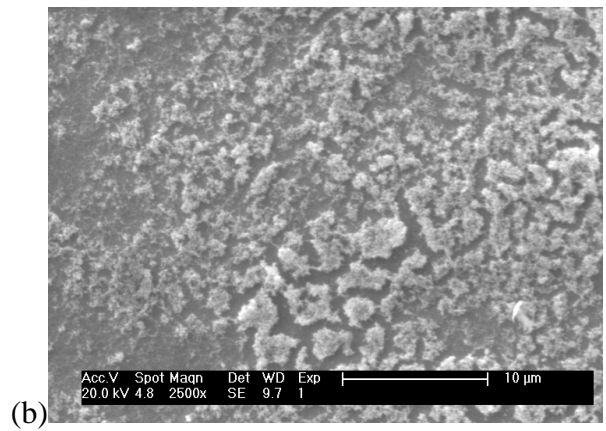
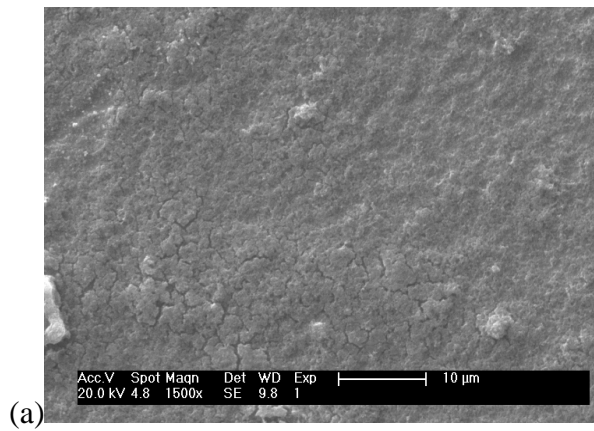
Des mesures d'épaisseur des films d'oxyde de ruthénium ont été réalisées par ellipsométrie. Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur, avec 6 couches déposées, ne dépasse pas 600 Å.

VI.3 Dépôt de films de RuO₂ sur différents films ferroélectriques

L'objectif de cette partie est double : (i) réaliser des multicouches ferroélectriques – oxydes conducteurs pour réaliser de nouveaux condensateurs ; (ii) étudier les propriétés catalytiques de couches de RuO₂ déposées sur des couches de natures diverses. A terme il s'agira de développer des systèmes résonants, capacitifs piézoélectriques, sensibles à des interactions catalytiques. On peut également envisager que le changement de polarisation du film ferroélectrique puisse modifier les caractéristiques du catalyseur déposé par-dessus.

Trois types d'associations à base de RuO₂ ont été étudiées : des empilements RuO₂/Ba₂NaNb₅O₁₅, RuO₂/SrBi₂Ta₂O₉ et RuO₂/Pt. Les couches minces ferroélectriques de BNN sont celles déjà étudiées au chapitre V (déposées sur des substrats dont la couche supérieure était en platine ou en oxyde d'iridium). Comme cela a déjà été précisé, l'oxyde BNN présente une structure de symétrie orthorhombique avec des paramètres de maille : a = 1242, b = 1248 et c = 397,7 pm.

Le tantalate de strontium et de bismuth de formule SrBi₂Ta₂O₉, ou SBT, appartient à une classe importante de composés en feuillets présentant une structure de type phase d'Aurivillius, avec comme formule chimique générale (Bi₂O₂)₂ (A_{m-1}B_mO_{3m-1})₂ (m = 2 pour l'oxyde SBT). Il a un grand intérêt dans le domaine des mémoires non volatiles (FeRAM) car il possède une excellente résistance à la fatigue, et des propriétés électriques remarquables [24-26]. Les couches minces de SBT présentent toutefois une faible polarisation rémanente par rapport à celle mesurée dans les titanates de zirconium et de plomb PZT. Les films minces de SBT peuvent être déposés par différentes méthodes : dépôt à partir d'un précurseur organo-métallique (MOD) [27], dépôt par ablation laser (PLD) [28], dépôt chimique à vapeur à partir d'un précurseur organo-métallique (MOCVD) [29,30] et voie sol-gel [31]. Les films minces de SBT utilisés lors de ce travail ont été déposés par MOCVD sur des empilements



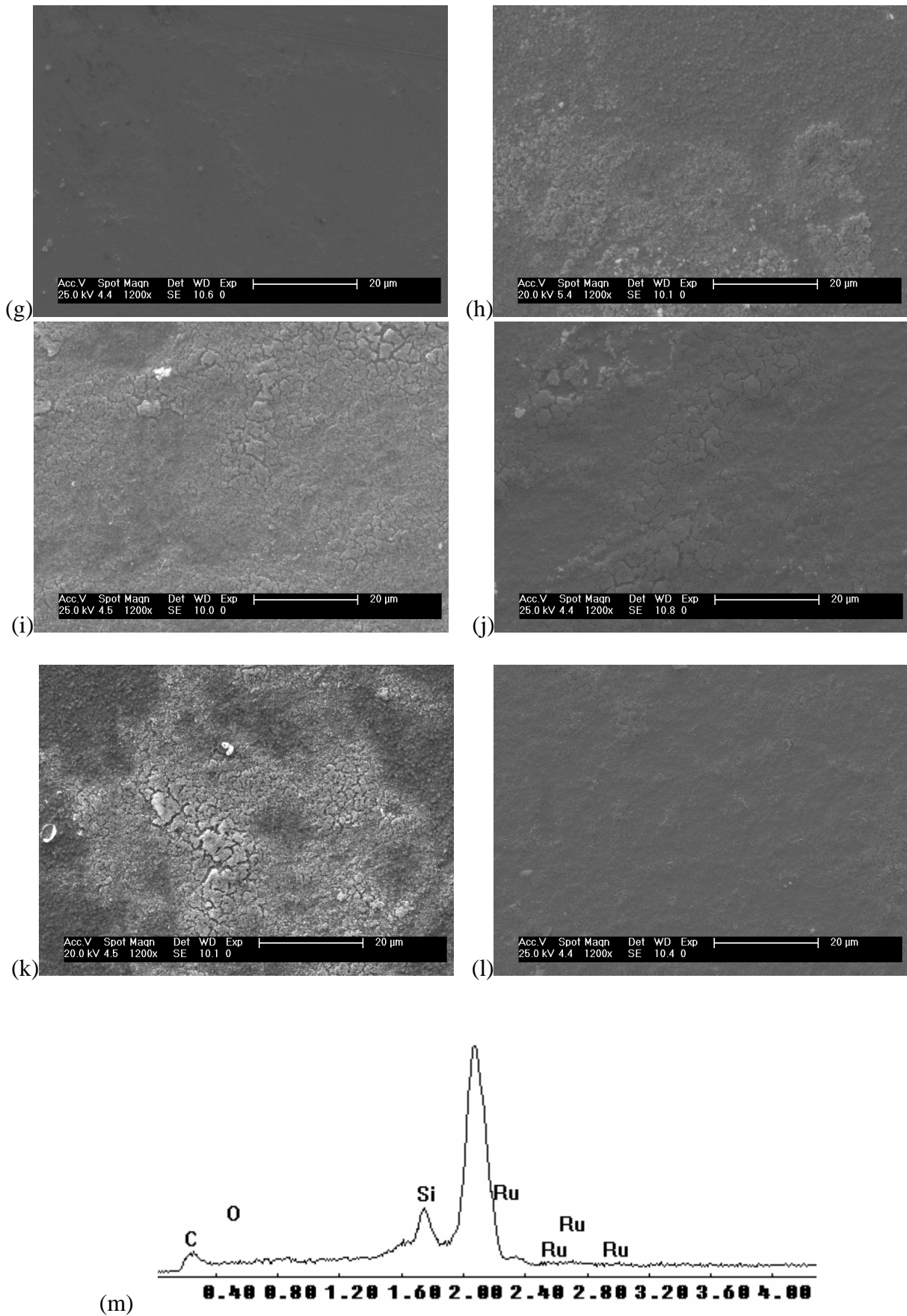


Figure 6 : Micrographies MEB de différents films de RuO₂.

Pt/IrO₂/Ir/TiAlN/SiO₂/Si. L'épaisseur du film de SBT est de l'ordre de 120 nm. L'oxyde SBT présente une structure de symétrie orthorhombique avec un groupe d'espace A₂₁am et des paramètres de maille : a = 552,7 ; b = 553,7 et c = 2499,1 pm.

VI.3.1 Dépôt de l'oxyde RuO₂

Les dépôts des films minces de RuO₂ sur les films de Ba₂NaNb₅O₁₅ et de SrBi₂Ta₂O₉ ont été réalisés par la méthode de spin-coating. Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau 3. Les différents essais ont montré que des conditions optimales étaient obtenues à partir d'un seul palier de spin-coating, avec une vitesse et une accélération élevée, en limitant le nombre de couches à 5 ou 6, et avec des recuits à 80°C pendant 2 minutes entre chaque dépôt.

Tableau 3 : Conditions de dépôt des couches minces de RuO₂ sur divers films ferroélectriques.

| Vitesse (rpm) | Accélération (rpm/s) | Temps (s) | pH | Nombre de dépôts successifs |
|---------------|----------------------|-----------|----|-----------------------------|
| 4000 | 2000 | 15 | 4 | 6 |

VI.3.2 Traitements thermiques des films minces

Les films minces RuO₂/ferroélectriques sont traités dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les dépôts de RuO₂ sur Si. Le traitement se fait en deux paliers, avec comme température intermédiaire 120°C durant 60 minutes, et une température finale de 450°C, avec une durée de 120 minutes. La vitesse du four doit être très faible (~1°C/min), afin de ne pas détériorer les films vu leur sensibilité aux fortes variations thermiques. Le refroidissement est très lent (il correspond à l'inertie thermique du four).

VI.3.3 Caractérisation

VI.3.3.1 Diffraction des rayons X

Les films obtenus après traitement thermique sont caractérisés par diffraction des rayons X. Le diffractomètre est configuré en mode incidence rasante (angle d'incidence = 0,5°) et les conditions d'acquisition étaient les suivantes : pas angulaire de 0,05° en 2θ ; temps de comptage de 300 secondes par pas ; domaine angulaire : 25° à 60° en 2θ.

Lorsque le dépôt est effectué sur un film ferroélectrique de SBT, on constate que les réflexions de Bragg de la phase RuO₂ ainsi que celles associées à la phase SrBi₂Ta₂O₉ sont observées (figure 7). Pour comparaison, la figure 8 présente le diagramme de diffraction (enregistré également sous incidence rasante) de la couche de SBT déposée sur l'empilement Pt/IrO₂/Ir/TiAlN/SiO₂/Si.

VI.3.3.2 Microscopie électronique à balayage

Les films sont caractérisés par MEB après traitement thermique. La figure 9 présente les micrographies des couches de RuO₂ déposées sur des films ferroélectriques de BNN (figure 9a) et de SBT (figure 9b). Les films RuO₂ sur SBT semblent continus et de bonne qualité alors que ceux déposés sur BNN présentent d'importantes craquelures et cavités.

VI.3.3.3 Mesure de cycles d'hystérésis

Une mesure de cycle d'hystérésis a été effectuée sur le condensateur RuO₂/SBT/Pt afin de caractériser les performances de la couche de RuO₂ en tant qu'électrode. Pour cela, une tension triangulaire (± 5 V, 100 Hz) a été appliquée entre deux pointes, l'une placée directement sur la couche de RuO₂, l'autre mise en contact avec l'électrode inférieure de platine (la surface est rayée jusqu'à atteindre le platine). Même si le cycle d'hystérésis apparaît moins saturé que celui habituellement mesuré avec une électrode supérieure en platine, on note tout de même que la qualité de l'interface RuO₂/SBT est suffisante pour permettre de mesurer les caractéristiques ferroélectriques de la couche de SBT [30]. Comme le montre la figure 10, une polarisation rémanente de l'ordre de 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ est mesurée avec une tension coercitive sensiblement inférieure à 2 V (soit un champ électrique coercitif d'environ 150 kV/cm).

VI.4 Mesures catalytiques

VI.4.1 Protocole de mesure

Un dispositif, conçu au laboratoire [23, 32], et couplant un réacteur spécifique avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), a été utilisé pour étudier l'efficacité catalytique des systèmes multicouches sur substrat silicium RuO₂/ferroélectrique/Si. Les tests catalytiques ont été réalisés en présence d'un mélange de méthane-air et en fonction de la température. Lors de son passage sur l'échantillon, le méthane (CH₄) est converti en CO₂ et H₂O, et l'efficacité catalytique est mesurée par le taux de CO₂ (et H₂O) résultant de cette réaction (ci-dessous).

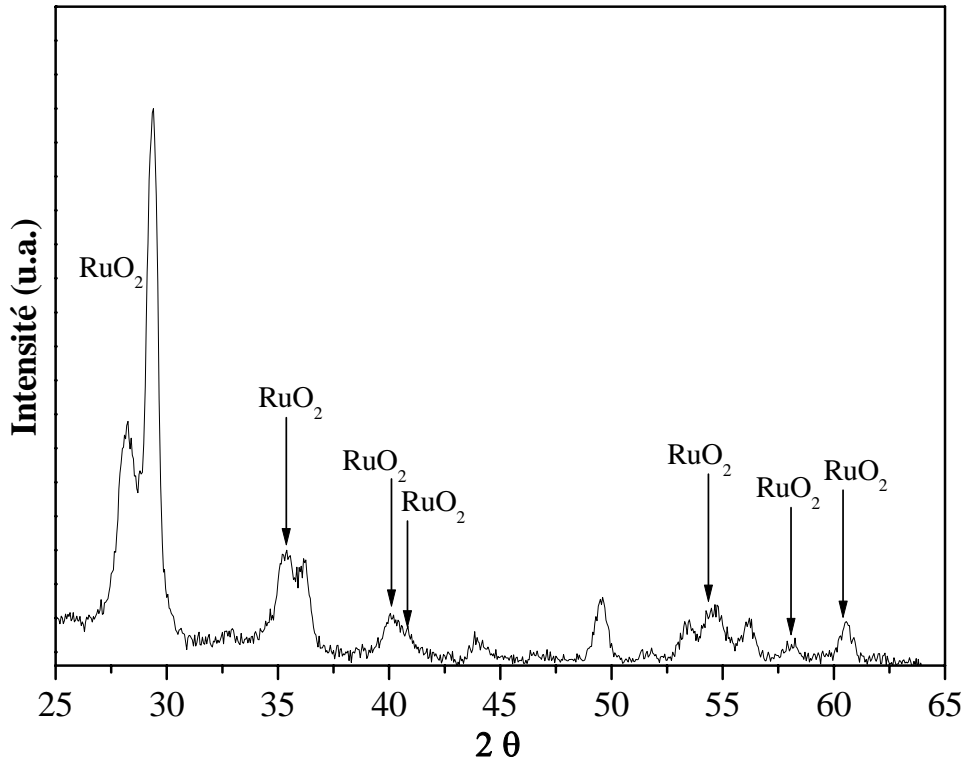


Figure 7 : Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de RuO₂ déposée sur un film ferroélectrique de SBT.

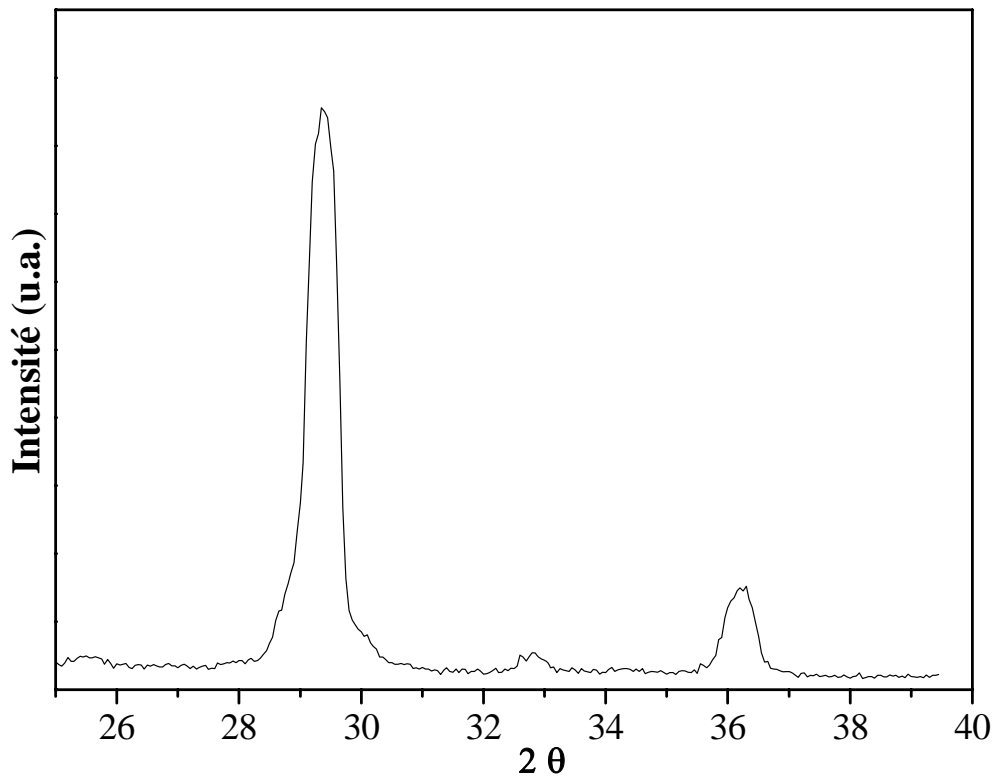


Figure 8 : Diagramme de diffraction de rayons X d'un film de SBT déposé sur un empilement Pt/IrO₂/Ir/TiAlN/SiO₂/Si.

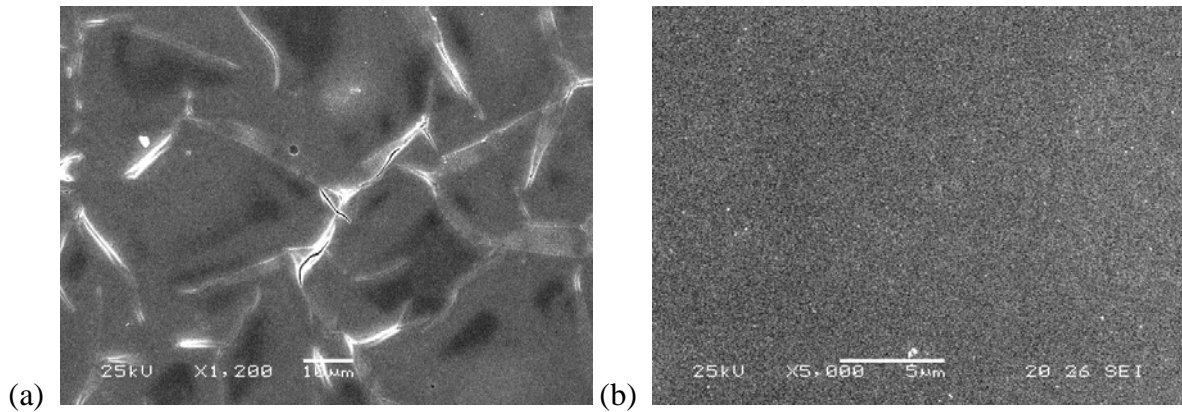


Figure 9 : Micrographies MEB des dépôts de RuO_2 sur BNN (a) et SBT (b).

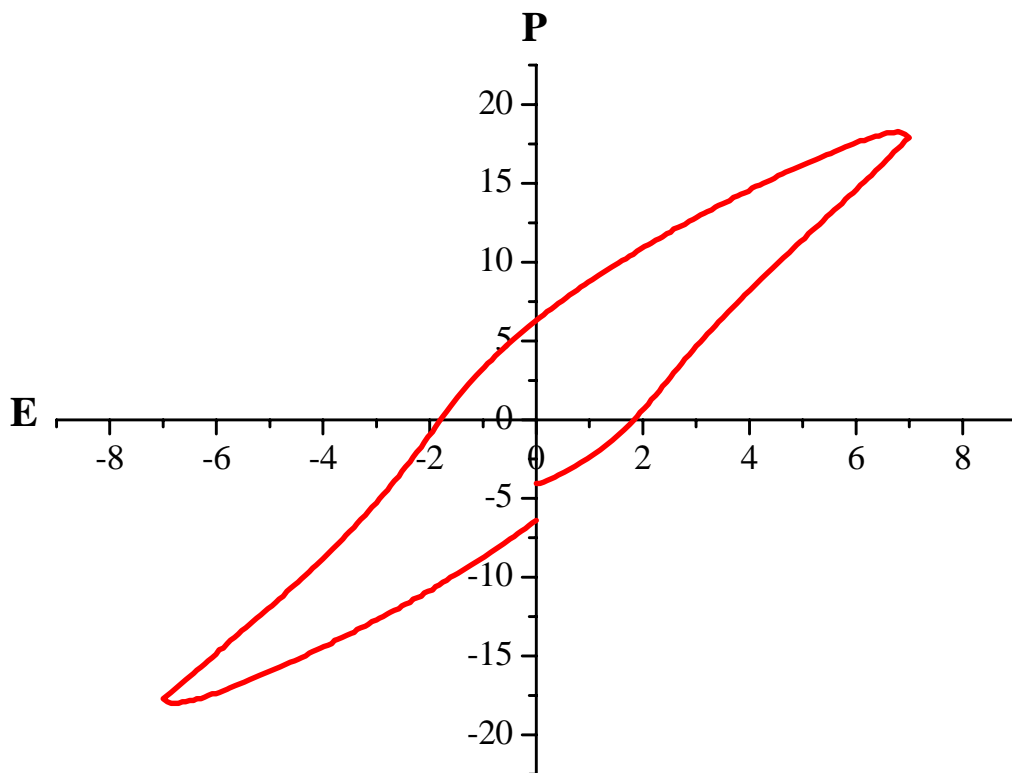
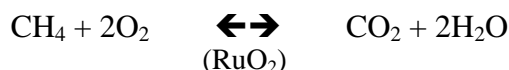


Figure 10 : Cycle d'hystérésis $P(V)$ mesuré sur un condensateur $\text{RuO}_2/\text{SBT}/\text{Pt}$.



Le réacteur est constitué d'une cellule cylindrique dans laquelle l'échantillon peut être soumis à un flux réactif air-méthane. La cellule est chauffée dans un four à des températures situées entre la température ambiante et 500°C. La figure 11 présente le réacteur utilisé lors de l'étude catalytique.

