



**HAL**  
open science

# Couches-minces dans le système K-Nb-O : croissance épitaxiale et nanostructuration par PLD de phases pérovskite, TTB et lamellaires

Anne Waroquet

► **To cite this version:**

Anne Waroquet. Couches-minces dans le système K-Nb-O : croissance épitaxiale et nanostructuration par PLD de phases pérovskite, TTB et lamellaires. Matériaux. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S143 . tel-01626564

**HAL Id: tel-01626564**

**<https://theses.hal.science/tel-01626564v1>**

Submitted on 31 Oct 2017

**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.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Science des matériaux*

**Ecole doctorale Science de la Matière**

présentée par

**Anne Waroquet**

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 - ISCR  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

---

**Couches-minces  
dans le système K-  
Nb-O : croissance  
épitaxiale et  
nanostructuration par  
PLD de phases  
pérovskite, TTB et  
lamellaires**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 30 Octobre 2015**

devant le jury composé de :

**Nathalie VIART**

Professeur, IPCMS Strasbourg / *rapporteur*

**Laurent CARIO**

Directeur de Recherche, IMN Nantes / *rapporteur*

**Ausrine BARTASYTE**

Maître de Conférences, FEMTO-ST Besançon /  
*examineur*

**Brice GAUTIER**

Professeur, INL Lyon / *examineur*

**Bruno LEPINE**

Ingénieur de Recherche, IPR Rennes / *examineur*

**Jacques PERRIERE**

Directeur de Recherche Emérite, INP Paris /  
*examineur*

**Valérie DEMANGE**

Chargé de Recherche, ISCR Rennes / *co-  
encadrante de thèse*

**Maryline GUILLOUX-VIRY**

Professeur, ISCR Rennes / *directeur de thèse*



# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

<b>I. Piézoélectricité et ferroélectricité .....</b>	<b>9</b>
I.1. La piézoélectricité.....	9
I.1.a. Définitions.....	9
I.1.b. Applications des piézoélectriques.....	11
I.2. La ferroélectricité .....	13
I.2.a. Historique .....	13
I.2.b. Généralités sur les diélectriques et les ferroélectriques .....	13
I.2.c. Transition ferroélectrique –paraélectrique.....	15
I.2.d. Propriétés des ferroélectriques.....	18
I.2.e. Notion d'antiferroélectricité .....	21
I.2.f. Applications des ferroélectriques .....	21
<b>II. Les structures pérovskites et bronze de tungstène .....</b>	<b>23</b>
II.1. La structure pérovskite.....	23
II.1.a. Approche structurale .....	23
II.1.b. Stabilité de la structure .....	23
II.1.c. Les pérovskites et la ferroélectricité .....	25
II.1.d. Les composés et solutions solides à structure pérovskite.....	26
II.2. Structure bronze de tungstène quadratique (tetragonal tungsten bronze ou TTB).....	28
II.2.a. Généralités.....	28
II.2.b. Composition chimique et occupation ionique .....	31
II.2.c. Propriétés et applications des matériaux de structure TTB.....	32
<b>III. Les systèmes étudiés .....</b>	<b>36</b>
III.1. K-Nb-O .....	36
III.1.a. $KNbO_3$ .....	37
III.1.b. $K_4Nb_6O_{17}$ .....	38
III.1.c. KN-TTB.....	39
III.1.d. $K_3Nb_7O_{19}$ .....	39
III.1.e. $KNb_3O_8$ .....	40
III.2. Système Na-K-Nb-O.....	41
III.2.a. Structures.....	42
III.2.b. Propriétés .....	43
III.3. Couches minces de phases des systèmes KN et NKN synthétisées par PLD .....	44
III.4. Nanostructures.....	45
III.4.a. Nanostructuration de la phase $KNbO_3$ .....	45
III.4.b. Nanostructuration de la phase $K_6Nb_{10,8}O_{30}$ .....	45
III.4.c. Nanostructuration de la phase $K_4Nb_6O_{17}$ .....	45

III.4.d. Nanostructuration de la phase $\text{KNb}_3\text{O}_8$ .....	47
III.4.e. Nanostructuration des phases du système NKN .....	47

<b>Conclusions</b> .....	<b>48</b>
--------------------------	-----------

## **CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES DE DEPOT ET DE CARACTERISATION**

<b>I. Dépôt de couches minces</b> .....	<b>51</b>
I.1. Pourquoi les couches minces ? .....	51
I.2. Dépôt par ablation laser .....	52
I.2.a. Généralités .....	52
I.2.b. Principe de la PLD .....	52
I.3. Equipements utilisés .....	54
I.4. Les substrats .....	56
I.4.a. Choix des substrats .....	56
I.4.b. Préparation des substrats de $\text{SrTiO}_3$ .....	58
I.4.c. Préparation des substrats de saphir R .....	60
I.5. Synthèse des cibles .....	62
I.6. Conditions de dépôts .....	63
<b>II. Caractérisations morphologiques et structurales</b> .....	<b>63</b>
II.1. Microscopie à force atomique .....	63
II.2. Diffraction des rayons X .....	64
II.2.a. Mode de croissance des couches minces .....	64
II.2.b. Diffraction des rayons X : "poudre" .....	66
II.2.c. Diffraction des rayons X : "4 cercles de texture" .....	67
II.2.d. Cartographies du réseau réciproque .....	70
II.2.e. Détermination du rapport c/a à partir des données asymétriques .....	74
II.3. Autres méthodes de caractérisations .....	75
<b>III. Synthèse de poudre</b> .....	<b>76</b>
<b>Conclusions</b> .....	<b>78</b>

## **CHAPITRE III : COUCHES MINCES DANS LE SYSTEME K-Nb-O : INFLUENCE DES CONDITIONS DE DEPOT**

<b>I. Influence de la composition des cibles PLD</b> .....	<b>81</b>
I.1. Influence sur les phases formées .....	81
I.2. Influence du substrat .....	85
<b>II. Influence de la température de dépôt</b> .....	<b>86</b>

<b>III. Influence des autres paramètres de dépôt.....</b>	<b>89</b>
III.1. Influence de l'énergie du laser .....	89
III.2. Influence de la pression en oxygène .....	91
III.3. Influence de la distance cible-substrat.....	93
<b>IV. Films minces monophasés.....</b>	<b>95</b>
IV.1. Croissance de la phase TTB .....	95
IV.1.a. Recuit post-dépôt .....	96
IV.1.b. Modification des conditions de dépôt .....	98
IV.1.c. Influence du substrat sur la croissance.....	100
IV.1.d. Traitement du substrat vs température de dépôt : croissance de nanorods verticaux.....	103
IV.1.e. Bilan de l'optimisation des conditions de synthèse de la TTB .....	106
IV.2. Croissance de la phase $K_4Nb_6O_{17}$ .....	107
IV.3. Croissance de la phase $KNb_3O_8$ .....	108
<b>Conclusions.....</b>	<b>111</b>