Après passage sur la zone réactive, les gaz résultant de la conversion du méthane en CO₂ et H₂O, sont canalisés vers le spectromètre IRTF (UNICAM-Mattson) où sont analysées les variations d'intensité des bandes d'adsorption liées aux molécules CH₄, CO₂ et H₂O. On admet que les intensités de ces bandes (surfaces des pics) varient proportionnellement aux taux d'espèces chimiques présentes.

Un balayage à l'air sec est d'abord réalisé dans tout le montage, pendant une heure. Le débit d'air à cette étape est de 20 cm³/mn. Ensuite, le mélange méthane – air est injecté. Les débits de CH₄ et d'air sont constants et de 5 cm³/mn chacun. La composition du gaz dans le mélange air-CH₄ est de : 12 700 ppm de CH₄. Certains essais ont été réalisés en fixant la température du four (350°C). D'autres essais ont été réalisés à température variable, par paliers : T = 100, 200, 250, 300, 350, 400 et 450°C. Pour chaque température, la durée de la mesure est d'une heure. Pour les expériences réalisées en fonction de la température, un premier blanc est réalisé par passage d'air seul, avec une durée de 45 minutes.

Les échantillons étudiés sont des multicouches RuO₂/Pt, RuO₂/BNN et RuO₂/SBT. Le tableau 4 présente pour chaque échantillon le type d'expérience réalisée.

Tableau 4 : Programme des tests catalytiques réalisés.

| Echantillon | Condition |
|-------------|----------------------|
| Blanc | Température fixe |
| Ru/SBT | Température fixe |
| Ru/BNN | Température fixe |
| Ru/Pt | Température fixe |
| Ru/SBT | Température variable |
| Ru/BNN | Température variable |
| Ru/Pt | Température variable |

VI.4.2 Résultats

IV.4.2.1 Essais à température fixe

La température du four a été fixée à 350°C. La réaction commence 10 minutes après le lancement du mélange air- CH₄. La figure 12 représente le spectre IR obtenu après 10 minutes de passage du mélange dans le cas du RuO₂/BNN. La réaction continue jusqu'à la fin de l'expérience (une heure) (figure 13). Nous avons constaté que le pic de CO₂ est très faible par rapport à celui observé dans le cas des poudres de RuO₂. Ce résultat était bien sûr attendu vu la surface concernée par la catalyse.

La réaction de conversion observée à partir des films RuO₂/BNN, RuO₂/SBT et RuO₂/Pt est de même nature mais des différences d'intensités d'émission de CO₂ sont observées : la figure 14 montre une conversion plus forte dans le cas de RuO₂/BNN. Cette conversion apparaît avec un certain décalage dans le temps (8 à 10 minutes selon les cas). Les résultats obtenus sur platine, montre que la réaction commence après 8 minutes mais le pic de CO₂ n'est pas aussi important que pour le cas de RuO₂/BNN et RuO₂/Pt (figure 15).

IV.4.2.2 Essais à température variable

Des essais sur des échantillons non recouverts de RuO₂ ont été réalisés. Des films BNN/Si, SBT/Si et Pt/Si ont ainsi fait l'objet d'analyses en température et sous flux air-méthane. A partir de 100°C et jusqu'à 450°C, une faible émission de CO₂ est systématiquement observée, après une dizaine de minutes d'exposition au flux. L'intensité reste cependant invariante en fonction de la température. Cela signifie qu'aucun effet catalytique n'intervient, mais que le système libère un bruit de fonds lié à la pureté des gaz et de la cellule elle-même. Les expériences sur platine (connu pour ses propriétés catalytiques vis à vis notamment du méthane) n'ont donné aucune indication d'effet catalytique significatif : cela ne signifie pas que le Pt ne serait pas catalyseur par rapport au méthane, mais que la surface apparente exposée aux gaz est trop faible pour donner un signal observable dans notre expérience.

Les résultats obtenus pour les multicouches couvertes de RuO₂ ont montré que pour tous les échantillons, la conversion de CH₄ en CO₂ a lieu, mais que le volume converti diffère. La figure 16 représente un spectre IR de la réaction après 8 minutes du début de l'expérience à 100°C dans le cas du RuO₂/SBT. Pour tous les échantillons il y a un délai avant début de conversion en CO₂ et H₂O.

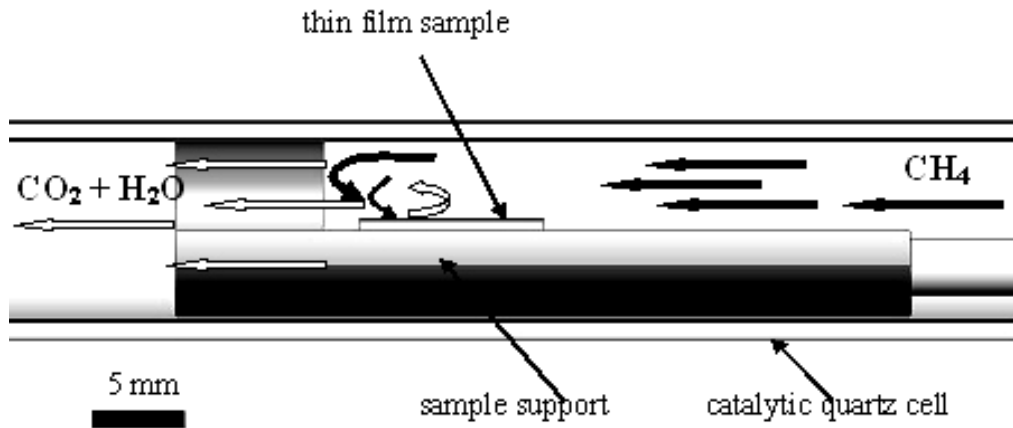


Figure 11 : Cellule catalytique pour l'interaction gaz-solide : écoulement du mélange air-méthane réagissant avec la couche mince.

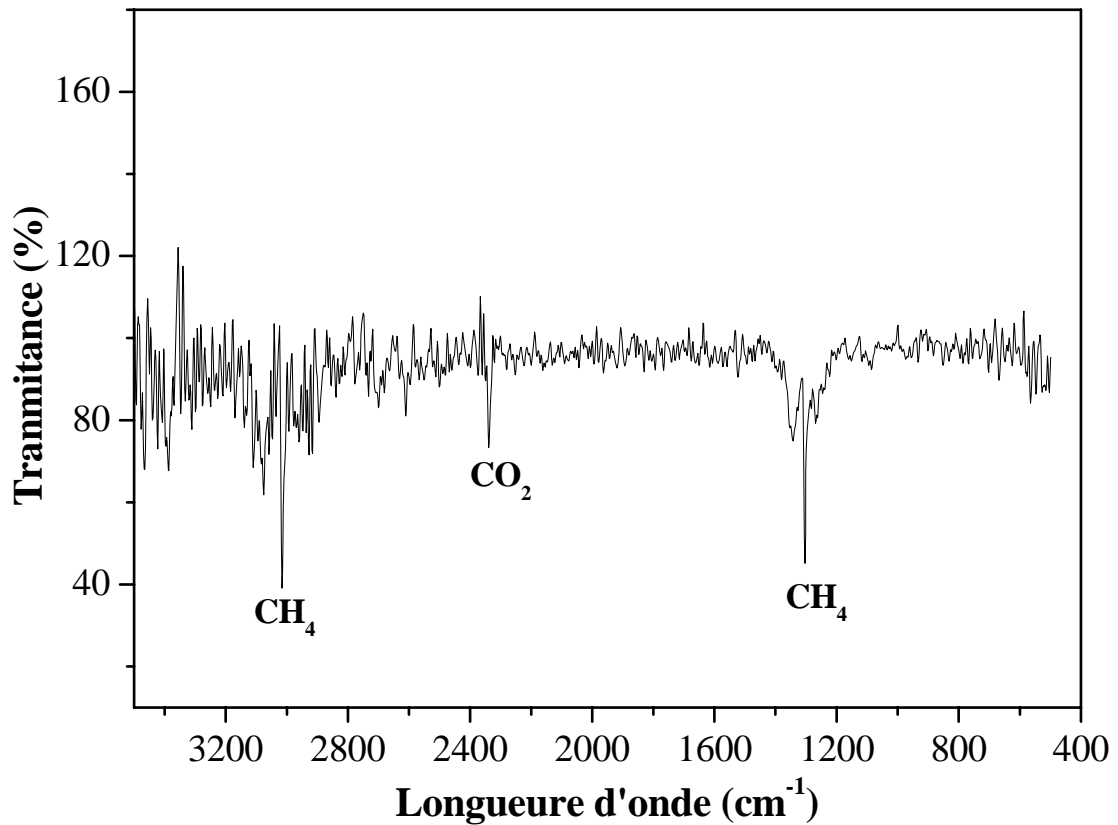


Figure 12 : Spectre IR obtenu pour Ru/SBT après 10 mn de lancement du CH₄, température fixe.

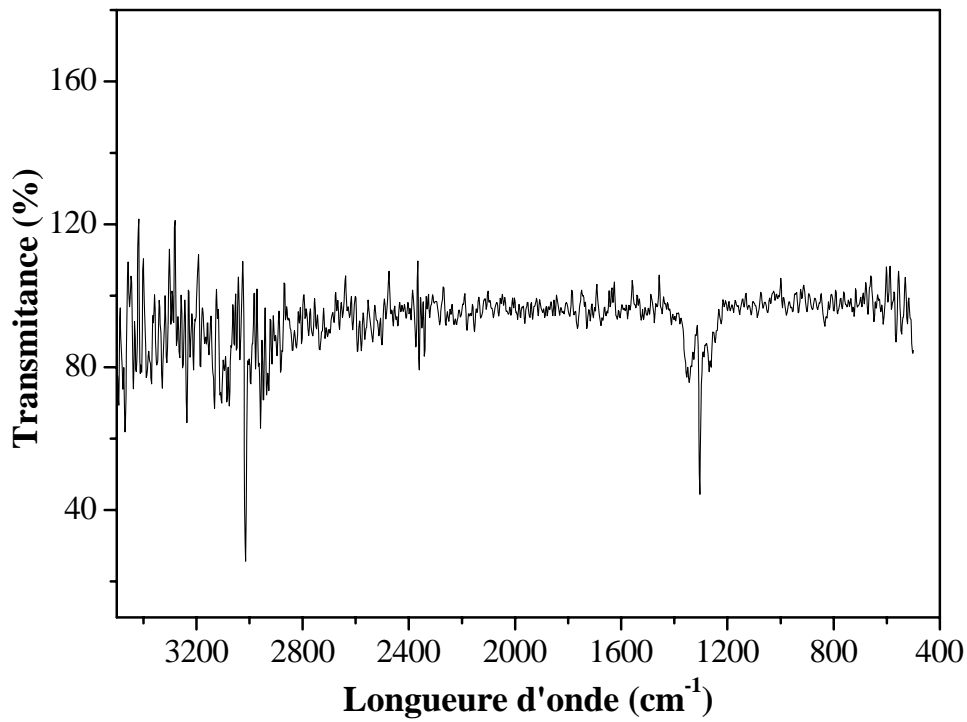


Figure 13 : Spectre IR obtenu pour Ru/SBT après 56 mn du lancement de CH₄, température fixe.

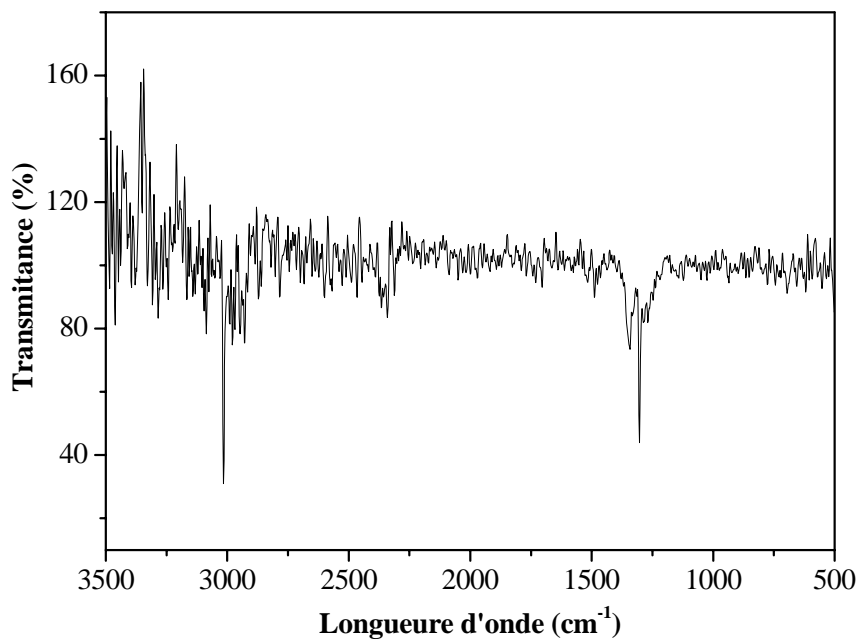


Figure 14 : Spectre IR obtenu pour Ru/BNN après 56 mn du lancement de CH₄, température fixe

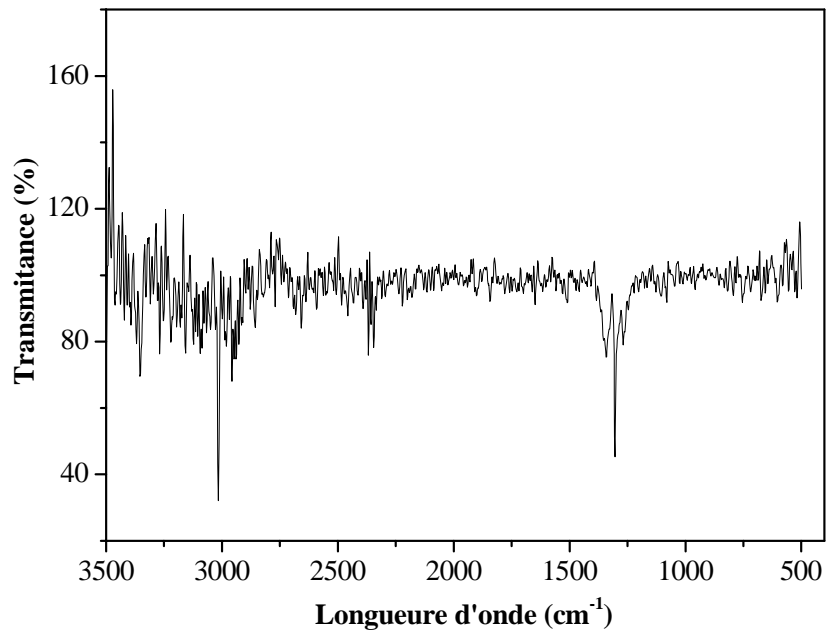


Figure 15 : Spectre IR obtenu pour Ru/Pt après 56 mn du lancement de CH_4 , température fixe.

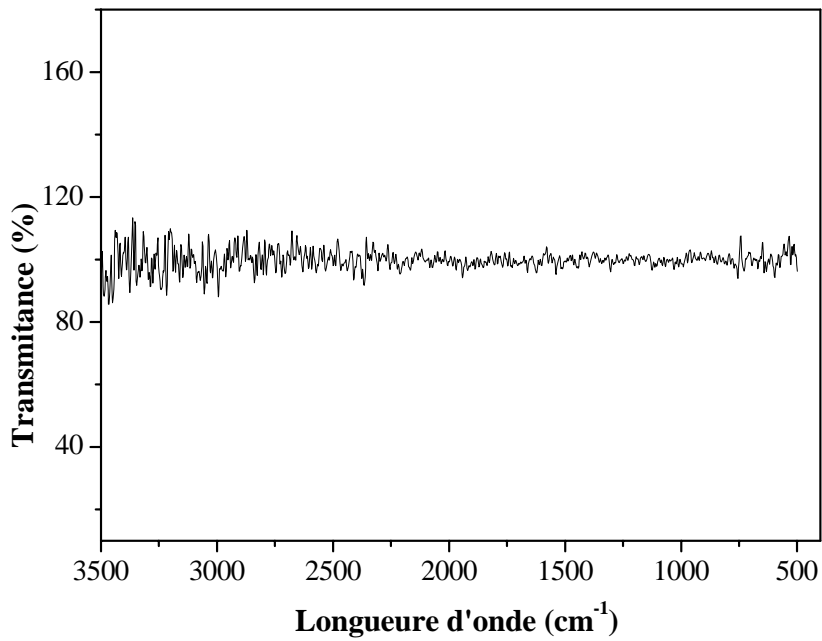


Figure 16 : Spectre IR obtenu pour Ru/SBT après 8 mn de lancement de CH_4 .

Par contre, sur la figure 17, pour le même échantillon à 100°C, mais après 27 minutes d'ouverture de la vanne de CH₄, on remarque que le pic de CO₂ apparaît, ce qui signifie que soit la réaction de conversion aurait commencé, soit qu'un bruit de fonds lié à une décarbonatation de surface de tout le système apparaîtrait. L'intensité du pic de CO₂ augmente avec la température (figure 18). La figure 18 représente un spectre IR obtenu pour Ru/SBT à 400°C et après 55 minutes du début d'expérience. Le même comportement est observé pour tous les échantillons.

Nous pouvons définir l'efficacité catalytique (rendement) de nos couches en fonction du temps t et de la température T , à partir de deux rapports différents R_{conv} ou R_{cat} :

- d'une part, au travers du rapport d'intensités $R_{conv} = I(\text{CO}_2)/I(\text{CH}_4)$, où $I(\text{CO}_2)$ et $I(\text{CH}_4)$ sont les intensités des bandes liées aux molécules CO₂ et CH₄
- d'autre part, au travers du rapport $R_{cat} = I(\text{CO}_2) / I_0(\text{CO}_2)$ où l'intensité $I_0(\text{CO}_2)$ est la plus forte intensité mesurée au cours d'une expérience et systématiquement à 450°C.

Si on représente le rapport $R_{cat} = I(\text{CO}_2) / I_0(\text{CO}_2)$ en fonction du temps, on obtient des courbes d'évolution relative des efficacités en fonction du temps, pour chaque échantillon.

Pour chaque température la même série de mesures est réalisée pendant une heure afin de contrôler une éventuelle évolution dans le temps. Cette évolution n'est pas significative. Une intensité moyenne $\langle I(\text{CO}_2, T) \rangle$ a donc été définie pour chaque température. Compte tenu de l'apparition d'un bruit de fonds dès 100°C nous avons retranché cette valeur aux données et reporté ces valeurs corrigées dans le tableau 5.

On observe donc une augmentation de l'efficacité catalytique dès 200°C pour les trois multicouches. Mais, à 450°C, l'efficacité catalytique atteint une limite. Des expériences à plus haute température ont confirmé cette saturation.

La figure 19, représente les résultats du tableau 5. L'évolution thermique montre une augmentation de l'activité catalytique jusqu'à une température optimale que nous avons estimé proche de 400°C pour le catalyseur RuO₂. La conversion de CH₄ en CO₂ commence entre 200 et 250°C. Au-dessus de 400°C, l'efficacité catalytique ne s'améliore pas de manière significative. L'expérience à 450°C prouve que l'activité catalytique de l'oxyde de ruthénium a atteint sa limite.

Le fait majeur semble une activité catalytique améliorée pour les multicouches RuO₂/BNN/Si. Cette différence pourrait être due à trois facteurs :

- La surface apparente (liée à la surface totale de chaque échantillon 1 cm²)
- Les défauts de la couche de RuO₂ supportée par la couche de BNN (craquelures et porosités apparentes)
- Un effet d'assistance dû aux transferts électroniques entre couches BNN, et couches RuO₂ ou liés aux interfaces mises à jour, du fait même des fissures et porosités.

Tableau 5 : Conversion de CH₄ en CO₂ : intensité I des bandes vibrationnelles de CO₂ obtenues par IRTF.

| Temperature (°C) | I (RuO ₂ /Pt) | I (RuO ₂ /SBT) | I (RuO ₂ /BNN) |
|------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 100 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | 0,078 | 0 | 0,122 |
| 250 | 0,156 | 0,18 | 0,427 |
| 300 | 0,702 | 0,765 | 0,732 |
| 350 | 0,975 | 2,025 | 1,281 |
| 400 | 2,535 | 2,52 | 3,355 |
| 450 | 2,613 | 2,61 | 3,721 |

L'évolution thermique observée de l'activité catalytique peut être interprétée en termes de modèle élémentaire d'Arrhenius qui peut être exprimé par la relation suivante : $I(\text{CO}_2) = A \exp(-E/RT)$, où E est l'énergie d'activation du mécanisme catalytique pour chaque échantillon. Comme première approximation, nous avons obtenu, pour le Pt, le SBT et le BNN, les énergies d'activation suivantes: 43 295, 42 705, 39 190 J.mol⁻¹ respectivement. En d'autres termes, nous observons une barrière énergétique décroissante pour les multicouches de Pt, de SBT et BNN respectivement ce qui confirme une capacité Ba₂NaNb₅O₁₅ à convertir le CH₄ en CO₂.

La difficulté principale de ce type de mesures réside dans le fait que notre système présente quelques fluctuations dans le débit, dans des interactions catalytiques entre le gaz et le film, principalement en raison de la convection de gaz se produisant dans la cellule de réacteur. D'autres fluctuations pourraient être provoquées par circulation de gaz dans le spectromètre, et pendant l'évacuation de ce gaz hors du spectromètre. C'est la raison pour laquelle des données de FTIR ont été enregistrées après une heure pour chaque température fixe. Finalement, l'incertitude relative générale sur les valeurs de I/I_0 est estimé à être près de $\Delta \ln I/I_0 = 0,10$ à 400°C. Cette incertitude augmente avec la diminution de la température catalytique (de $I(\text{CO}_2)$). En dépit de ces incertitudes expérimentales, nous pourrions admettre que l'efficacité catalytique de RuO₂/BNN était plus haute que celle des deux autres échantillons.