## **CHAPITRE IV : ETUDE MICROSTRUCTURALE, EPITAXIALE ET PROPRIETES DES COUCHES MINCES DES PHASES DU SYSTEME KN**

<b>I. Etude de couches minces de <math>KNbO_3</math> .....</b>	<b>115</b>
I.1. Etude structurale et microstructurale .....	115
I.2. Cartographie de l'espace réciproque .....	126
I.3. Epitaxie et structure des couches minces de $KNbO_3$ .....	131
I.4. Mesures optiques.....	132
<b>II. Etude des couches minces de <math>K_4Nb_6O_{17}</math> .....</b>	<b>134</b>
II.1. Intercalation/désintercalation de molécules d'eau .....	134
II.2. Etude structurale .....	137
II.3. Croissance épitaxiale .....	141
II.3.a. Croissance (010) .....	142
II.3.b. Croissance (001) .....	143
II.3.c. Croissance {0 10 1} .....	145
II.4. Conclusions sur $K_4Nb_6O_{17}$ .....	147
<b>III. Etude des couches minces de <math>KNb_3O_8</math> .....</b>	<b>149</b>
III.1. Etude structurale .....	149
III.2. Etude épitaxiale .....	149
III.3. Conclusions sur $KNb_3O_8$ .....	151
<b>IV. Etude des couches minces de TTB.....</b>	<b>152</b>
IV.1. Etude structurale .....	152
IV.2. Etude épitaxiale .....	152

IV.2.a. Nanorods verticaux (001) .....	153
IV.2.b. Nanorods horizontaux {310}.....	157
IV.3. Mesures piézoélectriques .....	158
IV.4. Conclusions sur la phase TTB.....	162
<b>Conclusions.....</b>	<b>163</b>

**CHAPITRE V : COUCHES MINCES DE PHASES PEROVSKITES ET TTB DANS LE SYSTEME Na-K-Nb-O**

<b>I. Elaboration des couches minces de NKN par PLD.....</b>	<b>167</b>
I.1. Cible $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ .....	167
I.2. Cible $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{NbO}_3$ .....	173
<b>II. Etude épitaxiale .....</b>	<b>176</b>
II.1. Croissance sur (100) $\text{SrTiO}_3$ .....	176
II.2. Croissance sur (110) $\text{SrTiO}_3$ .....	178
II.3. Croissance de la TTB dans le système NKN .....	180
<b>III. Mesures piézoélectriques.....</b>	<b>181</b>
<b>Conclusions.....</b>	<b>184</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>185</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>191</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**



Aujourd'hui, dans le domaine de la microélectronique, les recherches se portent sur des dispositifs de plus en plus performants tout en étant de plus en plus petits. Par exemple dans les domaines des capteurs, des télécommunications ou encore de l'informatique, l'association de nouveaux matériaux et leur mise en forme ont permis de réduire considérablement la taille des dispositifs. Ces derniers peuvent être composés de différents matériaux "fonctionnels", parmi lesquels les piézoélectriques. Un matériau piézoélectrique a la propriété de se polariser sous l'effet d'une contrainte mécanique ou de se déformer sous l'action d'un champ électrique. Ces deux effets, conjugués ou non sont utilisés dans diverses applications telles que les capteurs [1].

Actuellement, le matériau piézoélectrique le plus important est le  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) en raison de ses excellentes propriétés [2], mais la présence de plomb dans sa composition est devenue problématique. En effet, aujourd'hui la protection de l'environnement et de la santé est une préoccupation majeure et de nouvelles directives comme la directive européenne RoHS (Restriction of Hazardous Substances) [3] visent à progressivement interdire l'utilisation de plomb et autres substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, et imposent donc de trouver des alternatives à ces composés à base de plomb. Au laboratoire, des études ont été menées sur des couches minces de la solution solide  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) qui se trouve être un très bon candidat [4-6]. Le matériau KTN appartient à la famille des ferroélectriques, une classe importante des matériaux piézoélectriques qui possèdent les plus forts coefficients piézoélectriques.

Plusieurs thèses dans l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) ont porté sur ce composé et c'est au cours de l'une d'elle qu'a été observée la formation par ablation laser d'une phase de structure bronze de tungstène quadratique ou TTB à haute température [6]. Les bronzes de tungstène quadratique regroupent une grande famille de matériaux piézoélectriques et ferroélectriques, dont les propriétés se révèlent être très intéressantes pour le remplacement du matériau PZT [7-8]. La morphologie « nanorods » de cette phase permettrait une réduction des dispositifs considérable.

A plus basse température, cette phase TTB est fréquemment obtenue en présence de phases secondaires comme la pyrochlore. Pour s'affranchir de celle-ci, nous avons décidé de travailler dans le système K-Nb-O (KN) où existe la phase TTB, mais pas la phase pyrochlore [9].

Dans le système KN, le composé le plus connu et le plus étudié est la phase pérovskite  $\text{KNbO}_3$ , en raison de ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Ce système contient également d'autres phases très peu étudiées telles que la TTB ou des phases lamellaires possédant un fort potentiel dans les domaines de la catalyse et photocatalyse.

Dans ce cadre, le but de cette thèse est la synthèse de ces phases pérovskites, TTB et lamellaires par ablation laser pulsé dans le système KN, l'étude de l'influence des conditions de dépôts sur leur formation, avec une attention particulière à l'étude de leur croissance et de leur nanostructuration. De façon prospective, nous avons envisagé l'introduction de sodium dans la structure dans le but d'abaisser la température de formation de la TTB, tout en bénéficiant des excellentes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques connues pour la phase pérovskite  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  [10-12].

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous commencerons par décrire la piézoélectricité et la ferroélectricité, ainsi que les différentes propriétés qui en découlent. Nous présenterons ensuite deux familles de matériaux, les pérovskites et les bronzes de tungstène, qui constituent deux grandes familles sources de matériaux piézoélectriques et ferroélectriques. Enfin, nous nous intéresserons aux systèmes KN et Na-K-Nb-O (NKN).

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des méthodes expérimentales de dépôt et de caractérisation, mises en œuvre au cours de ce travail pour la synthèse et l'étude microstructurale des couches minces élaborées.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors du dépôt de couches minces dans le système KN. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence des conditions de dépôt sur la croissance et la structure des couches minces. Dans un second temps, nous chercherons à optimiser les conditions de synthèse des phases du système KN afin de les isoler et de contrôler leur nanostructuration.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude plus approfondie des couches minces élaborées au cours de ce travail de thèse. Nous étudierons notamment l'influence de la stœchiométrie dans les couches minces de  $\text{KNbO}_3$ . Nous réaliserons également une étude structurale et épitaxiale des couches minces de composés lamellaires  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et

$K_4Nb_6O_{17}$ . Une étude similaire sera menée sur le composé de structure TTB à laquelle va s'ajouter une étude de l'activité piézoélectrique.