Ces différences dans les comportements catalytiques pourraient être interprétées en termes de rugosité extérieure du film de RuO₂. Dans le cas du substrat de Pt, une bonne adhérence de précurseur initial RuO₂ sur le film de Pt devrait avoir permis une croissance homogène du film, provoquant une surface relativement douce, qui n'est pas en faveur de catalyse optimale. Dans le cas du film de SBT déposé par MOCVD, l'adhérence devrait également être satisfaisante, probablement en raison de la nature extérieure de SBT. En outre, la croissance en cristal de RuO₂ sur SBT devrait avoir été facilitée probablement en raison de la nature d'oxyde elle-même. Dans le cas du substrat de BNN, le procédé de dépôt était entièrement différent (rf pulvérisant), et probablement en raison de la nature de la surface de BNN, l'adhérence du film initial de précurseur devrait avoir été insuffisante, et des fissures ont été produites pendant la croissance en cristal et le traitement thermique.

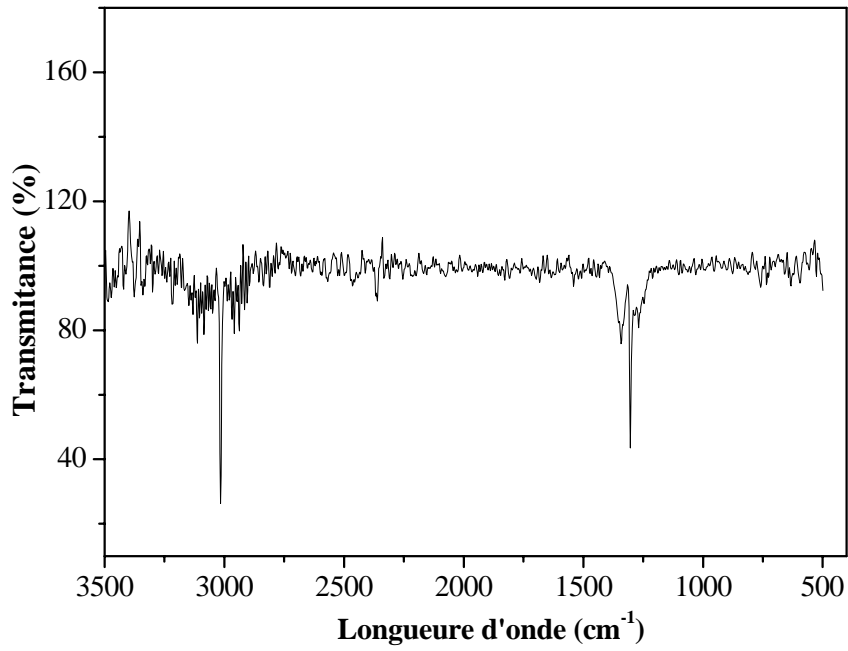


Figure 17 : Spectre IR obtenu pour Ru/SBT à 100°C et après 27 mn du lancement de CH₄.

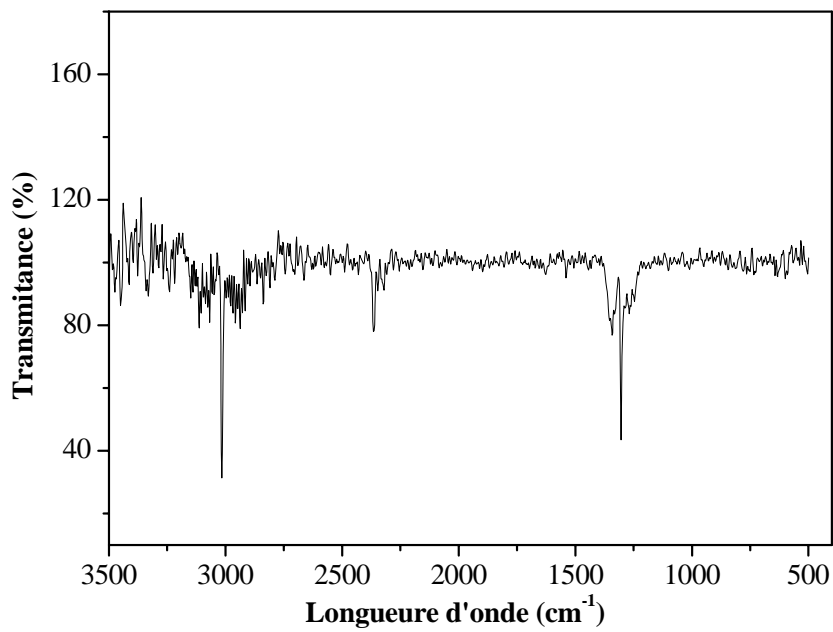


Figure 18 : Spectre IR obtenu pour Ru/SBT après 55 mn du lancement de CH₄ à 400°C.

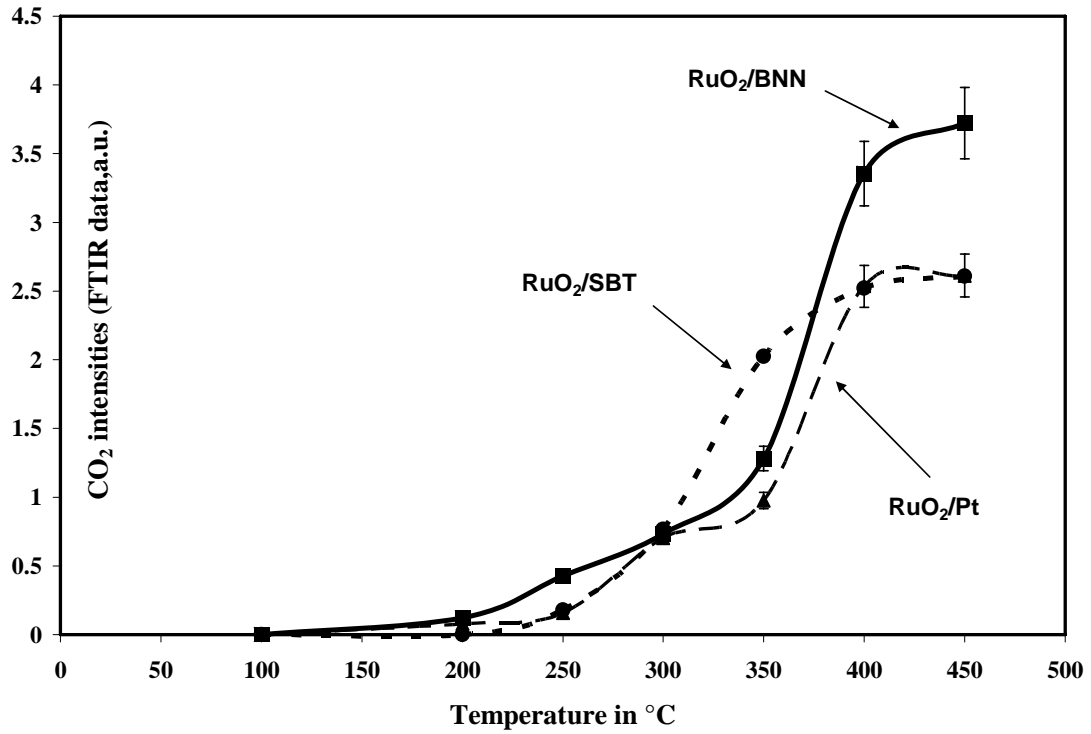


Figure 19 : Efficacité catalytique des films de RuO₂ à partir des données de FTIR. L'intensité de CO₂ des bandes d'adsorption. — BNN; - - -: SBT; - - -: Pt. Toutes les données sont obtenues à partir de l'analyse statistique de l'intensité de CO₂ pendant une heure à une température fixe.

VI.5 Conclusion

Lors de ce travail, une poudre d'un catalyseur si intéressant a été élaborée par la méthode sol-gel. La poudre obtenue a été caractérisée par différentes techniques de caractérisations, et qui montrent que la poudre obtenue est monophasée. L'analyse microstructurale montre que la poudre obtenue est constituée de grains très fins avec une taille ne dépassant pas 0,5 µm. de même, des films de dioxyde de ruthénium ont été déposés sur des substrats de silicium et silicium platiné. Les films obtenus sont recuit et caractérisés par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage. Les résultats montrent que la qualité des films dépend de plusieurs paramètres tels que la vitesse, l'accélération, le temps le pH de la solution et bien sûr la nature du substrat.

Une série de multicouches à base de films de RuO₂ déposés sur substrat silicium recouverts de couches ferroélectriques ont été élaborées et testées d'un point de vue catalytique. Les couches minces de RuO₂ ont été déposées par la technique de spin coating. La phase RuO₂ obtenue après traitement thermique à 500°C a été identifiée par diffraction de rayons X en incidence rasante. L'analyse microstructurale par MEB a montré que la qualité des films dépend fortement des caractéristiques chimiques de la solution : pH, viscosité et vieillissement. De même il a été montré que la qualité des films (leur continuité) dépend de la nature du substrat et des conditions de dépôt. Ainsi il semblerait que les choix de paramètres pertinents seraient : un pH acide, un substrat à surface platinée, et un nombre de couches déposées limité à 6. Les films déposés évoluent sous traitement thermique à 500°C : ils deviennent discontinus après traitement thermique.

Les effets catalytiques des diverses multicouches sur des mélanges de gaz air-méthane ont été étudiés. Les analyses par spectroscopie IR ont été effectuées à des températures variant de 100° à 450°C.

Une multicouche RuO₂/Pt/Si a été utilisée comme élément de comparaison. Les multicouches de RuO₂/SBT/Si et RuO₂/BNN/Si ont été le siège d'une réaction catalytique notable : les comportements des multicouches à base de sous couches de Pt et SBT présentent des comportements voisins. La multicouche RuO₂/BNN/Si apparaît comme étant la plus active.

Ces différences dans les activités catalytiques pourraient être dues d'abord aux deux procédés différents de dépôt des couches ferroélectriques, et deuxièmement à la nature de l'adhérence entre le catalyseur et la couche inférieure. Les performances observées dans le cas des multicouches de RuO₂/BNN peut être liées à l'existence de discontinuités, ou à l'augmentation de la surface spécifique. Il faut noter que l'existence de défauts, mettant à jour

des interfaces RuO₂/BNN au niveau des ruptures de la couche supérieure de RuO₂, pourrait aussi permettre une augmentation des interactions catalytiques. Mais ce dernier point reste à confirmer plus en détail. On ne peut enfin négliger une éventuelle influence de la couche piézoélectrique BNN dans les effets catalytiques, notamment au niveau des interfaces liées aux fissures au fond desquelles les angles BNN/RuO₂ pourraient jouer un rôle d'amplificateur de catalyse.

Références

- [1] Butler S. R. & Gillson J. L. (1971). Crystal growth, electrical resistivity and lattice parameters of RuO₂ and IrO₂. *Materials Research Bulletin*, 6, (2), 81-89.
- [2] Ryden W. D., Lawson A. W. & Sartain C. C. (1968). Temperature dependence of the resistivity of RuO₂ and IrO₂. *Physics Letters A*, 26, (5), 209-210.
- [3] Goel A. K., Skorinko G. & Pollak F. H. (1981). Polarization dependent reflectivity and optical constants of single crystal rutile RuO₂ in the range 0.5 to 9.5 eV, *Solid State Communications*, 39, (2), 245-248.
- [4] Takemura K., Sakuma T. & Miyasaka Y. (1994). *Applied Physics Letters*, (64), 2967.
- [5] Glassford K. M. & Chelikowsky J. R. (1993). *Physical Review*, B, (47), 1732.
- [6] Wittmer M. (1984). *Journal of Vacuum Science Technology*, A2 273.
- [7] Krusin-Elbaum L., Wittmer M., Yee D. S. (1987). Characterization of reactively sputtered ruthenium dioxide for very large scale integrate metallization. *Applied Physics Letters*, (50), 1879-1881.
- [8] Krusin-Elbaum L. & Wittmer M. (1988). *Journal of the Electrochemical Society*, (135), 2610.
- [9] Meng L., Teixeira V., Dos Santos M.P. (2003). Raman spectroscopy analysis of magnetron sputtered RuO₂ thin films. *Thin Solid Films*, (442), 93-97.
- [10] Hones P., Grefin T. & Gratzel M. (1995). *Applied Physics Letters*, (67), 3078.
- [11] Fröhlich K., Cambel V., Machajdik D., Baumann P.K., Lindner J. Schumacher M. & Juergensen H. (2003). Low-temperature growth of RuO₂ films for conductive electrode applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, (5), 173-177.
- [12] Bai G. R., Wang A., Foster C. M. & Vetrone J. (1997). Low-temperature growth and orientational control in RuO₂ thin films by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 310, (1-2), 75-80.
- [13] Shin W. C. & Yoon S. G. (1997). *Journal of the Electrochemical Society*, (144), 1055.
- [14] Jia Q. X., Song S. G. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1069.
- [15] Mercedes Villullas H., Mattos-Costa F.I. & Bulhoes Luis O.S. (2003). Oxygen evolution on platinum modified Ti/RuO₂ sol-gel films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (545), 89-97.
- [16] Patil P. S., Lokhande C. D., Ennaoui A., Girsic M., Muller M. & Tributsch H. (1996). Characterization of ultrasonic spray pyrolysed ruthenium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 310, (1-2), 57-62.
- [17] Norga G.J., Jing S., Fè Laura, Wouters D.J., Bender H., Maes H.E. (2001). Growth of (111)-oriented Pb(Zr,Ti)O₃ layers on nanocrystalline RuO₂ electrodes using the sol-gel technique. *Journal of Materials Research*, 16, 3, 828-833.
- Bernstein S. D., Wong T. Y., Kisler Y. & Tustion R. W. (1994). *Journal of Materials Research*, (8), 1521.
- [18] Yamamichi S., Lesaichere P.-Y., Yamaguchi H. *et al.* (1997). A stacked capacitor technology with ECR plasma MOCVD (Ba,Sr)TiO₃ and RuO₂/Ru/TiN/TiSix storage nodes for Gb-scale DRAMs. *IEEE Trans. Electron Dev.*, 44, 1076.

- [19] Bernstein S. D., Wong T. Y., Kisler Y. & Tustion R. W. (1994). *Journal of Materials Research*, (8), 1521.
- [20] Wilde P.M., Guther T.J., Oesten R. & Garche J. (1999). Strontium ruthenate perovskite as the active material for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461, 154-160.
- [21] Rard J. A. (1985). *Chemical Review*, 85, 1.
- [22] Music S., Popovic S., Maljkovic M., Saric A. (2004). Synthesis and characterization of nanocrystalline RuO₂ powders. *Materials Letters*, **58**, 1431 – 1436.
- [23] Nowakowski Pawel, Villain S., Gavarrri J.R., Kopia A., Kusinski J. (2007). Proceedings Advanced Materials & Technologies, AMT-2007, Ing. Mater.
- [24] Ortega N., Bhattacharya P., Katiyar R.S. (2006). Enhanced ferroelectric properties of multilayer SrBi₂Ta₂O₉/SrBi₂Nb₂O₉ thin films for NVRAM applications. *Materials Science and Engineering B*, 130, (1-3), 36-40.
- [25] Menou N., Turquat Ch., Madigou V., Muller Ch., Goux L., Lisoni J.G., Schwitters M., Wouters D.J. (2005). *Applied Physics Letters*, 87, (7), 073502(1-3).
- [26] Goux L., Russo G., Menou N., Lisoni J.G., Schwitters M., Paraschiv V., Maes D., Artoni C., Corallo G., Haspesslagh L., Wouters D.J., Zambrano R., Muller Ch. (2005). *IEEE Transactions on Electron Devices*, 52, (4), 447-453.
- [27] Tanaka M., Watanabe K., Katori K., Yamoto H. and Yagi H. (1998). The characterization of SrBi₂ta₂O₉ from Sr-Bi-ta-o mod precursors. *Materials Research Bulletin*, 33, (5), 789-794.
- [28] Yang H.M., Luo J.S. and Lin W.T. (1997). In situ growth of fatigue free srb_{i2}ta₂o₉ films by pulsed laser ablation. *Journal of the Materials Research*. 12, (4), 1145–1151.
- [29] O'Brien S., Crean G.M., Cakare L., Kosec M. (2006). Structural and electrical characterization of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films. *Applied Surface Science*. 252, 4497-4501.
- [30] Menou N., Castagnos A-M., Muller Ch., Goguenheim D., Goux L., Wouters D.J., Hodeau J-L., Barrett R. (2005), *Journal of Applied Physics*, 97, (4), 044106(1-8).
- [31] Zhou Q.F., Chan H.L.W. and Choy C.L. (1999). Synthesis and properties of ferroelectric SrBiTaO powder and films prepared by sol-gel process. *Journal of Non Crystalline Solids*, 254, 106-111.
- [32] Saitzek S., Villain S., Gavarrri J-R. (2006). Nanocrystalline CuO_x-CeO₂ systems: ftir analyses of catalytic reactions. *Advanced Materials and Technologies, Material Science Forum, Trans Tech Publications*, 513, 1-14.

Conclusion générale

Les travaux de recherche développés dans ce mémoire s'inscrivent dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation physico-chimique de nouveaux composés ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique. Une solution solide dérivant du composé ferroélectrique très connu $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ a été mise en évidence et synthétisées par deux méthodes de synthèse : la voie solide classique et la coprécipitation. La solution solide dérive d'une substitution partielle du strontium par le calcium selon la formule générale suivante : $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$.

La synthèse de matériaux ferroélectriques par coprécipitation nous a permis d'obtenir diverses compositions dans cette solution solide et ceci à une température d'élaboration plus basse que celle généralement utilisée dans la voie de réaction à l'état solide.

Les mesures diélectriques effectuées sur certaines compositions de la solution solide obtenues par les deux méthodes de synthèse, montrent que la température de Curie augmente avec le taux de substitution et augmente pour les phases obtenues par coprécipitation.

Une autre nouvelle méthode de synthèse dans le domaine de la chimie du solide a été explorée. Il s'agit de la mécanosynthèse qui a été utilisée pour l'élaboration de composés ferroélectriques de structure bronze de tungstène quadratique. Les composés sont : $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ et une nouvelle solution solide dérivant de l'oxyde $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ avec une substitution partielle du baryum par le sodium et le lithium donnant la formule générale $\text{Ba}_{2-x}\text{Na}_{1+x}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1,2$). Par mécanosynthèse tous ces composés ont été obtenus à température ambiante après un broyage planétaire de 18 heures. La cristallinité de ces phases est faible et augmente après un traitement thermique adapté. Pour la plupart de ces composés, une bonne cristallinité est obtenue à des températures de l'ordre de 700°C . En revanche, par réaction à l'état solide, tous ces composés sont obtenus à des températures très élevées de l'ordre de 1200°C .

L'analyse par diffraction de rayons X a montré que tous les composés cristallisent dans la structure bronze de tungstène quadratique avec une symétrie orthorhombique, à l'exception de l'oxyde BKN qui cristallise dans une symétrie quadratique.

Le comportement ferroélectrique de ces composés a été mis en évidence par des mesures diélectriques effectuées sur des céramiques obtenues à partir des précurseurs élaborés par mécanosynthèse. Les résultats ont montré que la température de transition de phase diminue entre la synthèse par voie solide classique et par mécano-chimie. En ce qui concerne toute la solution solide, les mesures diélectriques sur des céramiques de poudres obtenues par réaction solide-solide montre que pour $x > 0$, la transition de phase a lieu à basse température de l'ordre de -30°C en moyenne.

En plus des poudres et des céramiques, des couches minces de composés ferroélectriques ont été déposées par différentes méthodes. Deux composés ferroélectriques ont été plus particulièrement étudiés : l'un de structure TTB, le composé $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN), et l'autre appartenant à la famille des phases d'Aurivillius : l'oxyde $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT).

Les films minces de BNN ont été déposés par la technique de pulvérisation cathodique à partir d'une cible de même composition. La cible de 5 cm de diamètre a été élaborée par réaction à l'état solide à partir de carbonates et d'oxydes. Les films de BNN ont été déposés sur des divers substrats tels que $\text{IrO}_2/\text{Ir}/\text{TiAlN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et $\text{Pt}/\text{IrO}_2/\text{Ir}/\text{TiAlN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Par ailleurs, les films ont été déposés soit à température ambiante soit à une température avoisinant les 200°C . Après dépôt, les films sont recuits pendant 1 heure à des températures allant de 300 à 600°C .

L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que les films déposés sur une couche d' IrO_2 sont beaucoup plus continus et sans défauts même après traitement thermique, ceci quelle que soit la température de dépôt. En revanche, les films déposés sur platine sont discontinus et après traitement thermique leur qualité se détériore notablement (surtout pour les films déposés à haute température). Les mesures d'épaisseur effectuées ont montré que les films ont une épaisseur moyenne de 70 nm.

Par ailleurs, des couches minces de BLT ont été déposées par spin-coating à partir d'une solution préparée par la voie sol-gel. Afin de mieux appréhender la qualité cristalline des couches déposées, une poudre de BLT a également été préparée par évaporation du solvant de la solution puis par traitement thermique à différentes températures. L'analyse de ces poudres par diffraction des rayons X a montré qu'une poudre monophasée de BLT est obtenue à 600°C . Des couches minces ont été déposées sur différents substrats afin d'appréhender l'effet de la couche supérieure de l'empilement sur la croissance et la qualité du film. Les films obtenus sont recuits à différentes températures et la diffraction de rayons X a montré que l'oxyde BLT monophasé est obtenu à 600°C .

Les résultats de l'analyse microstructurale ont montré que les films déposés sur une couche supérieure d' IrO_2 sont satisfaisants avant comme après traitement thermique, l'état de surface dépendant néanmoins des conditions de dépôt utilisées. En revanche, tous les dépôts effectués sur platine ne sont pas de bonne qualité, ceci étant certainement lié à une mauvaise mouillabilité de la goutte de sol sur le substrat.

L'analyse d'épaisseur par l'ellipsométrie montre que les couches minces de BLT sont de plus faible épaisseur (15 nm en moyenne) et une rugosité de l'ordre de 8,4 nm en moyenne a été déterminée par AFM. Les analyses MEB et MET montrent que les poudres obtenues sont composées de grains cristallisés de dimensions nanométriques et de forme plus au moins uniforme.

Les films de BNN de bonne qualité ont été utilisés pour la réalisation d'un système multicouches composé d'une couche ferroélectrique prise en sandwich entre une électrode inférieure et une couche catalytique servant également d'électrode supérieure. Le choix de la couche supérieure s'est porté sur le dioxyde de ruthénium RuO_2 compte tenu de ces caractéristiques catalytiques remarquables. Des films minces de RuO_2 ont alors été déposés sur des substrats de silicium et silicium platiné par spin-coating à partir d'une solution élaborée par voie sol-gel. Les films obtenus sont recuits et caractérisés par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage. Les résultats montrent que la qualité des films dépend de plusieurs paramètres tels que la vitesse, l'accélération, le temps de rotation, le pH de la solution et bien sûr la nature du substrat.