Dans le cinquième chapitre, nous mènerons une étude prospective sur la formation de la phase de structure TTB dans le système NKN. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'élaboration de la phase pérovskite, puis à la formation de la phase TTB, avant de présenter des résultats sur leur activité piézoélectrique.



## **Chapitre I**

# **Etat de l'art**



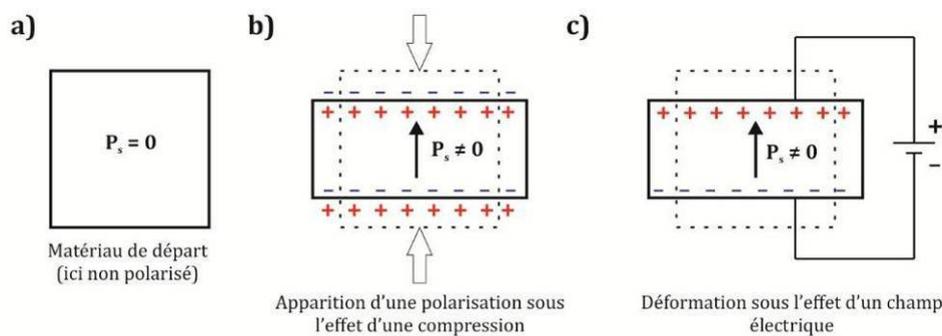
Dans ce chapitre, nous verrons dans une première partie, des notions générales sur la piézoélectricité et la ferroélectricité, et les applications qui en découlent. Dans une seconde partie, deux familles de matériaux piézoélectriques et ferroélectriques seront décrites. Enfin dans la troisième partie, les systèmes étudiés seront présentés.

## I. Piézoélectricité et ferroélectricité

### I.1. La piézoélectricité

#### I.1.a. Définitions

La piézoélectricité est la propriété d'un matériau à se polariser sous l'effet d'une contrainte mécanique (piézoélectricité directe), ou à se déformer sous l'action d'un champ électrique (piézoélectricité inverse), comme illustré sur la **figure I.1**. L'effet de piézoélectricité directe a été mis en évidence en 1880 par les frères Jacques et Pierre Curie dans des cristaux de "blende, chlorate de soude, boracite, tourmaline, quartz, calamine, topaze, acide tartrique, sucre, et sel de Seignette" ou sel de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ ) (la plupart étant des cristaux pyroélectriques) [13], suivi par l'effet de piézoélectricité inverse [14], initialement suggéré par Gabriel Lippmann en 1881 [15]. En 1894, Friedrich Carl Alwin Pockels observa l'effet électro-optique, variation de l'indice de réfraction du sel de Rochelle par application d'un champ électrique [16], nommé par la suite effet Pockels.



**Figure I.1.** Représentation schématique de la piézoélectricité dans un matériau initialement non polarisé [17].

Les propriétés de polarisation étant étroitement liées à la structure cristalline des matériaux, ces derniers peuvent être rangés dans 32 classes cristallines (**tableau I.1**) dont 20 sont piézoélectriques. L'effet piézoélectrique existe uniquement dans les structures cristallines non-centrosymétriques. Sous l'action d'une contrainte extérieure, cela permet l'apparition d'un moment dipolaire interne, dû à la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives à l'échelle de la maille.

Classes cristallines (32)			
Centrosymétriques non piézoélectriques (11)	Non-centrosymétriques (21)		
	Non piézo- électriques (1)	Piézoélectriques (20)	
		Non pyroélectriques (10)	Pyroélectriques (10)
			Non ferroélectriques/ Ferroélectriques
$\bar{1}$ , 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, $\bar{3}$ , $\bar{3}m$ , 6/m, 6/mmm, m3, m3m	432	222, $\bar{4}$ , 422, $\bar{4}2m$ , 32, $\bar{6}$ , 622, $\bar{6}m2$ , 23, $\bar{4}3m$	1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm

**Tableau I.1.** Classification des 32 classes cristallines selon leurs propriétés.

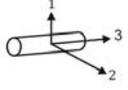
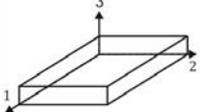
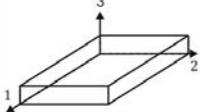
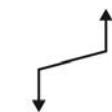
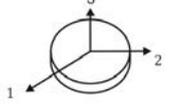
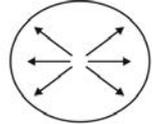
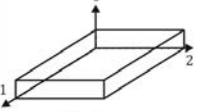
Les matériaux piézoélectriques sont généralement caractérisés par différents coefficients piézoélectriques ou tenseurs ( $g_{ij}$ ,  $e_{ij}$ ,  $h_{ij}$  ou  $d_{ij}$ , i et j représentant la direction de polarisation et celle de la déformation, respectivement), selon les variables auxquelles ils sont liés (déformation, contrainte, induction, champ électrique ...):

- d est une constante de charge et s'exprime en C/N ou m/V,
- g est une constante de tension et s'exprime en Vm/N ou m<sup>2</sup>/C,
- e est une constante piézoélectrique et s'exprime en C/m<sup>2</sup> ou N/Vm,
- et h est également une constante piézoélectrique et s'exprime en V/m ou N/C.

Pour qualifier un piézoélectrique, le coefficient d est le plus généralement utilisé. Il existe 13 modes différents de déformation dans les piézoélectriques mais la plupart du temps, les échantillons sont réalisés de sorte que certains modes plus "usuels" (représentés en **figure I.2**) soient privilégiés :

- mode longitudinal, ou mode 33 ( $d_{33}$ ,  $g_{33}$ , ...),
- mode transversal, ou mode 31 ( $d_{31}$ ,  $g_{31}$ , ...),
- mode de cisaillement, ou mode 15 ( $d_{15}$ ,  $g_{15}$ , ...),
- mode radial (pour les disques),

- mode épaisseur (mode longitudinal pour les échantillons dont l'épaisseur est plus petite que les dimensions latérales).