Une fois les conditions de dépôt établies, des multicouches de RuO_2 ont été déposées sur une couche ferroélectrique elle-même déposée sur un substrat de silicium. L'activité catalytique de l'empilement a ensuite été analysée. Les couches minces de RuO_2 déposées par spin coating ont été traitées thermiquement à 500°C et le caractère monophasé de la couche a été confirmé par diffraction de rayons X en incidence rasante. Comme la couche de RuO_2 est une couche conductrice des mesures de cycles d'hystérésis ont été mesurées sur ces multicouches.

Des mesures catalytiques ont été effectuées sur les différentes multicouches RuO_2/Pt , RuO_2/SBT et RuO_2/BNN . Une attention particulière a été portée sur la conversion de CH_4 en CO_2 et H_2O . Les comportements des multicouches déposées sur Pt et SBT présentent des comportements voisins et l'empilement $\text{RuO}_2/\text{BNN}/\text{Si}$ apparaît comme étant le plus actif. Ces multicouches constituent une nouvelle voie dans le domaine de la protection de l'environnement. Des applications capteurs de gaz sont envisageables.

Toutes ces études ont eu pour but, à terme, de mettre en relation d'une part, la méthode de synthèse et les propriétés ferroélectriques. Et d'autre part les propriétés ferroélectriques et les propriétés catalytiques, pour une application en adsorption de gaz.

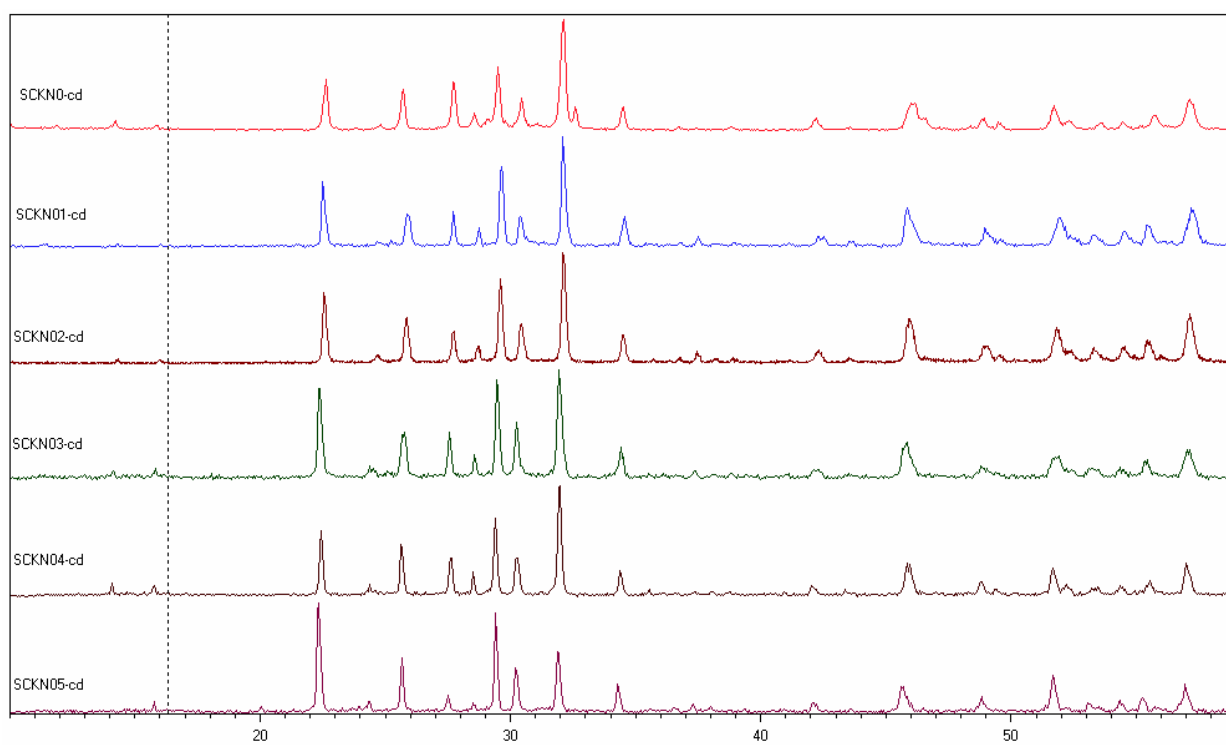
Résumé : Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation de composés ferroélectriques élaborés sous formes de poudres, de céramiques et de couches minces. Dans une perspective de développement de nouveaux capteurs de gaz, des empilements multicouches associant une couche catalytique et un condensateur ferroélectrique (électrode/ferroélectrique/électrode) ont été réalisés. Dans une première partie, une solution solide limite $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0,5$) a été mise en évidence et élaborée par deux voies de synthèse : la voie de réaction à l'état solide et la méthode de coprécipitation. D'autres composés de la même famille ont été obtenus par réaction à l'état solide et par mécanosynthèse : il y a en particulier l'oxyde $\text{Ba}_2\text{ANb}_5\text{O}_{15}$ ($A = \text{Na}, \text{K}$ et Li) ainsi que la nouvelle solution solide limite $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(1+x)}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0 < x < 1,2$). Tous ces composés ont été obtenus par mécanosynthèse à température ambiante. Après traitement thermique, ces phases présentent une bonne cristallinité. Des mesures diélectriques ont confirmé le comportement ferroélectrique des composés déjà connus et ont mis en évidence des propriétés électriques intéressantes dans les nouveaux oxydes élaborés. Ces propriétés permettent d'envisager une utilisation dans le domaine des mémoires non volatiles. Des couches minces des oxydes $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) de structure TTB et de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) appartenant aux phases d'Aurivillius ont également été déposés sur différents types de substrats. Une voie physique de pulvérisation cathodique a été préférée pour l'élaboration des couches minces de BNN à partir d'une cible préparée par réaction à l'état solide. En revanche, les couches minces de BLT ont été déposées à partir d'une solution obtenue par voie sol-gel et déposée par spin-coating. Enfin, une étude préliminaire d'empilements multicouches ferroélectriques/catalytiques a été initiée et permet d'envisager de nouvelles applications dans le domaine des capteurs de gaz. Des couches minces de dioxyde de ruthénium ont été déposées sur des substrats de silicium et sur les couches ferroélectriques de BNN. L'activité catalytique de l'oxyde RuO_2 et son couplage avec la couche ferroélectrique vis-à-vis du méthane CH_4 ont été suivis par spectroscopie infrarouge à température variable.

Mots clefs : *sol gel, coprécipitation, mécanosynthèse, coprécipitation, diffraction de rayons X, mesures diélectriques, microscopies MEB et MET, oxydes ferroélectriques, oxydes catalytiques, couches minces, pulvérisation cathodique, dépôt par centrifugation, spectroscopie infrarouge, catalyse.*

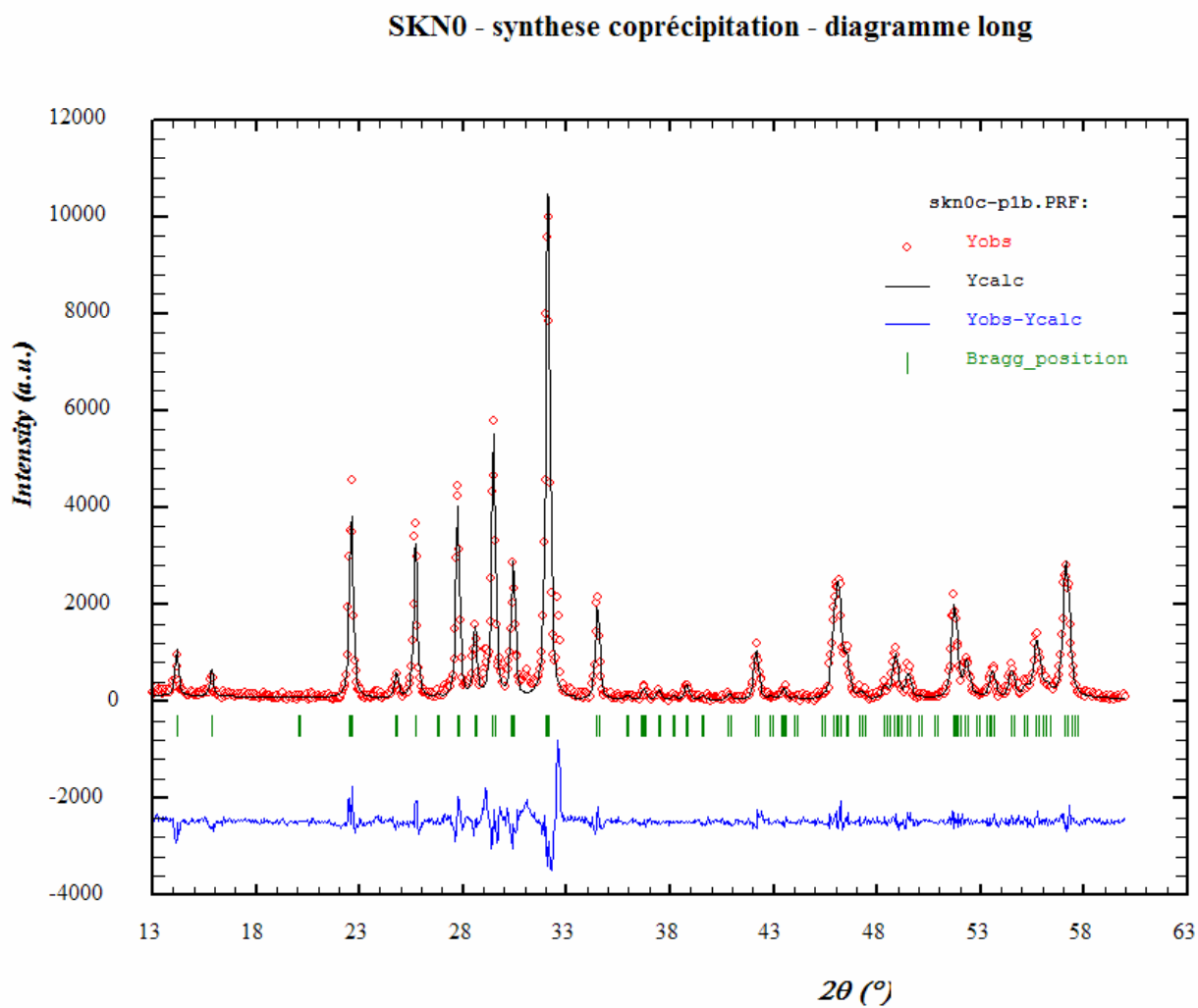
Abstract : This work deals with elaboration of ferroelectric and catalytic materials in form of powders, ceramics or thin films, for electronic and gas sensor applications. Such materials might be integrated in new microsystems. To develop such new technologies, ferroelectric/catalytic multilayers associating two different oxide materials were investigated. In a first step, a solid solution $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ($0 < X < 0.5$) was synthesized by classical solid state reaction, and by a specific coprecipitation technique. In a second step, other TTB ferroelectrics phases belonging to the series $\text{Ba}_2\text{ANb}_5\text{O}_{15}$ with ($A = \text{Na}, \text{K}$ and Li) and $\text{Ba}_{(2-x)}\text{Na}_{(1+x)}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0 < x < 1.2$) were synthesized using first a classical solid state route (at 1100°C) and, secondly, a mechanosynthesis approach. The TTB phases, first prepared at room temperature via mechanosynthesis, were then heated at 800°C : X-ray diffraction showed that these phases were highly crystallized and that such synthesis required heating temperature lower than that required by solid state reaction (1100°C). Dielectric measurements confirmed the ferroelectric behaviors of these phases. Modifications of ferroelectric behavior close to Curie temperature were observed for samples prepared via sol gel route. In a third step, thin films of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) phase and of $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) phase were deposited on various types of substrates. BNN films were deposited by sputtering method, from a target prepared by solid-state reaction. Thin films of BLT were deposited from a solution prepared by sol gel and deposited by spin-coating method. Finally, a preliminary study of ferroelectric / catalytic multilayers was carried out. Ruthenium dioxide RuO_2 was used as a catalyst for methane conversion into CO_2 . Thin films of ruthenium dioxide were deposited by spin coating process, on various substrates initially covered with Pt, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) layers. These as-prepared multilayers were subjected to catalytic interaction with air-methane flows at various temperatures. Using FTIR spectroscopy and specific catalytic cell converting CH_4 into CO_2 , RuO_2 layers exhibited variable conversion capacity. RuO_2 films deposited on BNN layers seemed to present improved catalytic efficiency.

Key words: *sol gel, coprecipitation, mechanosynthesis, cathodic pulverization, spin coating process, ferroelectric oxides, X-ray diffraction, electron microscopy, dielectric measurements, thin films, infrared spectroscopy, catalysis.*

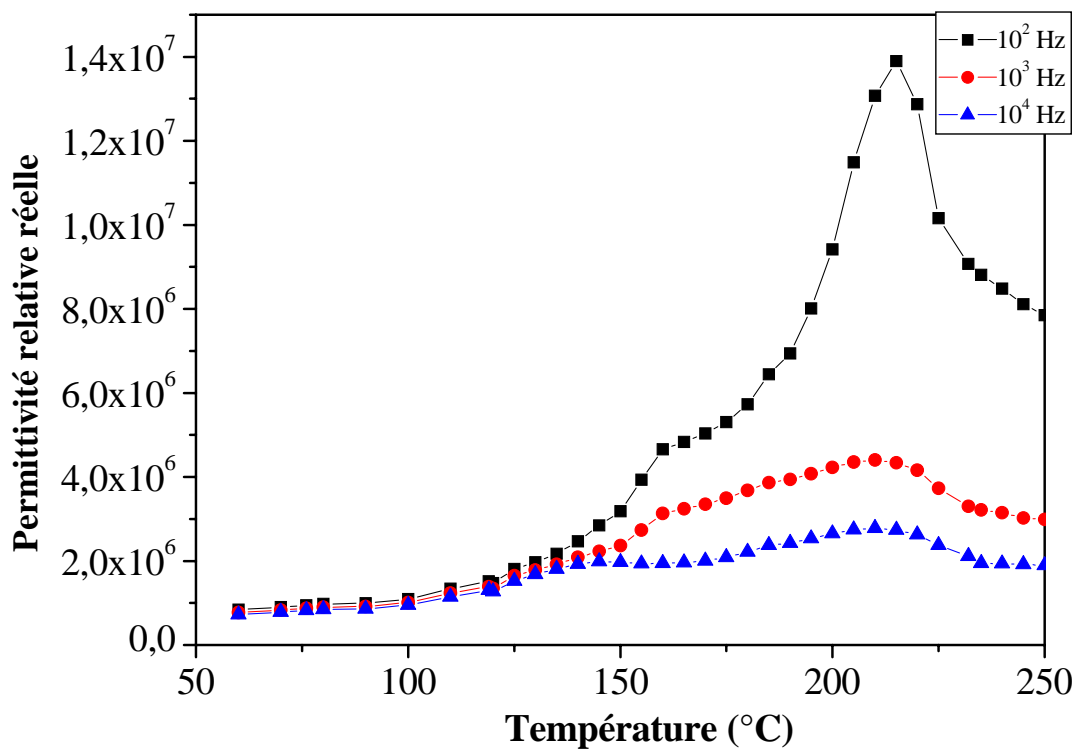
Annexe III



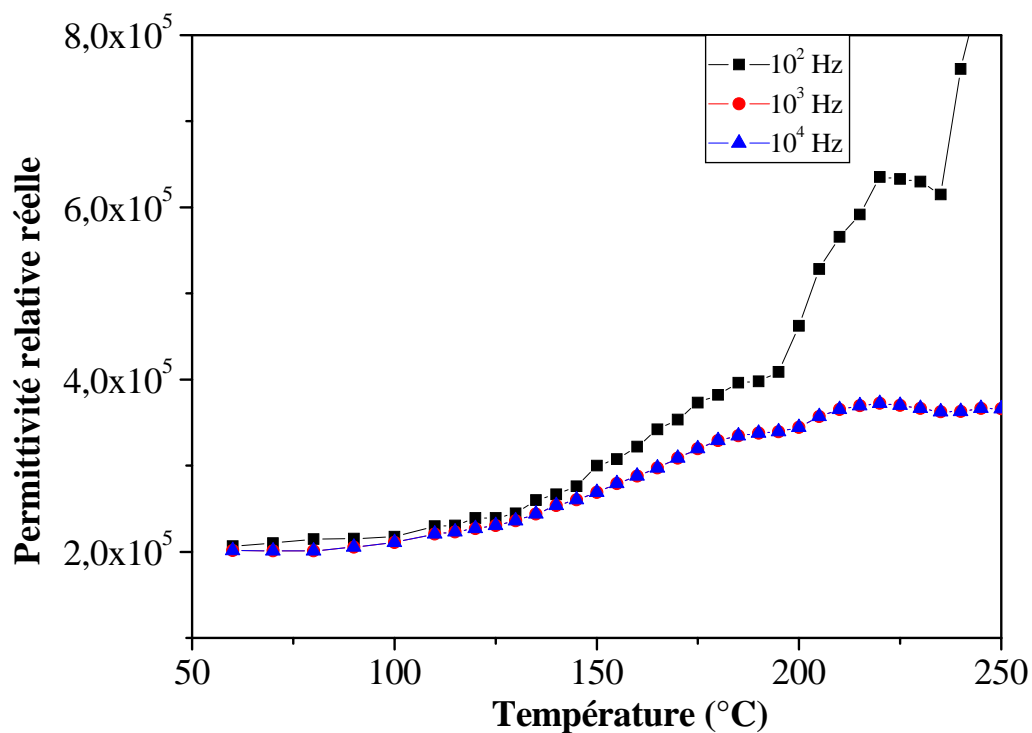
Annexe III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la solution solide $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ obtenue par coprécipitation.



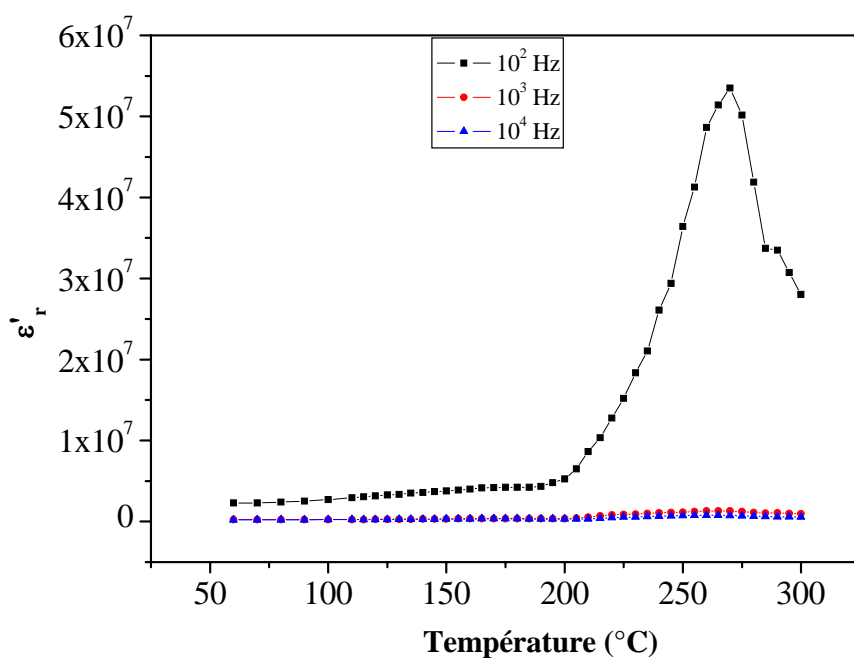
Annexe III-2 : Affinement Rietveld de la phase $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ obtenue par la voie de coprécipitation.



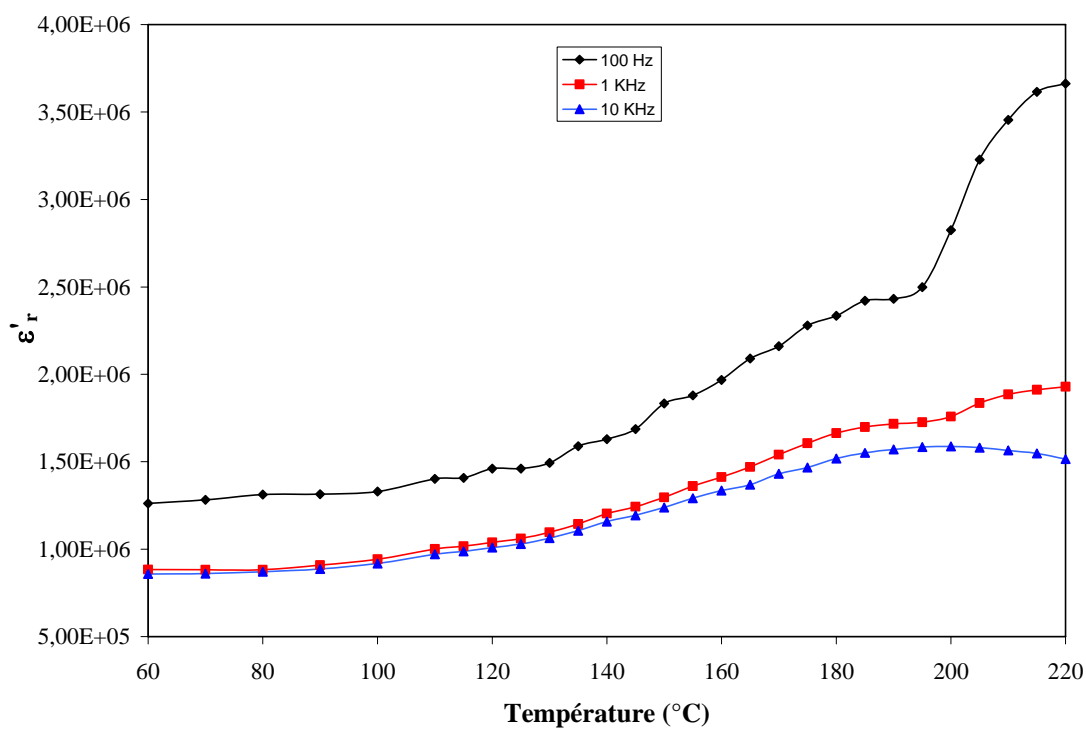
Annexe III-3 : Variation thermique de ϵ_r' d'une céramique de $\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ obtenue par voie de coprécipitation.



Annexe III-4 : Variation thermique de ϵ_r' d'une céramique de $\text{Sr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ obtenue par voie de coprécipitation.

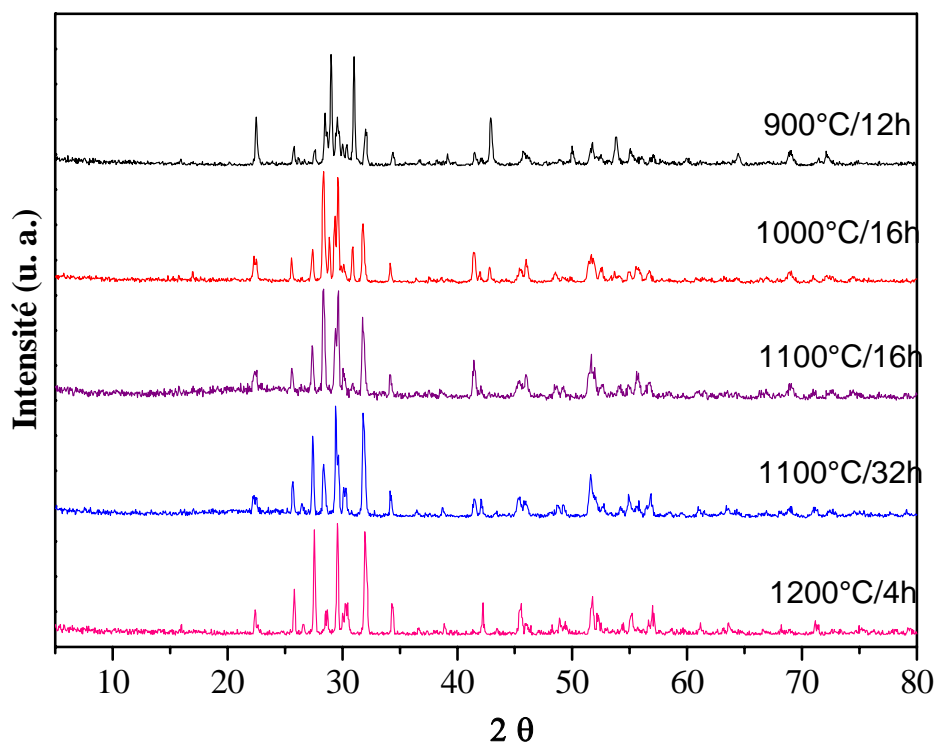


Annexe III-5 : Variation thermique de ϵ'_r du SKN obtenu par voie solide classique $\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{KNb}_5\text{O}_{15}$.

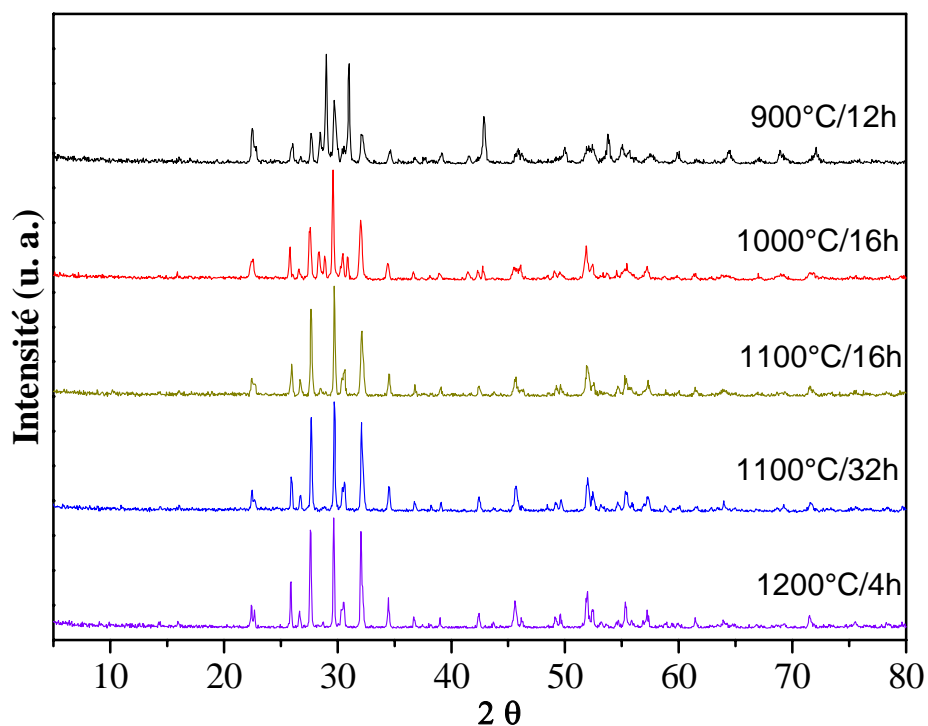


Annexe III-6 : Variation thermique de ϵ'_r d'une céramique de $\text{Sr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ obtenue par voie solide classique.

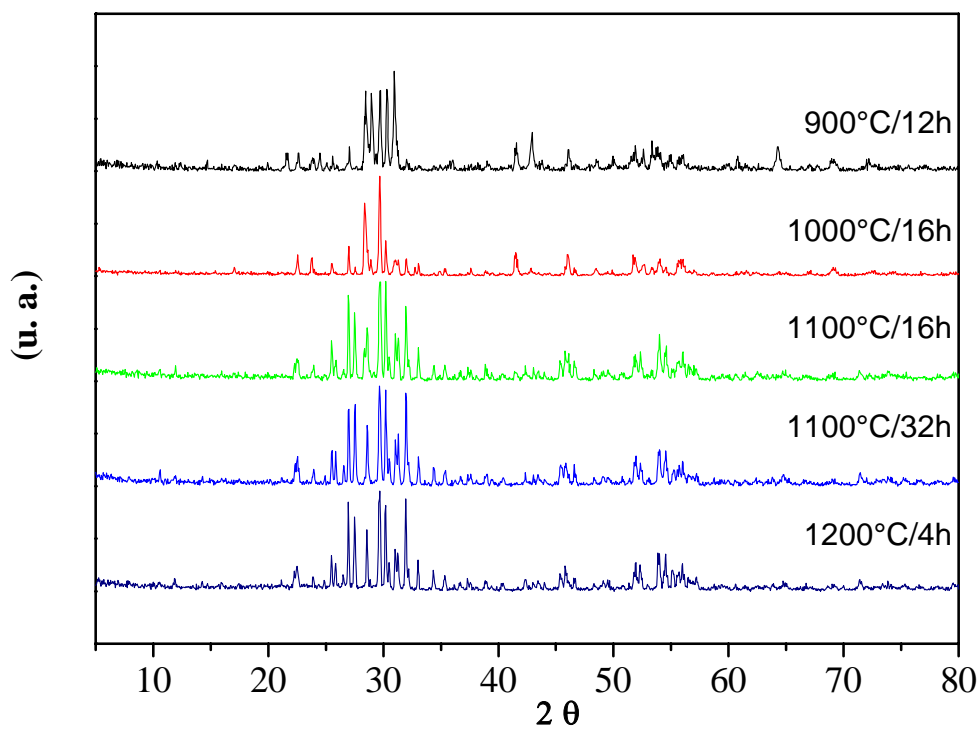
Annexe IV



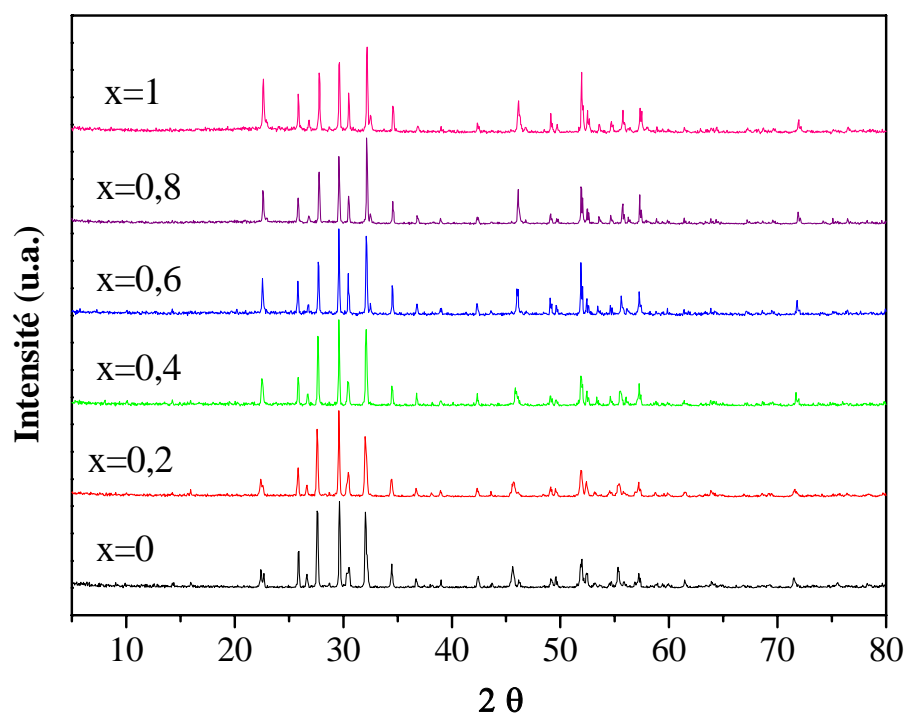
Annexe IV-1 : Diffractogrammes RX de l'évolution thermique de BKN élaboré par voie solide classique.



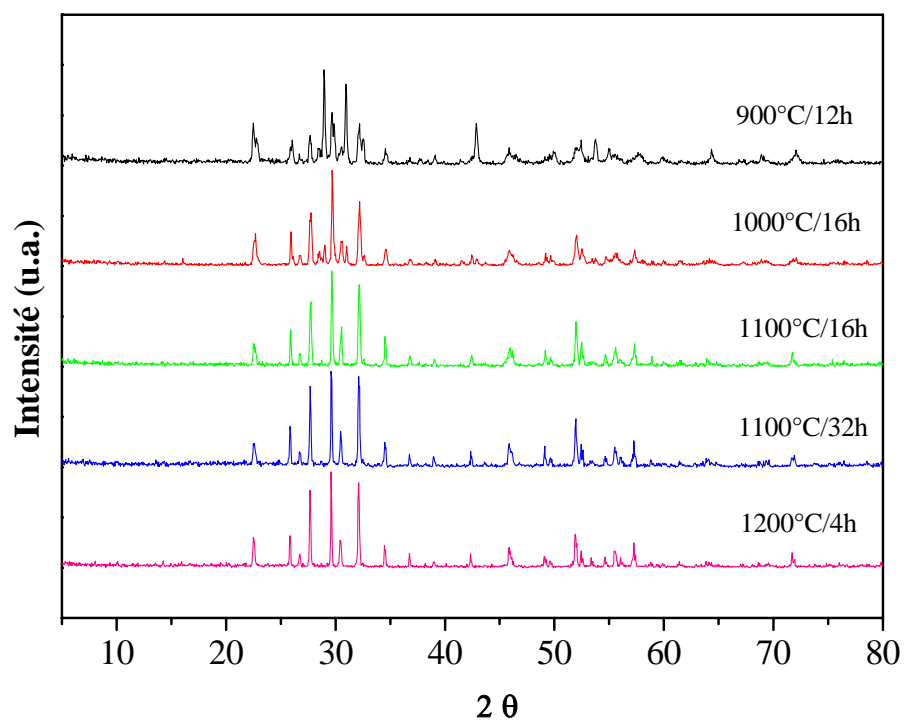
Annexe IV-2 : Diffractogrammes RX de l'évolution thermique de BNN élaboré par voie solide classique.



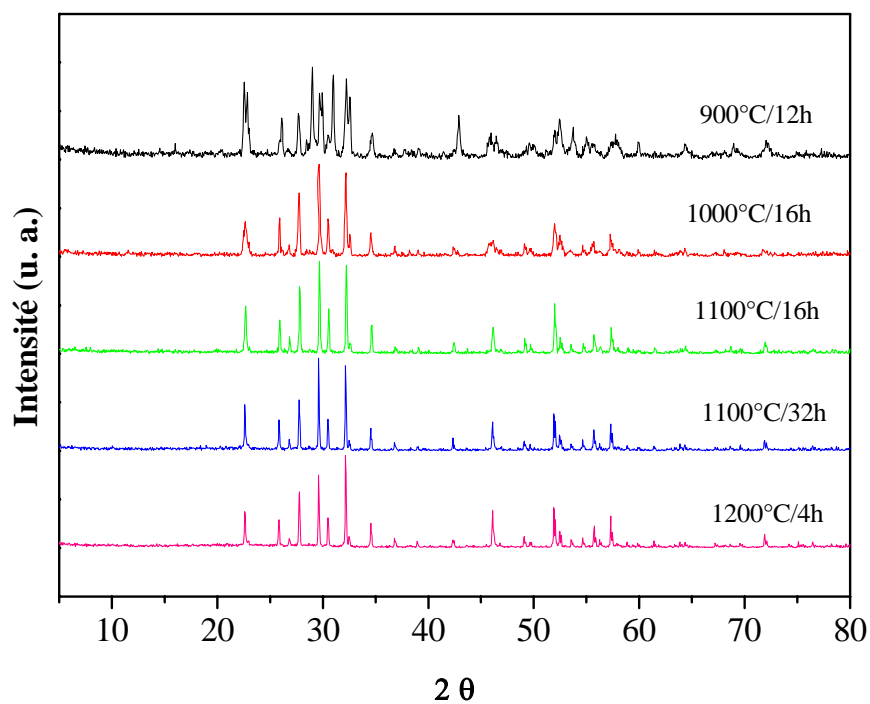
Annexe IV-3 : Diffractogrammes RX de l'évolution thermique de BNL élaboré par voie solide classique.



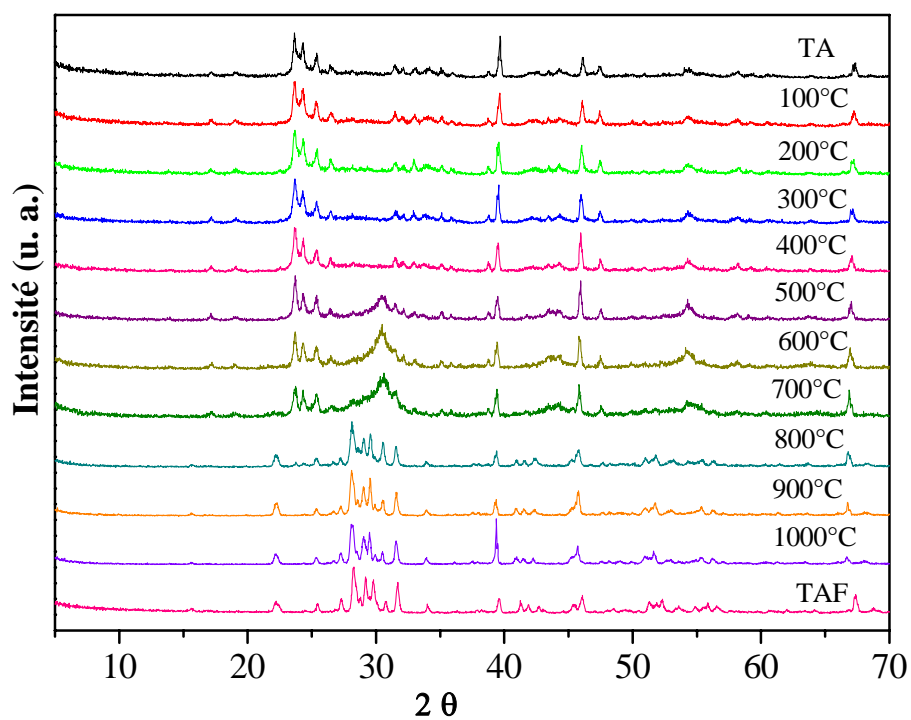
Annexe IV-4 : Diffractogrammes RX de l'évolution de la solution solide BNLNx à 1200°C.



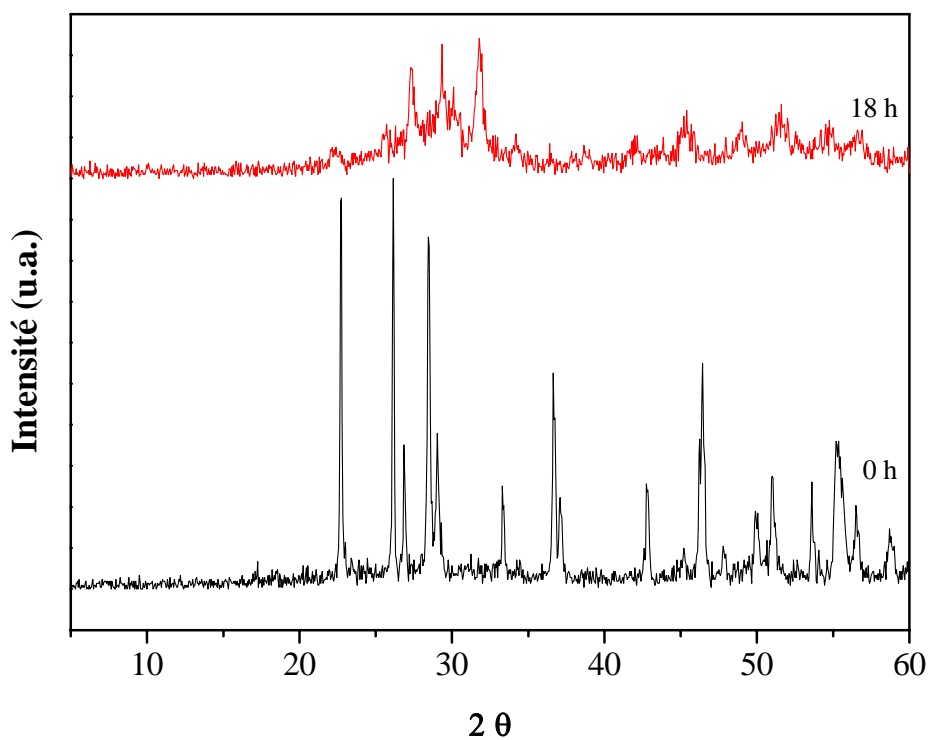
Annexe IV-5 : Evolution du traitement thermique du BNLN04 (voie solide).



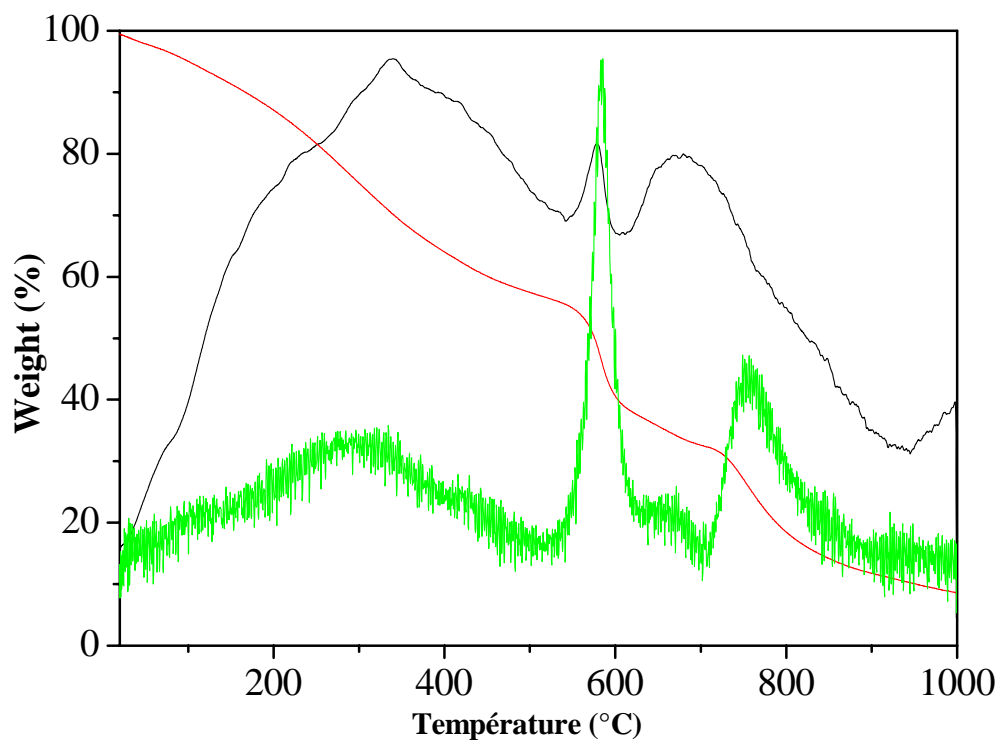
Annexe IV-6 : Evolution du traitement thermique du BNLN08 (voie solide).



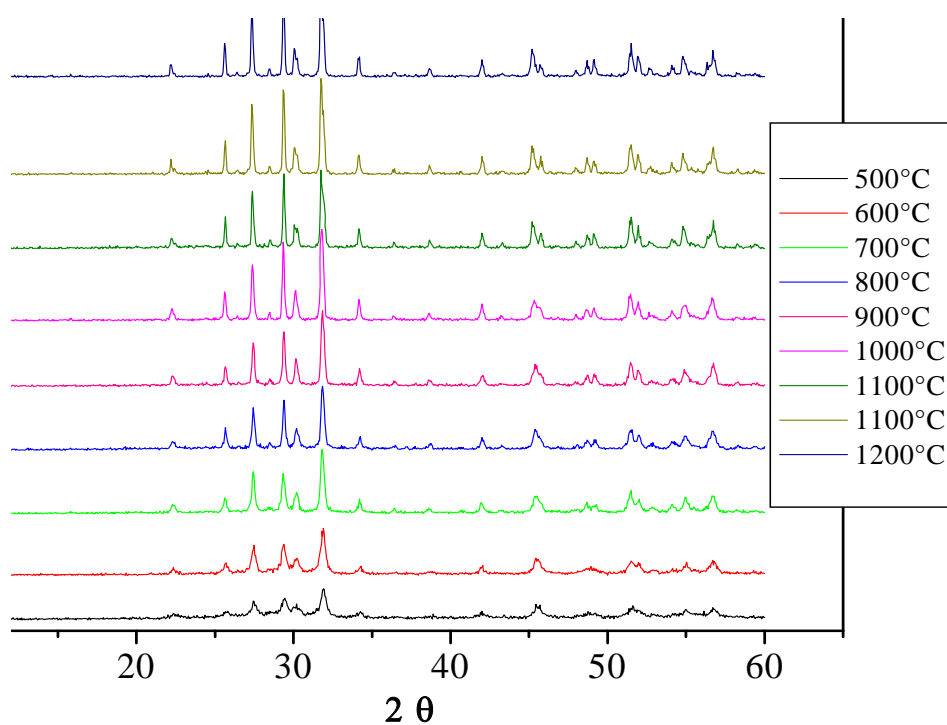
Annexe IV-7 : Diffractogrammes de RX en température de BKN obtenu par vibratoire.