Dimensions géométriques	Direction de polarisation	Direction de déformation
 Longitudinal		
 Transversal		
 Cisaillement		
 Radial		
 Epaisseur		

**Figure I.2.** Les 5 modes "usuels" de déformations des piézoélectriques [17].

### I.1.b. Applications des piézoélectriques

Les deux effets de piézoélectricité directe et inverse peuvent être utilisés séparément ou conjointement dans diverses applications résumées dans le **tableau I.2.**

Piézoélectricité directe		Piézoélectricité inverse
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capteurs de pression</li> <li>- Générateurs d'impulsion haute tension</li> <li>- Allumage des explosifs</li> <li>- Allumage des gaz</li> <li>- Briquets</li> <li>- Capteurs : microphones, hydrophones, télécommandes, accéléromètres, jauges de dureté</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transducteurs ultra-sonores de faible puissance</li> <li>- Diagnostic médical,</li> <li>- Lignes à retard</li> <li>- Filtres électromécaniques</li> <li>- Capteurs sonar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transducteurs ultra-sonores de haute puissance</li> <li>- Perçage et soudage par ultrasons</li> <li>- Projecteurs sonar</li> <li>- Moteurs piézoélectriques</li> <li>- Imprimantes jet d'encre</li> <li>- Dispositifs de positionnement : contrôle de déplacements nano- ou micrométriques (AFM et STM), micro-actionneurs</li> </ul>

**Tableau I.2.** Exemples d'applications de matériaux piézoélectriques.

Aujourd'hui, le matériau le plus utilisé pour ses propriétés piézoélectriques est le zircono-titanate de plomb  $Pb(Zr,Ti)O_3$  aussi appelé PZT. Cependant, il a été démontré que le plomb avait des effets néfastes et dangereux sur l'homme et l'environnement. Dans le corps humain, il peut interférer dans la synthèse de l'hémoglobine, provoquant une diminution de la production de globules rouges. En raison de sa divalence ( $Pb^{2+}$ ) semblable à celle du calcium ( $Ca^{2+}$ ), il peut empêcher la phosphorylation oxydative au sein des mitochondries et par là même dégrader le coefficient intellectuel. Le dernier principal impact du plomb est d'interagir avec les acides nucléiques et empêcher la formation de l'ARN. Tous ces effets provoquent une apparition de symptômes plus ou moins "graves" en fonction du degré d'intoxication (**tableau I.3**).

<b>Intoxication faible</b>	Léthargie, anorexie gène abdominale, arthrose
<b>Intoxication modérée</b>	Anémie, maux de tête, crampe abdominale problèmes aux gencives et neurologiques (motricité)
<b>Intoxication importante</b>	Convulsions, encéphalopathie dysfonctionnements rénaux, coma

*Tableau I.3. Symptômes d'une intoxication au plomb [18].*

Dans les années 2000, les autorités européennes ont mis en place une directive (2002/96/CE) et des réformes dans le but d'améliorer le traitement, le recyclage et l'élimination des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) (mercure, plomb, cadmium ou chrome hexavalent par exemple). Malgré tout, le rejet de ces éléments dans l'environnement est encore trop important. Le 1<sup>er</sup> juillet 2006, la directive RoHS (Restriction of Hazardous Substances) est entrée en vigueur afin de limiter, puis interdire l'utilisation de ces composés dangereux dans les équipements tels que les gros et petits appareils ménagers, les équipements informatiques et de télécommunication, les équipements d'éclairage (ampoules électriques et luminaires), les outils électriques et électroniques, mais aussi les jouets et les équipements de sport et de loisirs.

## I.2. La ferroélectricité

### I.2.a. *Historique*

Après la découverte de la piézoélectricité en 1880, Joseph Valasek révéla en 1920 la ferroélectricité dans le sel de Seignette [19], phénomène décrit par l'existence d'une polarisation spontanée (permanente) en l'absence de champ électrique. Ce fut cependant Hans Mueller qui introduisit le terme ferroélectricité par son étude théorique complète sur le sel de Seignette, publiée en 4 articles entre 1935 et 1940 [20-23], par analogie avec les matériaux ferromagnétiques dont le comportement hystérétique de l'aimantation en fonction du champ magnétique est similaire à celui de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ appliqué dans les matériaux ferroélectriques. La découverte du titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) [24-26] durant la seconde guerre mondiale fut l'élément déclencheur de toutes les recherches qui ont été réalisées jusqu'à ce jour sur les matériaux ferroélectriques.

### I.2.b. *Généralités sur les diélectriques et les ferroélectriques*

Les diélectriques sont des matériaux isolants électriques, capables de se polariser sous l'application d'un champ électrique. Dans le cas de diélectriques linéaires, cette polarisation  $\vec{P}$  induite par ce champ électrique s'exprime en fonction de la constante diélectrique du vide ( $8,85 \cdot 10^{-2} \text{ F.m}^{-1}$ ) et de la susceptibilité électrique du matériau  $\chi$ , de la manière suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

Cette équation reliée à celle de l'induction électrique  $\vec{D}$  de Maxwell, permet d'établir les relations suivantes :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \vec{E}$$

$\epsilon$  représente la permittivité diélectrique et  $\epsilon_r$  la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau, cette dernière étant définie comme la capacité d'un matériau à accumuler des charges par rapport au vide. Elles sont liées par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Plus  $\epsilon$  sera élevée, plus le matériau aura une forte polarisation sous un champ électrique. Dans le cas d'un champ électrique sinusoïdal ( $\vec{E} = \vec{E} \cdot e^{i\omega t}$ ), la polarisation induite dans le matériau n'est pas instantanée et s'établira avec un déphasage  $\delta$ . La permittivité diélectrique peut alors être considérée comme une grandeur complexe dépendant de la fréquence  $\omega$  du champ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \cdot \epsilon''(\omega)$$

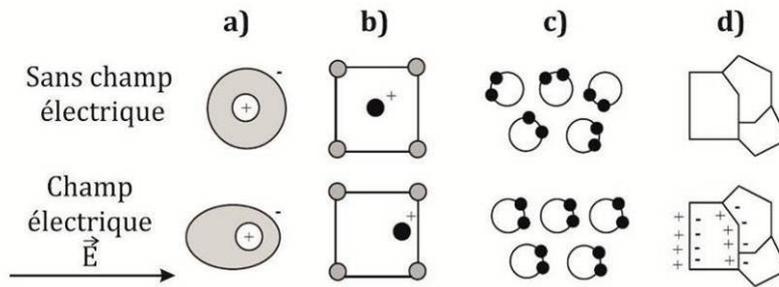
$$\text{avec } \epsilon'(\omega) = \epsilon \cdot \cos\delta \text{ et } \epsilon''(\omega) = \epsilon \cdot \sin\delta$$

Les pertes diélectriques (ou tangente de perte) définies comme étant l'énergie absorbée par le matériau sont alors décrites par la relation :

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

La polarisation dans un matériau diélectrique est le résultat de la somme de plusieurs phénomènes qui ont lieu lors de l'application d'un champ électrique extérieur, à différentes échelles du matériau :

- la déformation du nuage électronique autour de l'atome, correspondant à une polarisation électronique (**figure I.3a**),
- deux types de polarisation peuvent être observés en fonction du type de ferroélectrique : une polarisation ionique ou atomique liée à un déplacement relatif des ions de charges opposées entraînant l'apparition d'un dipôle dans le matériau (**figure I.3b**), et une polarisation dipolaire liée à la réorganisation des molécules polaires le long du champ électrique (**figure I.3c**),
- une accumulation des charges aux interfaces (défauts, électrodes, joints de grains, ...), correspondant à une polarisation d'espace ou interfaciale (**figure I.3d**).



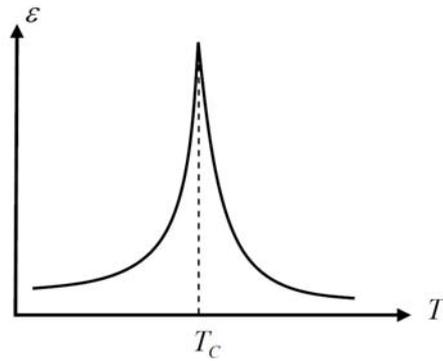
**Figure 1.3.** Description schématique des polarisations a) électronique, b) ionique, c) polaire et d) interfaciale [27].

Parmi les 20 classes cristallines piézoélectriques (**tableau I.2**), 10 présentent une polarisation électrique spontanée variant avec la température, aussi appelées pyroélectriques. Dans cette famille des pyroélectriques se trouvent les ferroélectriques, une catégorie particulière des matériaux diélectriques. Implicitement, un ferroélectrique est un pyroélectrique et un piézoélectrique, l'inverse n'étant pas vrai.

La particularité d'un ferroélectrique est qu'il conserve, suite à une polarisation, une polarisation électrique permanente en l'absence d'un champ électrique extérieur, aussi appelée polarisation spontanée (ou rémanente  $P_r$ ) due au fait que, dans la phase ferroélectrique, les centres de gravité des charges positives et négatives du matériau ne sont pas confondus. Cette polarisation  $P_r$  peut être retournée sous l'action d'un champ électrique  $E$  et prendre des valeurs  $P_r^+$  et  $P_r^-$ , caractéristiques d'un matériau ferroélectrique.

### *1.2.c. Transition ferroélectrique – paraélectrique*

La ferroélectricité dans un matériau n'existe que dans un certain domaine de température et disparaît au-dessus d'une température de transition appelée température de Curie ou  $T_C$ . La transition correspond au passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique, s'accompagnant de la disparition de la polarisation spontanée. A  $T_C$ , la permittivité  $\epsilon$  atteint son maximum (**figure I.4**).

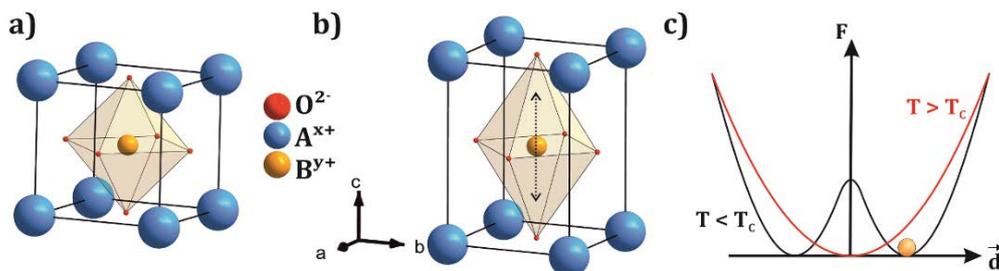


**Figure I.4.** Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

Dans le domaine paraélectrique au-delà de  $T_c$ , la courbe de la permittivité suit la loi de Curie-Weiss suivante :

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \text{ avec } T > T_c$$

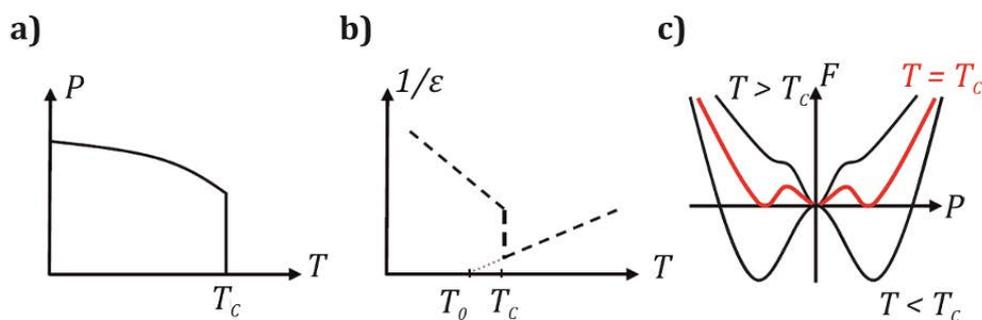
Les matériaux ferroélectriques sont divisés en deux classes selon l'origine de leur ferroélectricité. La première contient les matériaux dont la polarisation spontanée est issue d'une mise en ordre des moments dipolaires et qui ont de ce fait une transition ordre-désordre. La seconde regroupe ceux présentant une polarisation dans une certaine direction résultant d'une distorsion de la maille cristalline, et dont la transition est dite displacive. Si on prend l'exemple d'une structure pérovskite de formule  $A^{x+}B^{y+}O_3^{2-}$  (**figure I.5a**) pour ce dernier type de transition, la distorsion des octaèdres d'oxygène due aux déplacements des cations  $B^{y+}$  et des anions  $O^{2-}$  (**figure I.5b**) dans des directions opposées induit un moment dipolaire  $\vec{\mu}$  selon la relation  $\vec{\mu} = |q_B| \cdot \vec{d}$  où  $|q_B|$  est la charge relative du cation  $B^{y+}$  et  $\vec{d}$  son déplacement par rapport au centre de l'octaèdre.



**Figure I.5.** a) représentation générale de la structure pérovskite, b) représentation de la structure pérovskite ferroélectrique à  $T < T_c$ , et c) variation de l'énergie libre en fonction du déplacement de l'ion  $B^{y+}$  à  $T < T_c$  et  $T > T_c$ .