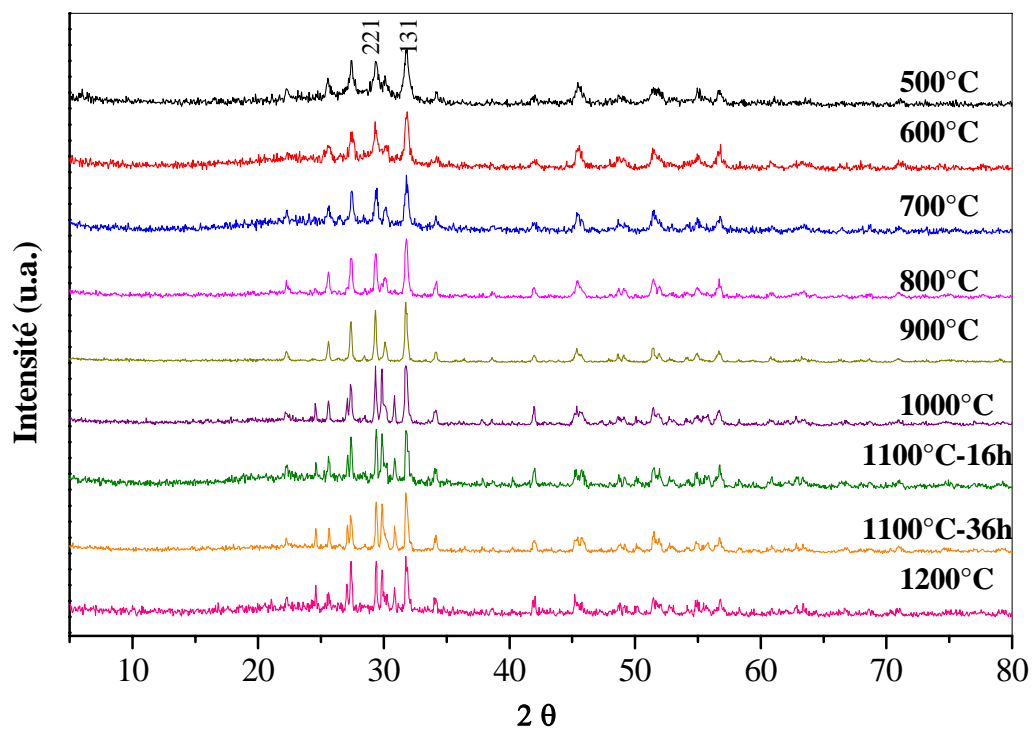
Annexe IV-8 : Evolution du broyage de BKN en planétaire avec le temps (18h).



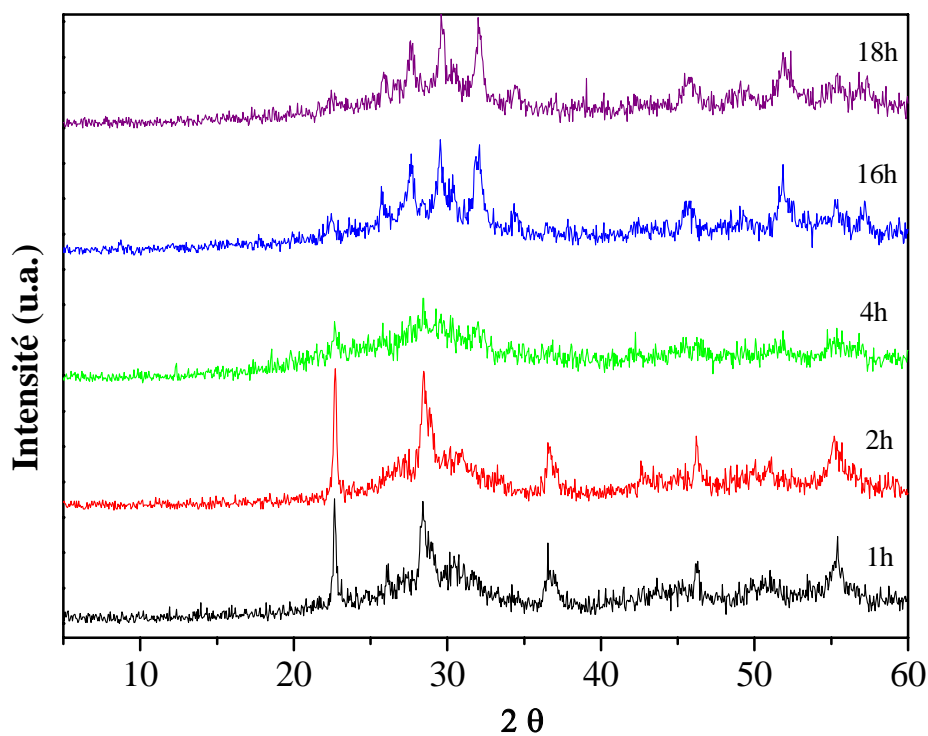
Annexe IV-9 : Thermogrammes ATD-ATG de BKN obtenu par planétaire.



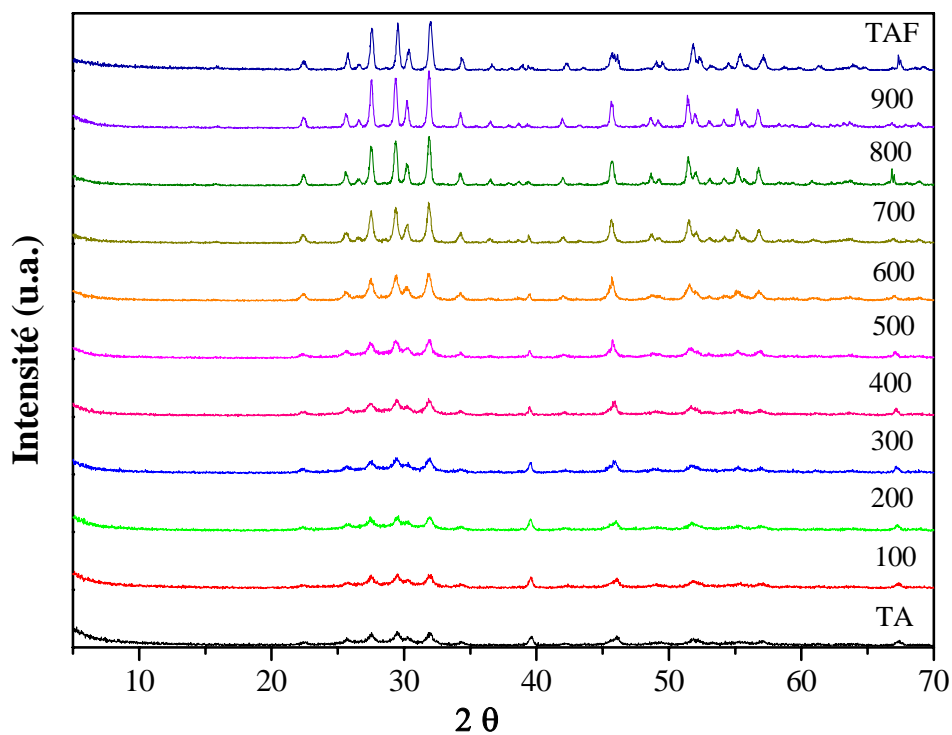
Annexe IV-10 : Evolution du traitement thermique du BKN broyé 18h au planétaire.



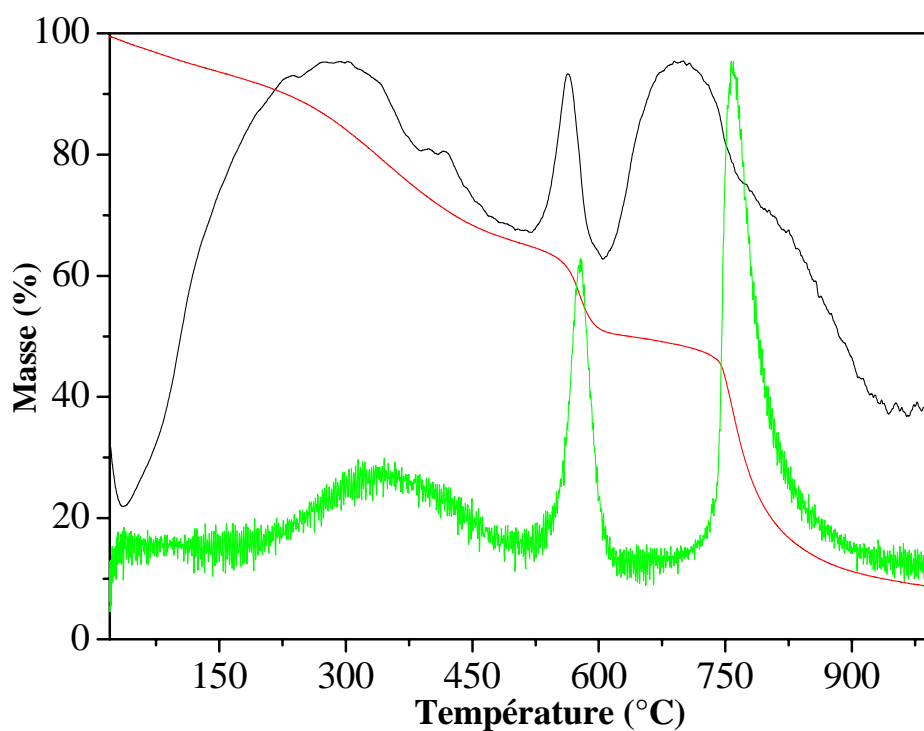
Annexe IV-11 : Evolution du traitement thermique du BKN broyé 48h au planétaire.



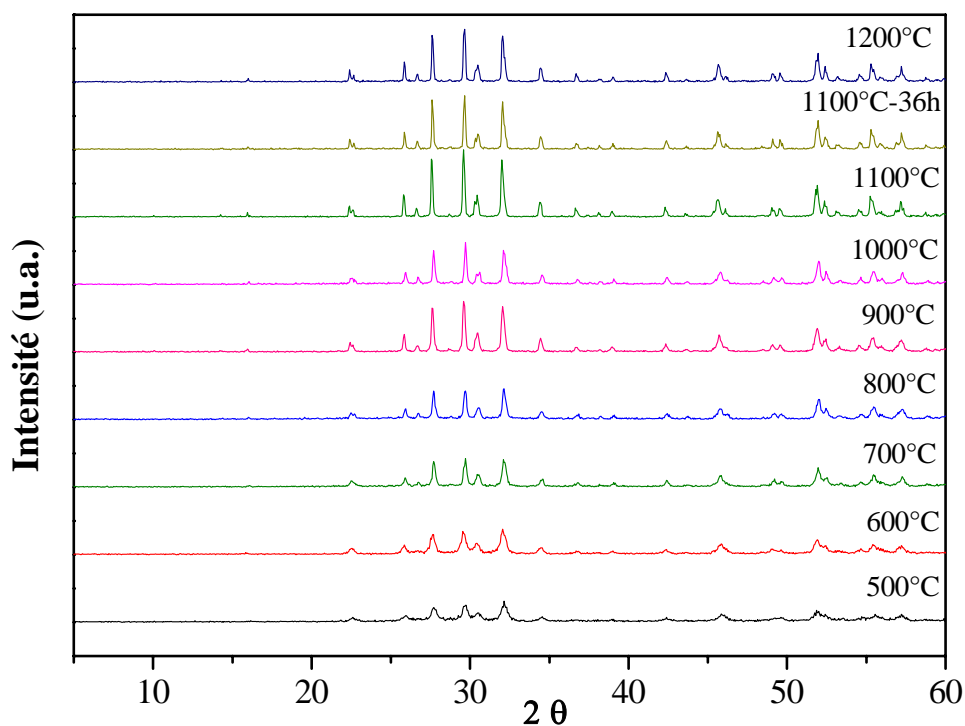
Annexe IV-12 : Evolution du broyage de BNN en planétaire avec le temps (18h).



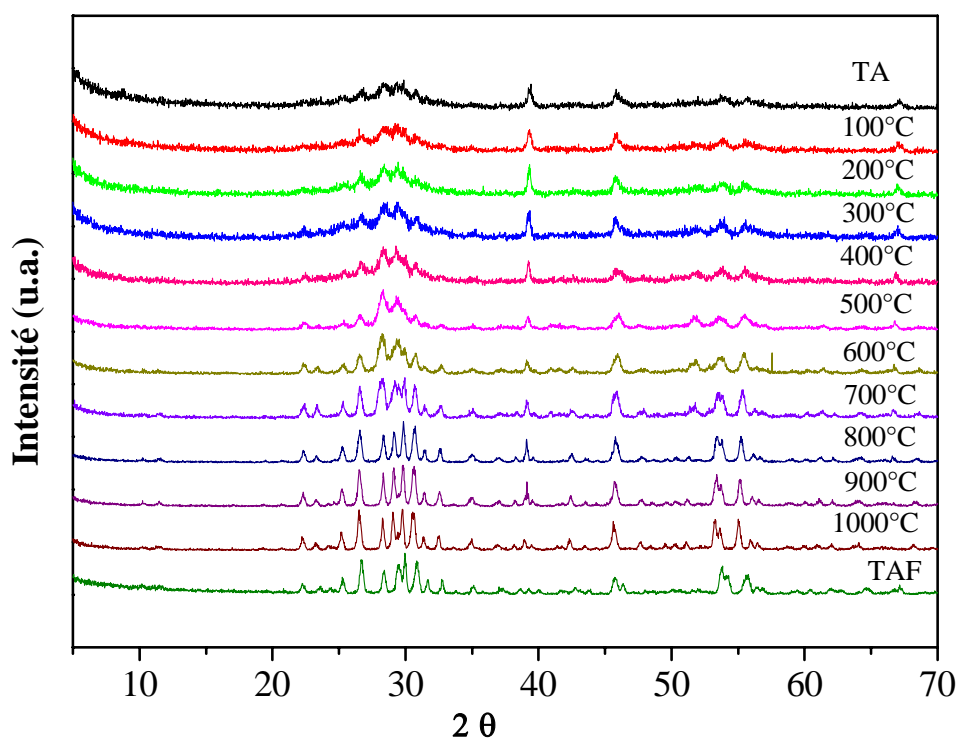
Annexe IV-13 : RX en température du précurseur BNN broyé 48h au planétaire.



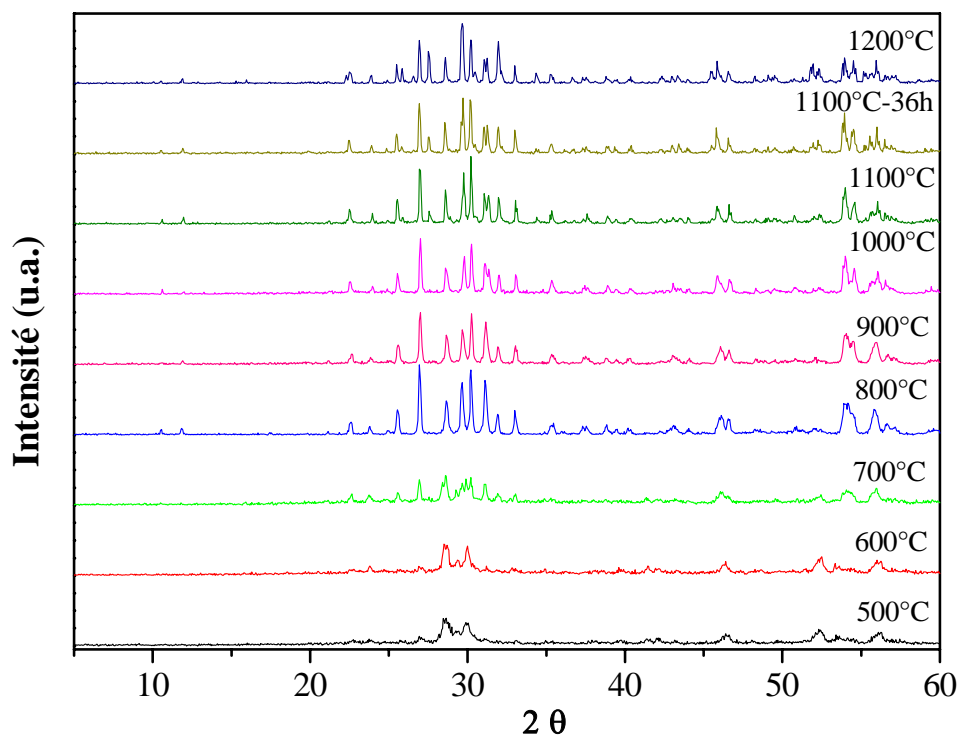
Annexe IV-14 : Thermogrammes ATD-ATG du précurseur BNN broyé 48h.



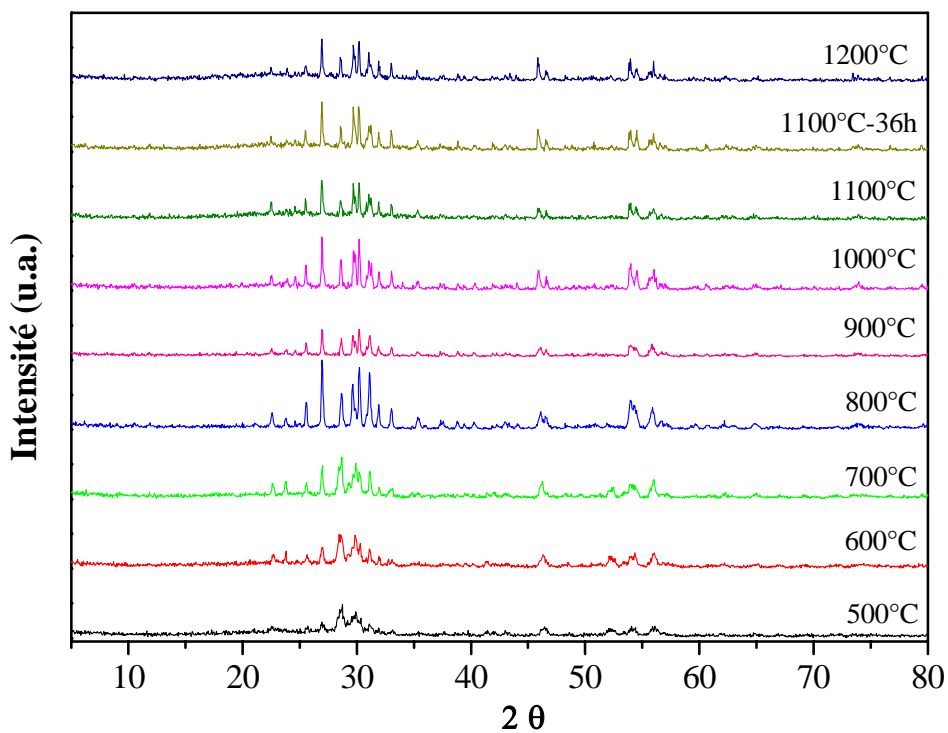
Annexe IV-15 : Evolution du traitement thermique du BNN broyé 18h au planétaire.



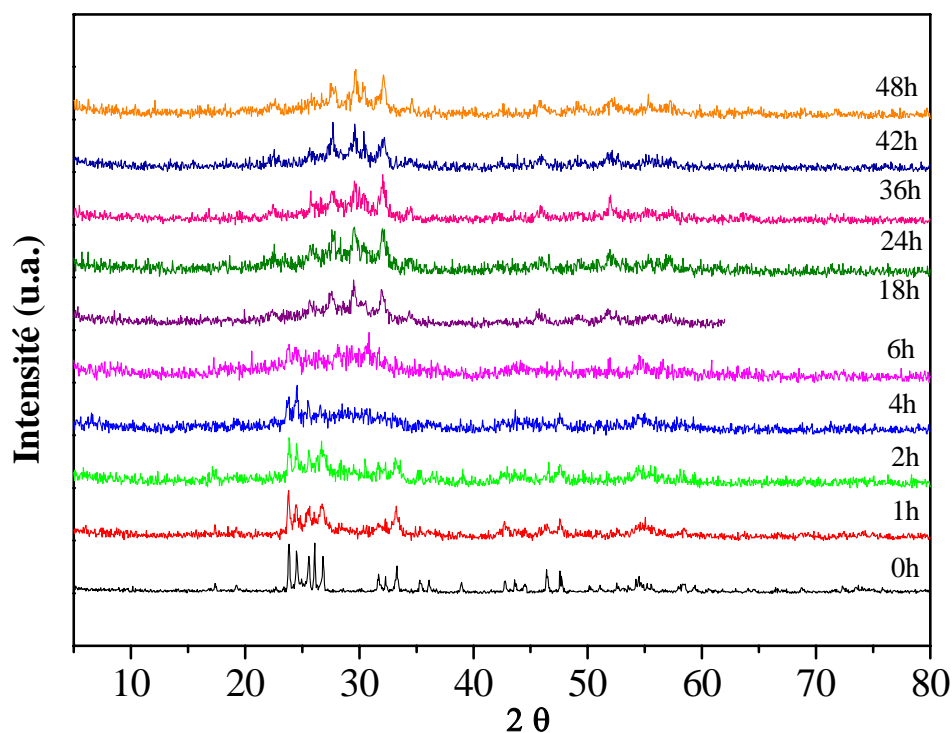
Annexe IV-16 : Diffractogrammes RX en température du précurseur de BLN broyé 48h par planétaire.