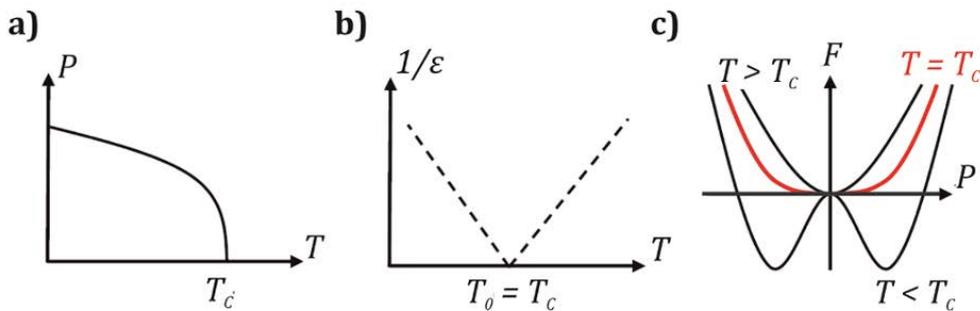
Selon l'approche phénoménologique des transitions de phase de Landau, théorie reprise par Devonshire pour l'adaptation aux transitions ferroélectriques [28], l'énergie libre du système peut être exprimée comme une fonction d'un paramètre d'ordre, variable physique nulle dans la phase paraélectrique de haute symétrie et non nulle dans la phase ferroélectrique de basse symétrie. Dans le cas présent d'une transition de type displacive, la polarisation (ou le déplacement ionique) est nulle au-dessus de la température de Curie, et non nulle en-dessous. La **figure I.5c** montre l'allure de la variation de l'énergie libre du système en fonction de la position de  $B^{y+}$  dans l'octaèdre pour chacune des phases. Dans la phase paraélectrique ( $T > T_C$ ), l'ion  $B^{y+}$  occupe la position centrale de l'octaèdre où l'énergie est minimale. Dans le cas de la phase ferroélectrique, l'énergie libre présente un double puit de potentiel et l'ion  $B^{y+}$  peut alors occuper deux positions de l'octaèdre distordu.

L'évolution des grandeurs physiques d'un matériau lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique permet de classer les ferroélectriques en deux catégories. La première regroupe les matériaux ferroélectriques possédant une transition du 1<sup>er</sup> ordre. Elle est caractérisée par une discontinuité de la polarisation à saturation à la température de Curie (**figure I.6a**), une discontinuité de l'évolution de l'inverse de la permittivité diélectrique pour la température de transition supérieure à la température  $T_0$  prédite par la loi de Curie-Weiss (**figure I.6b**). Dans ce cas, le matériau peut exister sous les deux formes ferroélectrique et paraélectrique à une même température (illustré par la variation de l'énergie libre à différentes températures donnée en **figure I.6c**), et être stable dans les deux phases à la température de Curie.



**Figure I.6.** Variation de a) la polarisation et b) l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température, et c) évolution de l'énergie libre du matériau en fonction de la polarisation pour différentes températures dans le cas d'une transition du 1<sup>er</sup> ordre.

La seconde catégorie est définie pour des matériaux de transition du 2<sup>nd</sup> ordre. Contrairement aux transitions du 1<sup>er</sup> ordre, l'évolution de la polarisation en fonction de la température est continue (**figure I.7a**) et la discontinuité de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température a lieu pour une température  $T_c$  identique à la température  $T_0$  prédite par la loi de Curie-Weiss (**figure I.7b**). Pour une transition du 2<sup>nd</sup> ordre, l'évolution de l'énergie libre du système à la température de transition ne possède qu'un seul puit de potentiel (**figure I.7c**) et celle du paramètre d'ordre au passage de la transition est continue.

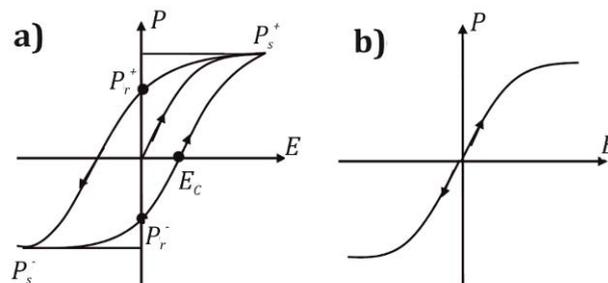


**Figure I.7.** Variation de a) la polarisation et b) l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température; c) évolution de l'énergie libre du matériau en fonction de la polarisation pour différentes températures dans le cas d'une transition du 2<sup>nd</sup> ordre.

### I.2.d. Propriétés des ferroélectriques

#### i. Le cycle d'hystérésis

L'une des caractéristiques d'un matériau ferroélectrique est le comportement hystérétique irréversible de la polarisation  $P$  en fonction du champ appliqué  $E$  (**figure I.8a**). Ce cycle représente l'évolution de la polarisation et son changement de direction selon le champ électrique  $E$  appliqué.



**Figure I.8.** Cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique pour a)  $T < T_c$  et b)  $T > T_c$ .

Il est caractérisé par une polarisation à saturation  $P_s$  qui est la polarisation maximale atteinte lorsque tous les moments dipolaires sont alignés parallèlement au champ électrique, mais également par une polarisation rémanente  $P_r$  qui est la polarisation spontanée en l'absence de champ électrique, et le champ coercitif  $E_C$  qui correspond au champ électrique que l'on doit appliquer pour que la polarisation redevienne nulle.

Il y a une explication microstructurale à ce phénomène. Un matériau sous sa forme ferroélectrique est constitué de domaines ferroélectriques dans lesquels la polarisation spontanée est orientée dans la même direction. L'organisation en domaines est liée à la minimisation de l'énergie qui en résulte. La somme des polarisations des différents domaines est nulle en l'absence de champ électrique extérieur. Lorsque le matériau est soumis à un champ électrique, les domaines ferroélectriques avec une polarisation parallèle au champ vont s'orienter dans la même direction et pouvoir se rejoindre (coalescence des domaines). A la fin de ce processus, la polarisation globale du matériau va atteindre la valeur  $P_s^+$  correspondant à la polarisation de saturation.

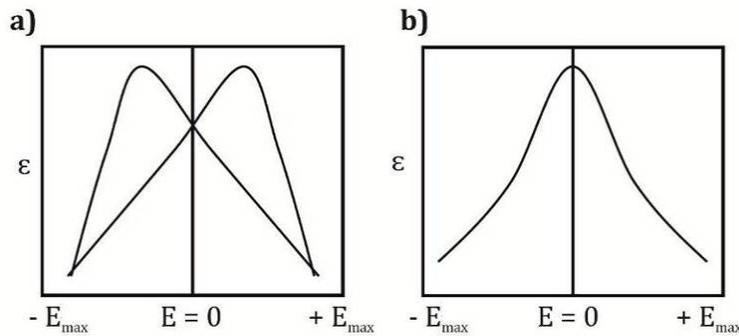
Lorsque le champ électrique redevient nul, le matériau garde une polarisation rémanente  $P_r^+$  puisque la majorité des domaines conservent la même orientation. En appliquant un champ électrique négatif, la polarisation du matériau (et donc celle des domaines) s'inverse, créant ainsi de nouveaux domaines de polarisation parallèle au champ appliqué. De même que précédemment, la polarisation globale du matériau va atteindre une polarisation de saturation  $P_s^-$  puis, lorsque le champ électrique sera coupé, le matériau gardera une polarisation rémanente  $P_r^-$ .