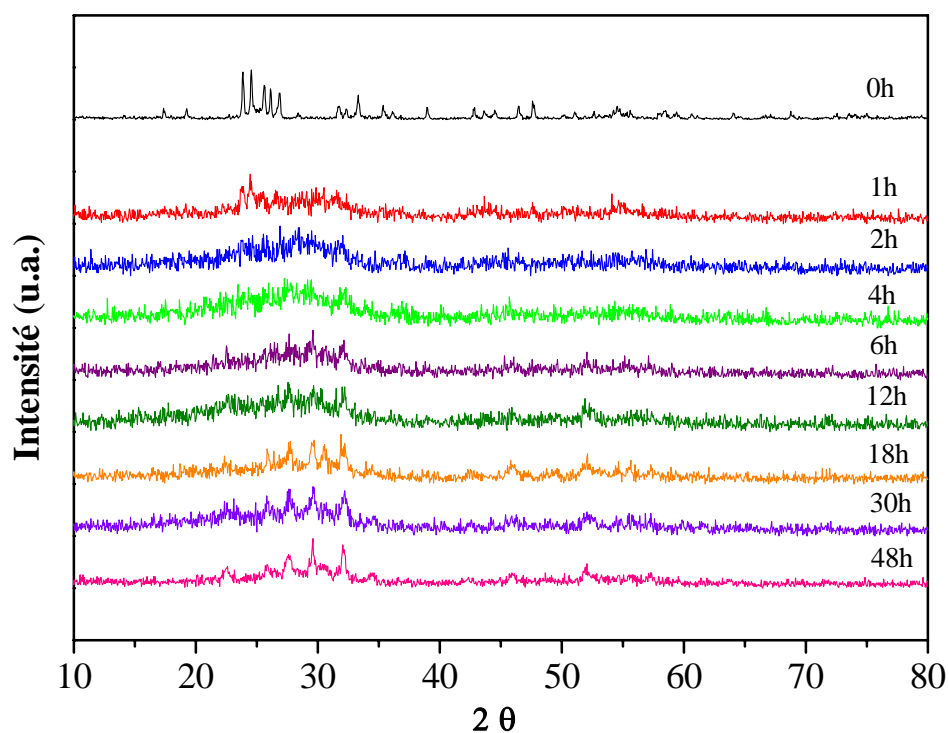
Annexe IV-17 : Diffractogrammes de l'évolution du traitement thermique de BLN broyé 18h.



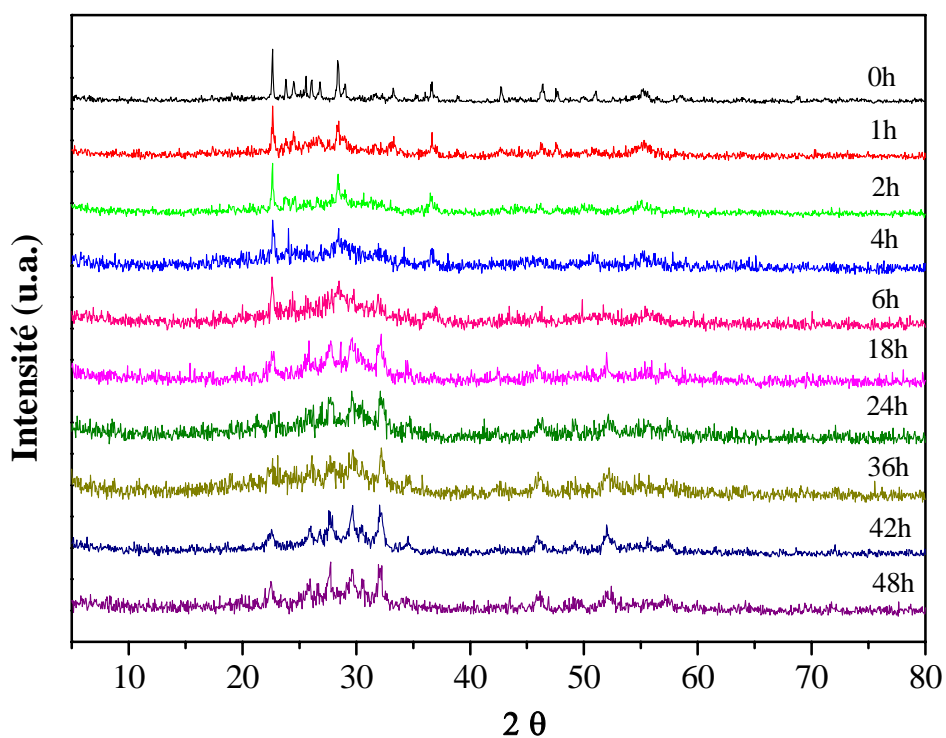
Annexe 18 : Diffractogrammes de l'évolution du traitement thermique de BLN broyé 48h.



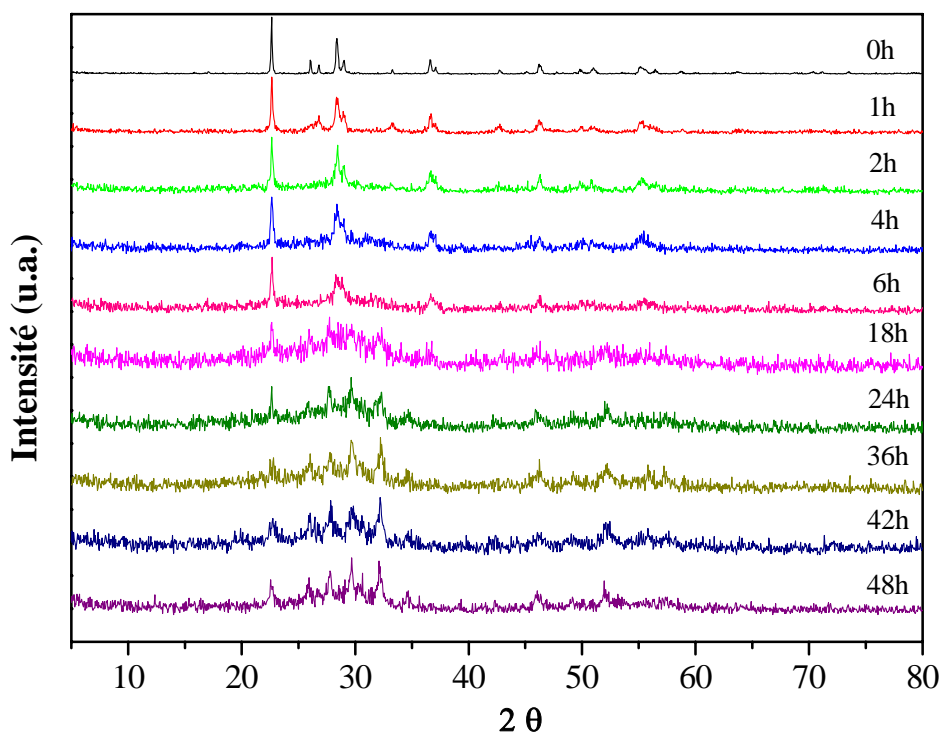
Annexe IV-19 : Suivi du broyage du BNLN0,2 durant un broyage de 48h au planétaire.



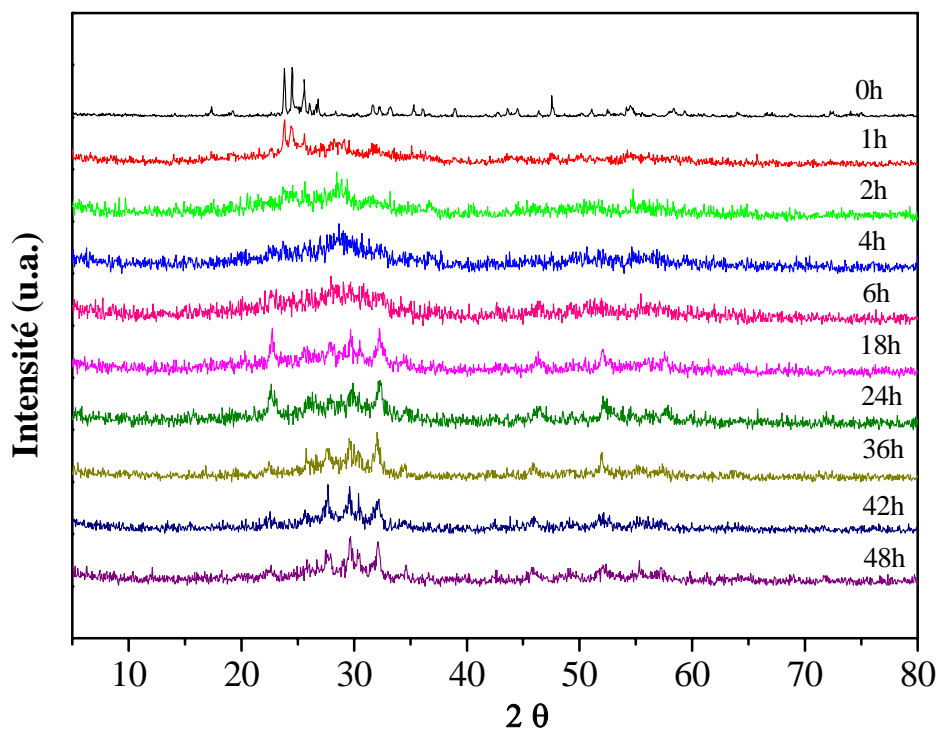
Annexe IV-20 : Suivi du broyage du BNLN0,4 durant un broyage de 48h au planétaire



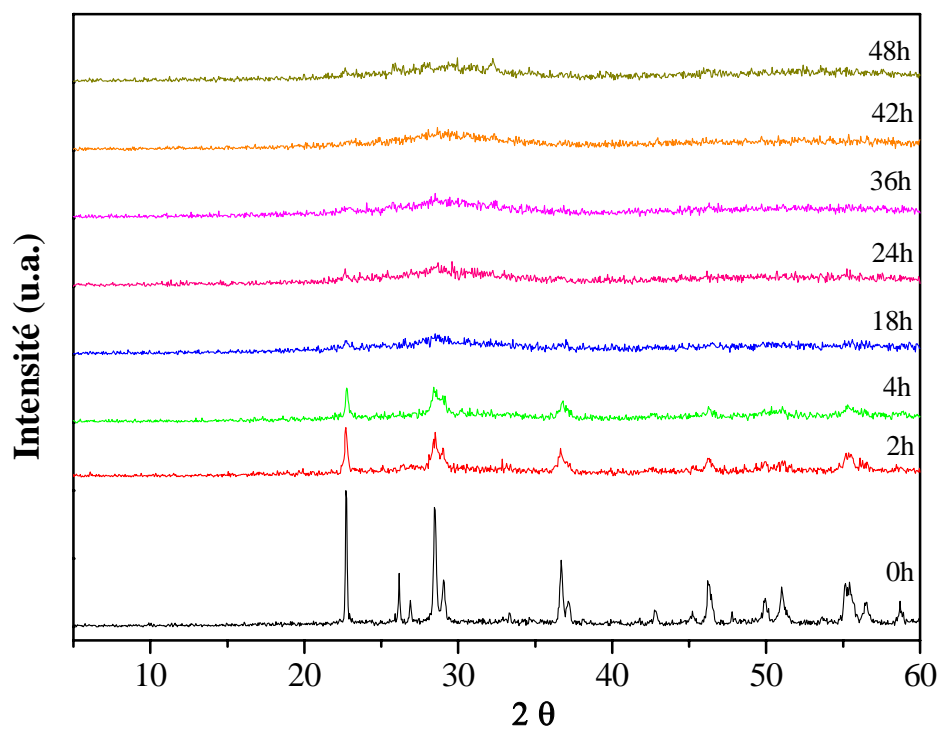
Annexe IV-21 : Suivi du broyage du BNLN0,6 durant un broyage de 48h au planétaire.



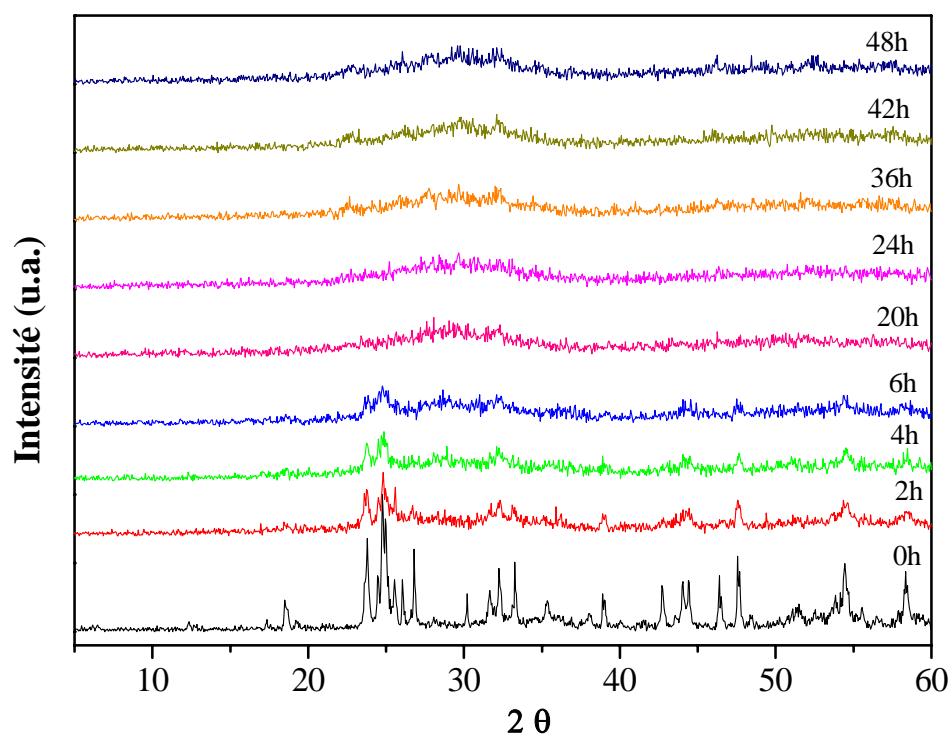
Annexe IV-22 : Suivi du broyage du BNLN0,8 durant un broyage de 48h au planétaire.



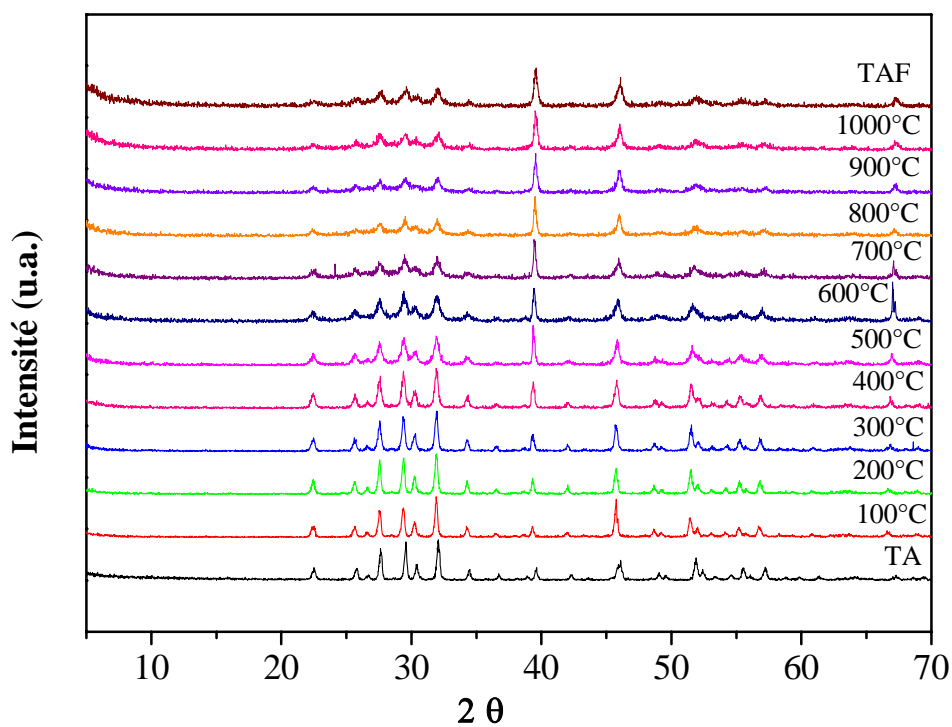
Annexe IV-23 : Suivi du broyage du BNLN1 durant un broyage de 48h au planétaire.



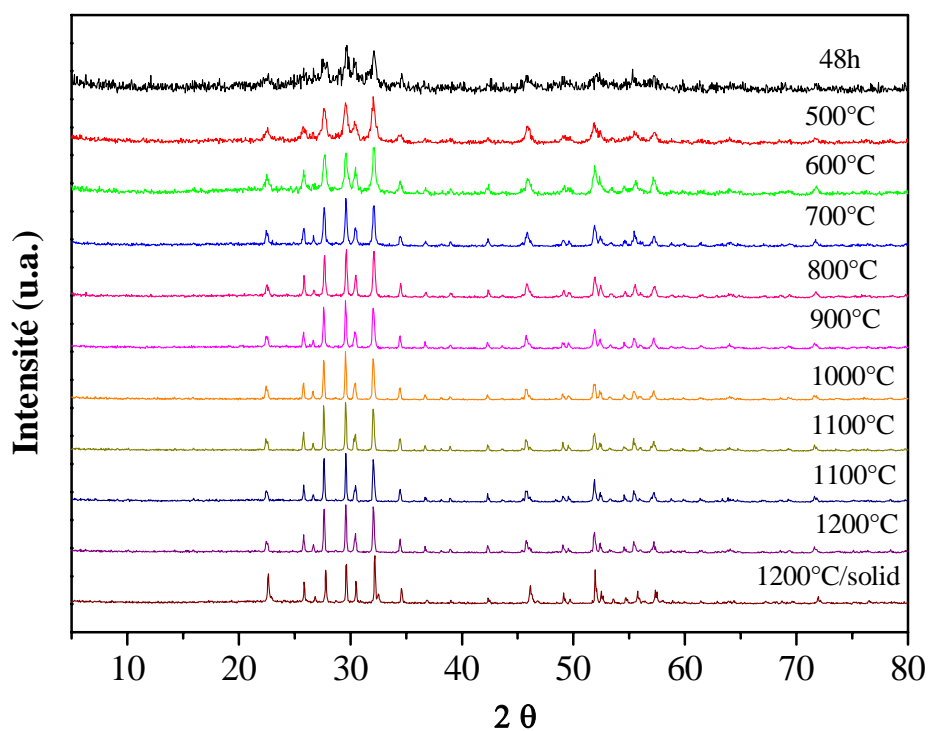
Annexe IV-24 : Suivi du broyage du BNLN1,1 durant un broyage de 48h au planétaire.



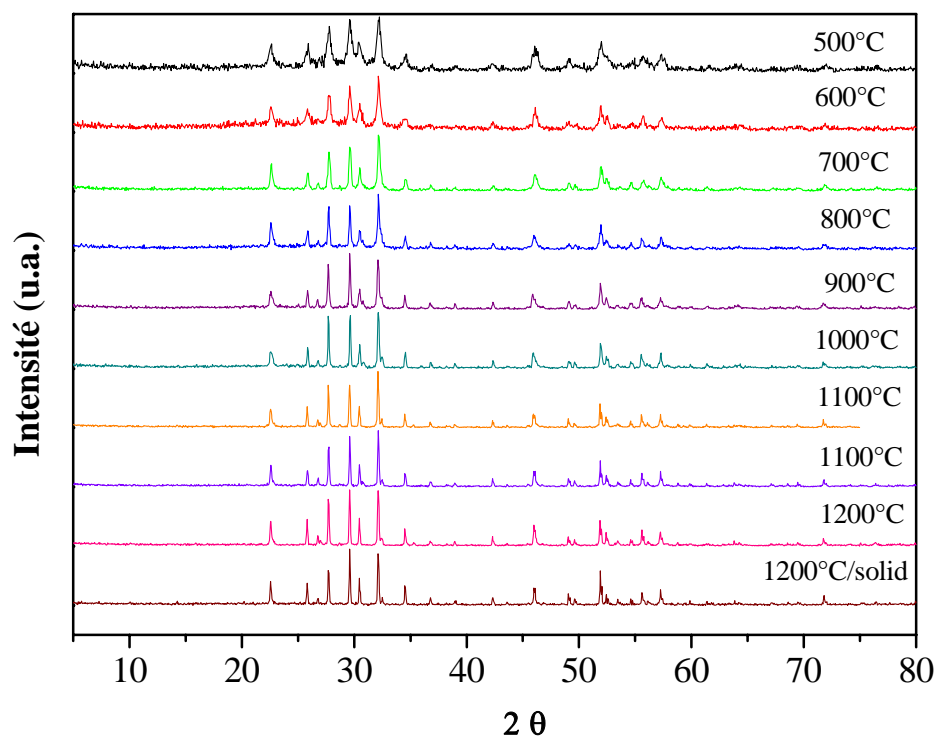
Annexe IV-25 : Suivi du broyage du BNLN1,2 durant un broyage de 48h au planétaire.



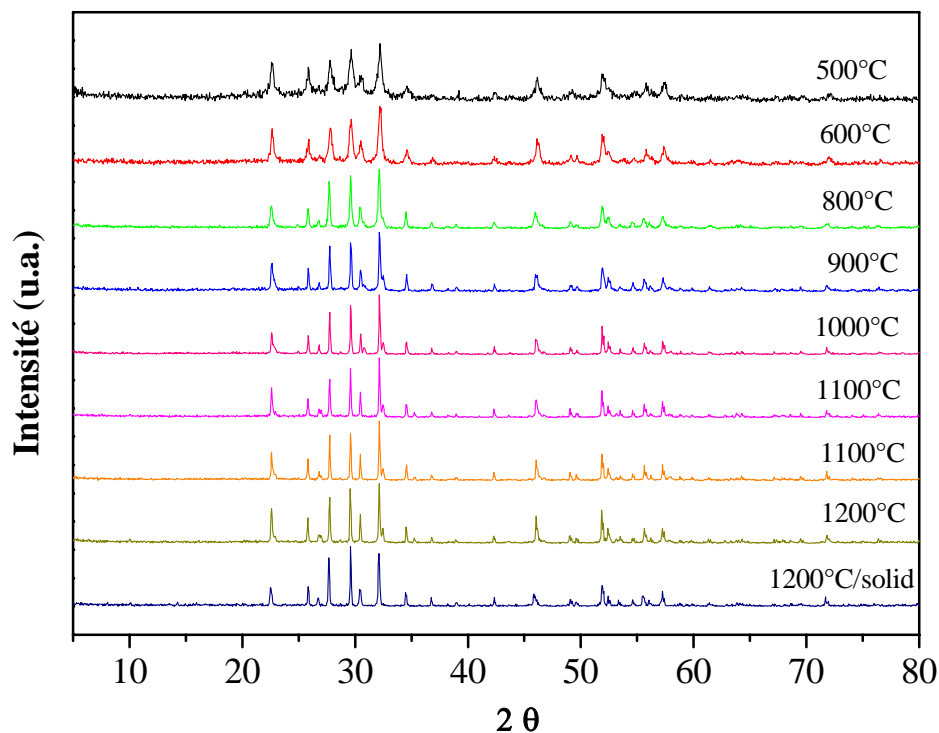
Annexe IV-26 : RX en température du précurseur BNLN0,4 broyé 48h par planétaire.



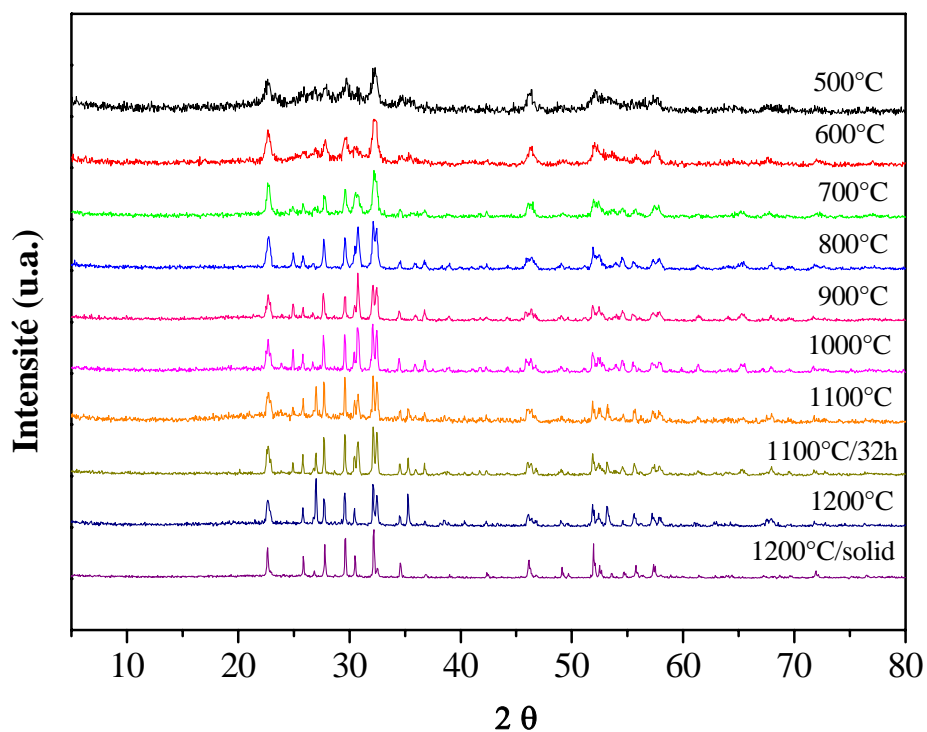
Annexe IV-27 : Diffractogrammes des traitements thermiques du BNLN0,2 broyé 48h.



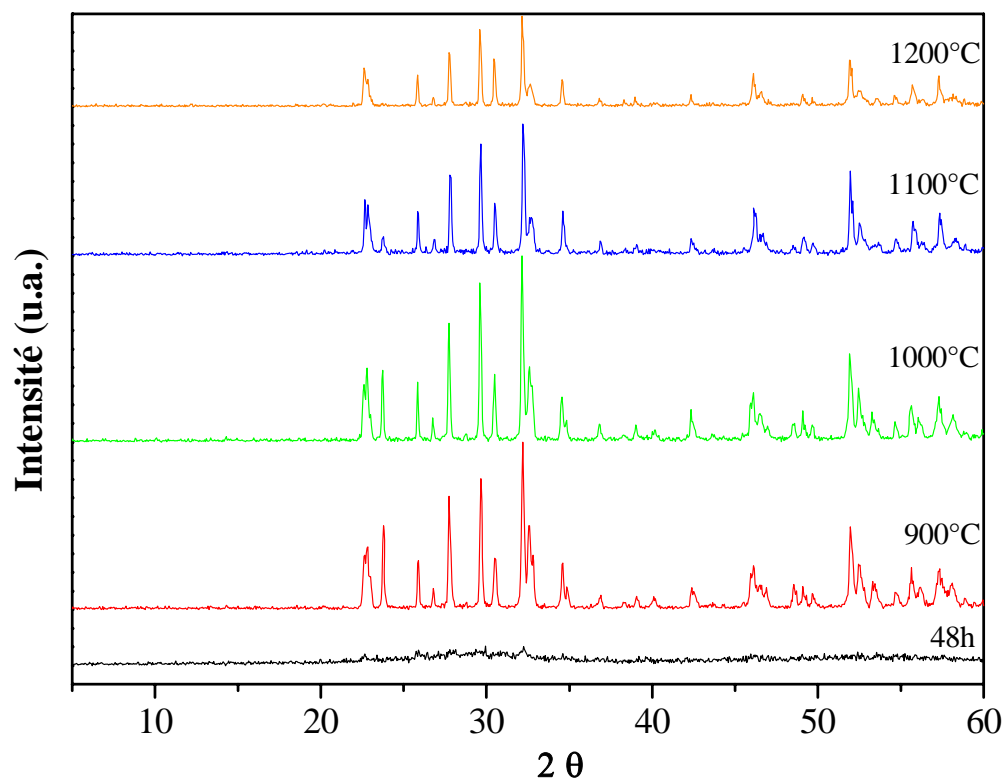
Annexe IV-28 : Diffractogrammes des traitements thermiques du BNLN0,6 broyé 48h.



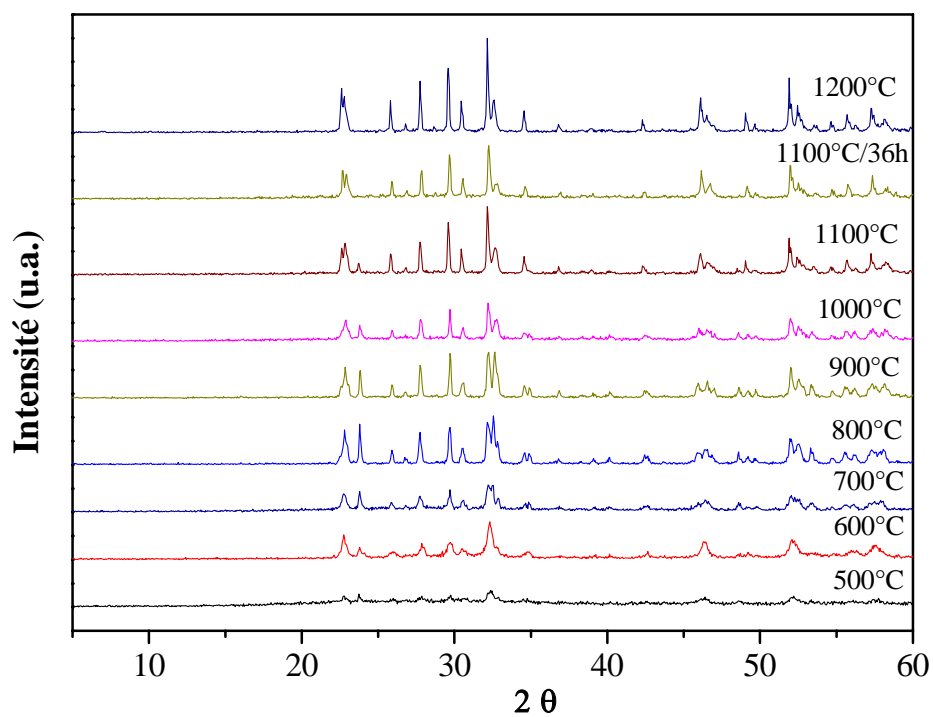
Annexe IV-29 : Diffractogrammes des traitements thermiques du BNLN0,8 broyé pendant 48h.



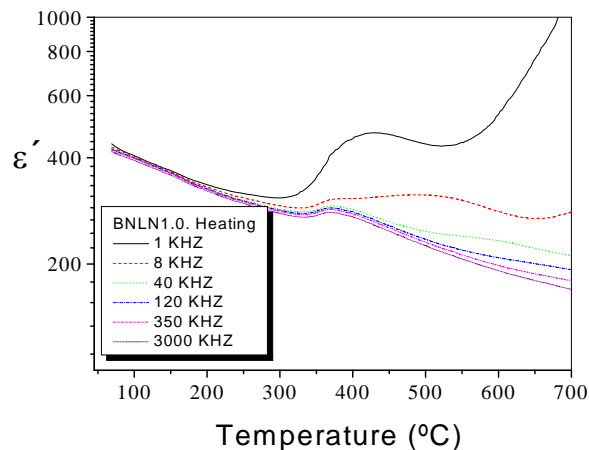
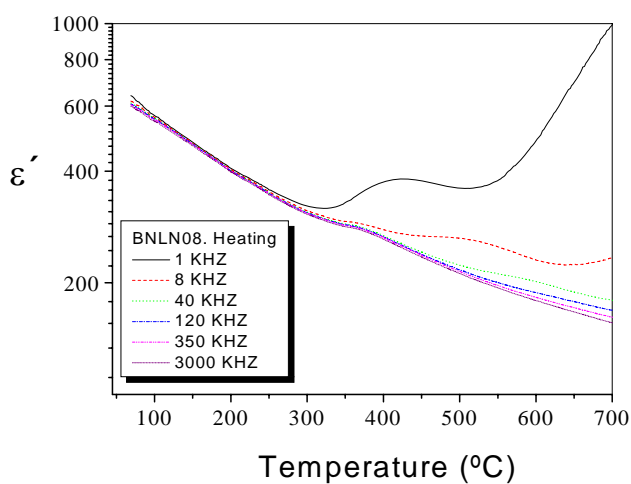
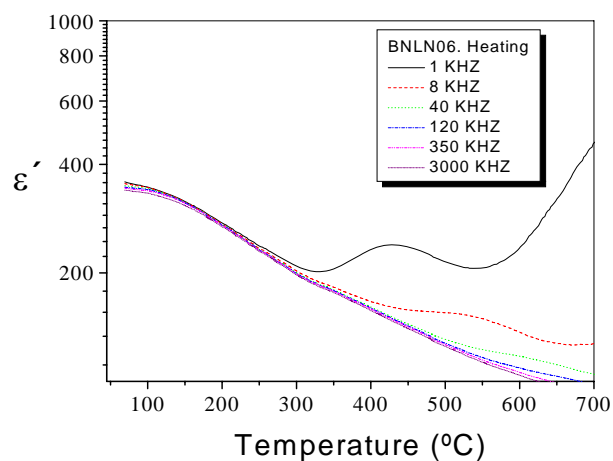
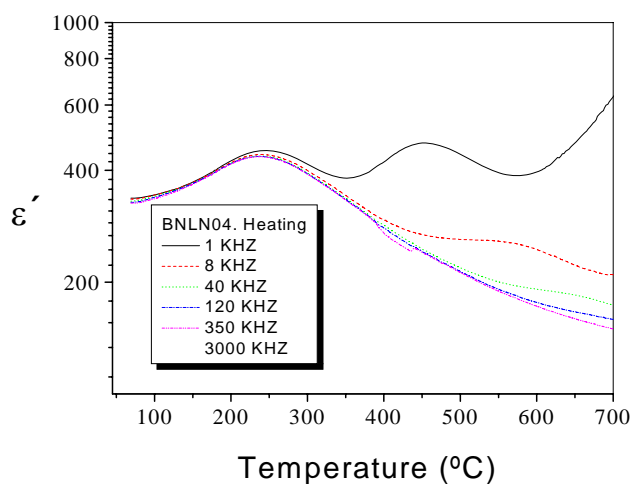
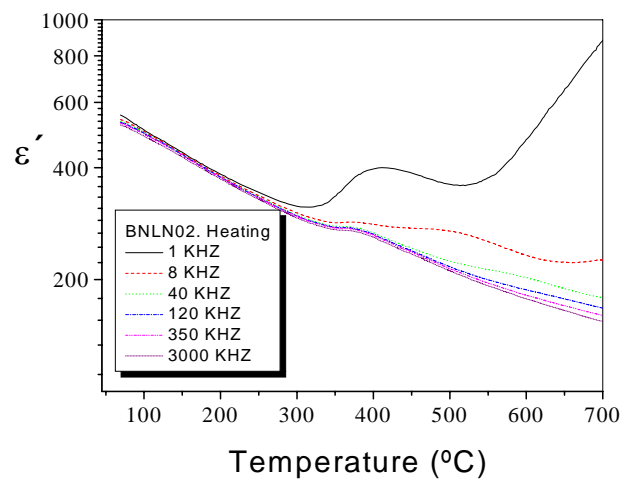
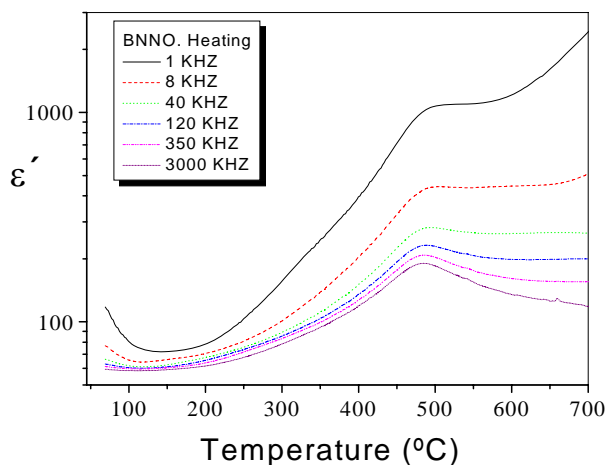
Annexe IV-30 : Diffractogrammes des traitements thermiques du BNLN1 broyé pendant 48h.



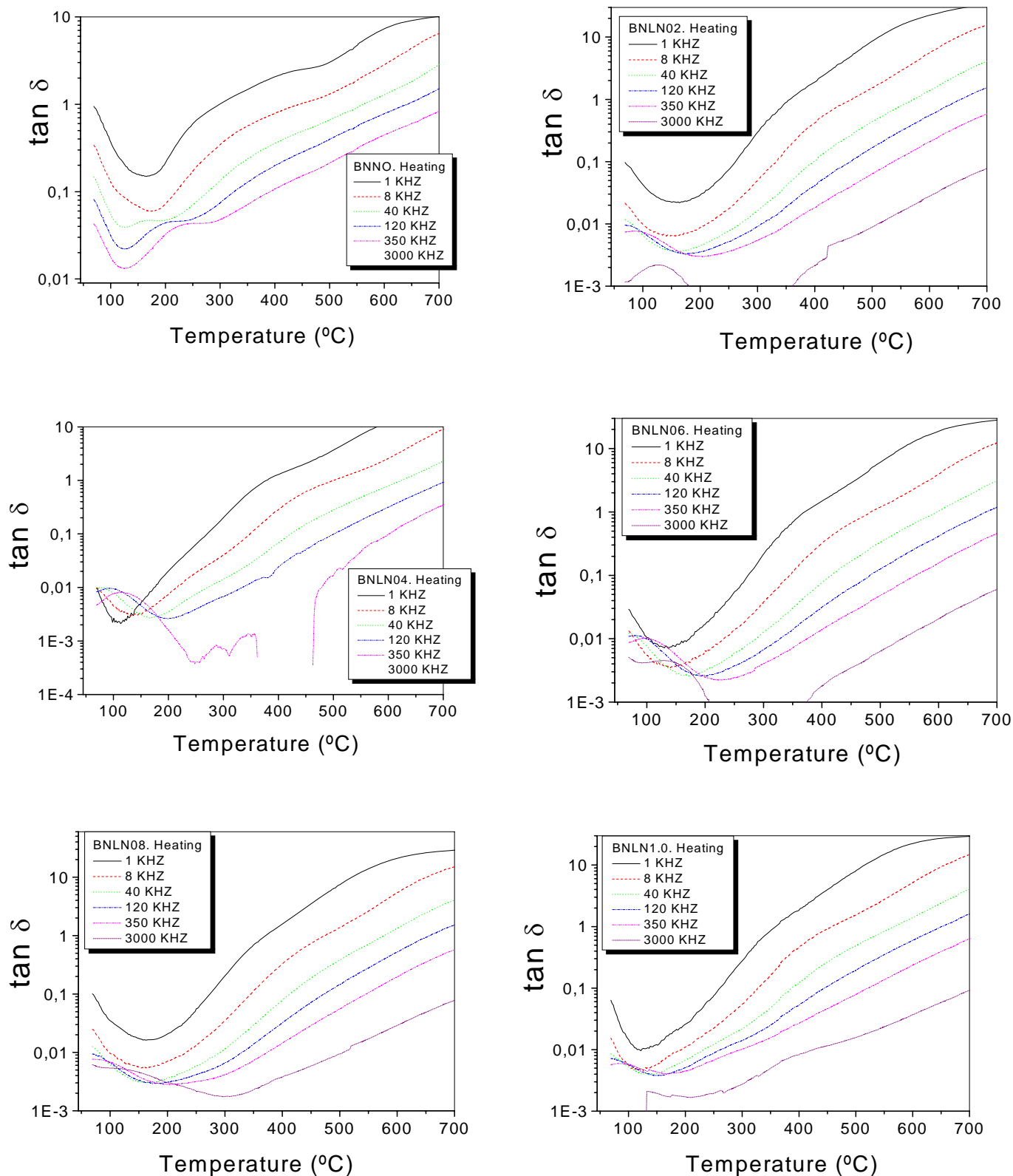
Annexe IV-31 : Diffractogrammes des traitements thermiques du BNLN1,1 broyé pendant 48h.



Annexe IV-32 : Diffractogrammes des traitements thermiques du BNLN1,2 broyé pendant 48h.



Annexe 33a : Variation thermique de ϵ'_r de toute la solution solide BNLN_x obtenue par voie solide classique et BNN obtenu par broyage.



Annexe 33b : Variation thermique de $\tan \delta$ de toute la solution solide BNLN_x obtenue par voie solide classique et BNN obtenu par broyage.

Tableau : hkl pour Ba₂NaNb₅O₁₅

| h | k | l | 2θ | Iobs | Icalc | io-ic |
|----------|----------|----------|-----------|-------------|--------------|--------------|
| 2 | 0 | 0 | 10.021 | 13.1 | 13.1 | 0.0 |
| 2 | 2 | 0 | 14.242 | 24.8 | 27.7 | -2.9 |
| 3 | 1 | 0 | 15.879 | 52.2 | 51.6 | 0.7 |
| 0 | 0 | 2 | 22.281 | 245.9 | 246.9 | -1.0 |
| 4 | 2 | 0 | 22.534 | 82.3 | 82.4 | 0.0 |
| 5 | 1 | 0 | 25.734 | 223.4 | 222.9 | 0.5 |
| 2 | 2 | 2 | 26.523 | 195.1 | 195.9 | -0.8 |
| 3 | 1 | 2 | 27.479 | 609.7 | 607.2 | 2.5 |
| 4 | 3 | 1 | 27.646 | 42.4 | 38.3 | 4.1 |
| 4 | 4 | 0 | 28.637 | 59.8 | 59.9 | -0.2 |
| 2 | 5 | 1 | 29.507 | 145.4 | 152.1 | -6.7 |
| 5 | 3 | 0 | 29.522 | 338.3 | 345.4 | -7.1 |
| 4 | 0 | 2 | 30.195 | 116.8 | 116.1 | 0.7 |
| 6 | 0 | 0 | 30.379 | 185.9 | 186.2 | -0.3 |
| 4 | 2 | 2 | 31.898 | 493.4 | 494.0 | -0.6 |
| 6 | 2 | 0 | 32.073 | 245.8 | 243.1 | 2.7 |
| 5 | 1 | 2 | 34.294 | 128.2 | 127.9 | 0.3 |
| 6 | 0 | 2 | 37.998 | 22.2 | 21.9 | 0.2 |
| 7 | 3 | 0 | 38.864 | 19.1 | 19.4 | -0.3 |
| 2 | 7 | 1 | 38.890 | 31.3 | 31.9 | -0.5 |
| 8 | 2 | 0 | 42.219 | 76.4 | 75.5 | 0.9 |
| 6 | 6 | 0 | 43.550 | 49.0 | 49.4 | -0.3 |
| 5 | 3 | 3 | 45.398 | 50.8 | 53.3 | -2.4 |
| 3 | 8 | 1 | 45.428 | 83.1 | 85.9 | -2.8 |
| 0 | 0 | 4 | 45.465 | 120.9 | 119.0 | 1.8 |
| 7 | 5 | 1 | 45.679 | 78.2 | 75.9 | 2.3 |
| 2 | 9 | 1 | 49.024 | 45.6 | 46.1 | -0.4 |
| 3 | 9 | 0 | 49.054 | 70.0 | 68.5 | 1.4 |
| 6 | 6 | 2 | 49.450 | 142.3 | 143.3 | -1.0 |
| 8 | 4 | 2 | 51.688 | 122.1 | 116.9 | 5.2 |
| 10 | 0 | 0 | 51.785 | 123.1 | 126.4 | -3.3 |
| 8 | 4 | 2 | 51.826 | 57.6 | 59.7 | -2.2 |
| 8 | 6 | 0 | 51.831 | 113.0 | 117.2 | -4.2 |
| 9 | 1 | 2 | 52.224 | 76.0 | 71.2 | 4.8 |
| 9 | 4 | 1 | 52.330 | 74.8 | 75.2 | -0.4 |
| 7 | 3 | 3 | 52.364 | 45.2 | 47.5 | -2.3 |
| 2 | 8 | 3 | 55.141 | 108.3 | 109.1 | -0.8 |
| 5 | 3 | 4 | 55.144 | 105.6 | 106.4 | -0.7 |
| 8 | 7 | 0 | 55.377 | 42.3 | 41.9 | 0.4 |
| 2 | 6 | 4 | 56.758 | 44.6 | 42.1 | 2.4 |
| 8 | 6 | 2 | 57.090 | 63.2 | 64.5 | -1.2 |
| 6 | 8 | 2 | 57.123 | 88.7 | 88.7 | 0.0 |
| 0 | 10 | 2 | 57.165 | 80.1 | 79.6 | 0.5 |