Dans la phase paraélectrique (**figure 1.8b**) contrairement à la phase ferroélectrique, le comportement de la polarisation est réversible. Elle augmente avec le champ  $E$  jusqu'à atteindre une valeur de saturation, puis redevient nulle lorsque le champ disparaît.

## ii. Non linéarité de la permittivité diélectrique

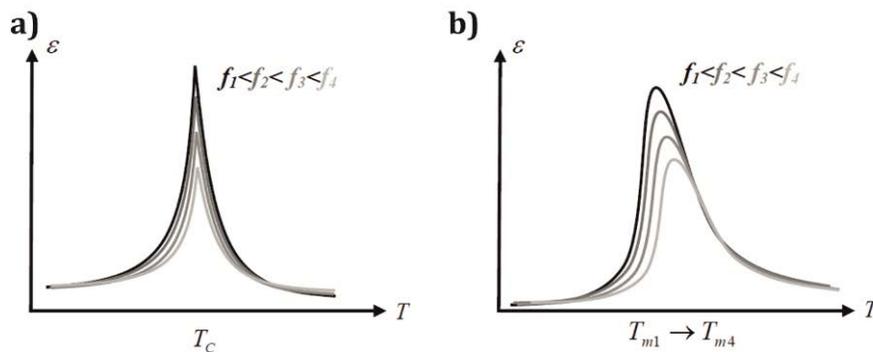
Les ferroélectriques ont la particularité d'avoir une évolution non linéaire de leur permittivité diélectrique  $\epsilon$  en présence d'un champ électrique  $E$ , contrairement aux matériaux diélectriques classiques. La variation est observée en réalisant un cycle  $C(V)$  d'un condensateur métal/ferroélectrique/métal de capacité  $C$  sous l'effet d'un champ

électrique  $V$ . En-dessous de la température de Curie, l'évolution de la permittivité  $\epsilon(E)$  (ou le cycle  $C(V)$ ) décrit une forme "d'ailes de papillon" (**figure I.9a**), caractéristique d'un comportement ferroélectrique. Au-dessus de la température de transition, le cycle  $\epsilon(E)$  est totalement réversible (**figure I.9b**).



**Figure I.9.** Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction du champ électrique à a)  $T < T_c$  et b)  $T > T_c$ .

Il est également possible d'observer deux comportements différents de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence appliquée. Un ferroélectrique sera dit "classique" dans le cas où, à  $T_c$ , la permittivité à une variation abrupte et indépendante de la fréquence. Cependant, un ferroélectrique sera dit "relaxeur" si, pour différentes fréquences, ses propriétés diélectriques en fonction de la température montrent un décalage en température (**figure I.10**).



**Figure I.10.** Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique dit a) classique et b) relaxeur en fonction de la température pour différentes fréquences [29].

### *1.2.e. Notion d'antiferroélectricité*

Un matériau est dit antiferroélectrique en raison de la présence de dipôles électriques alignés dans des sens opposés dans sa structure. La constante diélectrique d'un antiferroélectrique est généralement plus faible que celle d'un ferroélectrique et le cycle  $P(E)$  est caractérisé par une double boucle de part et d'autre du champ nul. Sous un champ électrique faible, le matériau est non-polaire et non-ferroélectrique, mais le devient lorsqu'il est soumis à un champ électrique plus fort. Ils sont d'un grand intérêt pour la fabrication de condensateurs, mais contrairement aux ferroélectriques, ils ne possèdent pas "l'effet mémoire".

### *1.2.f. Applications des ferroélectriques*

Les matériaux ferroélectriques présentent une grande variété de propriétés liées à la piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité, pouvant être mises à profit dans diverses applications et différents domaines tels que la microélectronique, l'optique ou la micromécanique. Dans le **tableau I.4** sont résumées différentes propriétés et applications possibles des matériaux ferroélectriques.

Les ferroélectriques et piézoélectriques sont majoritairement des oxydes parmi lesquels peuvent se distinguer plusieurs familles de composés. La plus répandue est celle des pérovskites de formule générale  $ABO_3$  (ex :  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $Pb(Zr,Ti)O_3$ ) qui fera l'objet de la *partie II.2* de ce chapitre. Il existe d'autres types d'oxydes ferroélectriques tels que les bronzes quadratiques (ex :  $PbNb_2O_6$ ,  $Ba_2NaNbO_5$ ) dont la structure et les propriétés seront décrites dans la *partie II.3* de ce chapitre, mais également les ilménites (ex :  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ), les pyrochlores ( $Cd_2Nb_2O_7$ ) ou encore les phases d'Aurivillius (ex :  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $SrBi_2Ta_2O_9$ ).

Dans notre étude, nous allons essentiellement nous intéresser aux structures pérovskite et bronze de tungstène quadratique.

<b>Commandes extérieures</b>	<b>Caractéristiques et propriétés physiques recherchées</b>	<b>Applications</b>
	Grande permittivité	Condensateurs de fortes capacités ou couches minces
Contrainte mécanique	Piézoélectricité directe	Capteurs de mouvement
Champ électrique	Piézoélectricité inverse	Micromoteurs
Température	Pyroélectricité et sensibilité aux températures	Thermomètres DéTECTEURS infrarouges ... Microélectronique
	Absorption de fréquences électromagnétiques, pertes diélectriques importante sur une gamme de fréquence	Filtres Revêtements antiradars Peinture absorbantes (four micro-onde)
	Emission et réception d'onde	Antennes (satellites, wifi, téléphones portables)
	Réflexion d'ondes	Déphaseurs Lignes de propagation
Champ électrique	Ferroélectricité : cycle d'hystérésis et polarisation rémanente	Mémoires (FeRAM© : Ferroelectric Random Access Memory [30])
Champ électrique	Accordabilité de permittivité	Condensateurs accordables Filtres et résonateurs dans la gamme des hyperfréquences

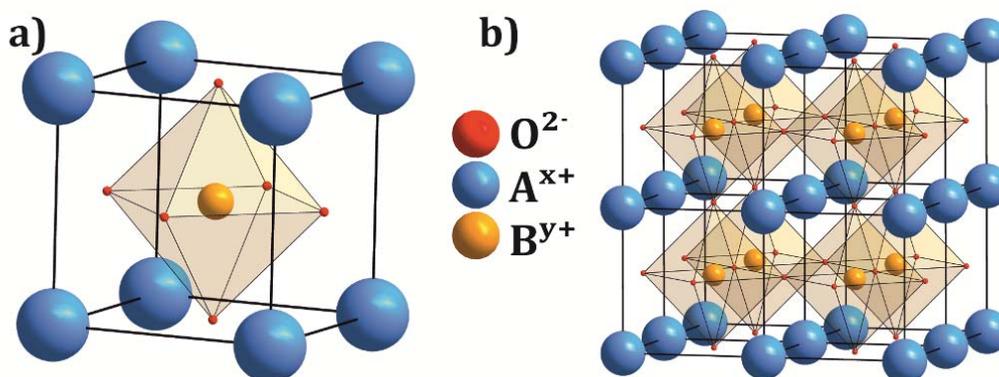
**Tableau I.4.** Applications possibles pour un matériau ferroélectrique en fonction des caractéristiques recherchées [4].

## II. Les structures pérovskites et bronze de tungstène

### II.1. La structure pérovskite

#### II.1.a. Approche structurale

Depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, les pérovskites sont largement étudiées en raison de leurs propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques. Il s'agit d'une famille de matériaux de structure idéalement cubique, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  et de paramètre  $a_p \sim 4 \text{ \AA}$ . Cette structure rappelée en **figure I.11a** a pour formule générale  $ABO_3$  où A et B sont deux cations pouvant occuper respectivement des sites cubooctaédriques de coordinence 12 (cations de grande taille et peu chargés :  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , ...) et des sites octaédriques de coordinence 6 ( $Ta^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$ , ...). Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres d'oxygène  $BO_6$ , liés par leurs sommets (**figure I.11b**) où les ions  $A^{x+}$ ,  $B^{y+}$  et  $O^{2-}$  occupent respectivement les sommets, le centre du cube et les centres de chaque face.



#### II.1.b. Stabilité de la structure

Dans le cas d'une structure pérovskite idéale cubique, les octaèdres  $BO_6$  forment un réseau régulier tridimensionnel non déformé. En fonction du type de cations A et B insérés dans la structure  $ABO_3$ , il est possible d'observer une déformation de la structure en raison des rayons ioniques des cations et des anions et de la différence d'électronégativité entre ces derniers.

La stabilité de la structure dépend alors :

- de l'ionicité des liaisons cation – oxygène. Plus le caractère ionique  $\bar{\chi}$  de la liaison sera élevé et plus la structure sera stable. Ce caractère ionique est décrit de la façon suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  correspondent aux différences d'électronégativité entre les cations A et B et les atomes d'oxygène.

- du facteur de Goldschmidt, facteur de tolérance t, défini en fonction des rayons ioniques des ions présents dans la structure, notés  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Lorsque ce que facteur vaut 1, la structure est cubique. Cependant, dans le cas d'ions trop gros ou trop petits, le facteur s'éloigne de 1, avec un intervalle de stabilité de t compris entre 0,88 et 1,09 environ. Pour conserver les liaisons cation-oxygène, les octaèdres vont subir des rotations et distorsions modifiant la structure qui n'est alors plus de symétrie cubique.

En fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt t, il existe une grande variété de substitutions sur les différents sites A et B permettant l'existence de nombreux composés à structure pérovskite.

Dans le cas d'un facteur t inférieur à 1, le cation B est assez gros pour occuper intégralement les sites octaédriques alors que le cation A devient plus petit que le site cuboctaédrique dans lequel il est situé. Pour réduire les distances A-O et ainsi abaisser la coordinence de A, la structure va se déformer par une rotation des octaèdres et le cation A va pouvoir se déplacer hors de son site. Par exemple dans  $\text{BiFeO}_3$ , les octaèdres tournent selon un axe d'ordre 3 de la structure et les cations A et B sont déplacés suivant ce même axe [31].

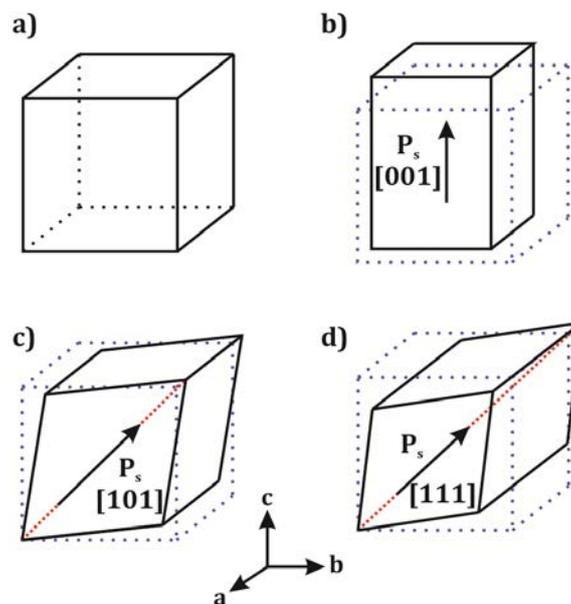
Dans le cas d'un facteur t supérieur à 1, le cation A va totalement occuper le site cuboctaédrique alors que le cation B va devenir plus petit que le site octaédrique qu'il occupe. Il devient alors plus "mobile" et peut ainsi se déplacer le long d'un des axes de

symétrie principaux afin de diminuer certaines distances B-O ainsi que sa coordinence. L'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique est alors favorisée, par exemple dans les composés tels que BaTiO<sub>3</sub> et PbTiO<sub>3</sub>.

### II.1.c. Les pérovskites et la ferroélectricité

Parmi les pérovskites, on trouve de nombreux composés non-centrosymétriques appartenant à la famille des ferroélectriques. Comme il a été dit dans la *partie I.2.c* de ce chapitre, la majorité des pérovskites présentent, sous la température de Curie, une transition structurale ferroélectrique-paraélectrique de type displacive (distorsion de la structure). Pour illustrer rapidement le comportement ferroélectrique des pérovskites, nous allons prendre l'exemple du matériau KNbO<sub>3</sub>, étudié lors de ces travaux et qui fera l'objet de la *partie III.1.a* de ce chapitre.

Le composé KNbO<sub>3</sub> présente trois transitions de phase lors de la décroissance de la température selon l'ordre suivant : cubique-quadratique à 435°C, quadratique-orthorhombique à 215°C, orthorhombique-rhomboédrique à -63°C [32-33]. Les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique sont polaires et non-centrosymétriques, donc ferroélectriques et la polarisation spontanée varie selon la structure adoptée par le matériau (**figure I.12**).



**Figure I.12.** Représentation de la maille élémentaire des phases a) cubique, b) quadratique, c) orthorhombique et d) rhomboédrique de KNbO<sub>3</sub>.

Dans la phase quadratique, la polarisation spontanée est dirigée selon la direction [001] alors que dans les phases orthorhombique et rhomboédrique, elle est dirigée selon les directions [101] et [111] de la maille pseudo-cubique, respectivement.

Comme tous les ferroélectriques,  $\text{KNbO}_3$  est caractérisé par un cycle d'hystérésis (*partie I.2.d.i*, **figure I.8**) et par des propriétés propres à chaque matériau telles que des propriétés optiques, électro-optiques, piézoélectriques, diélectriques, qui seront décrites pour  $\text{KNbO}_3$  dans la partie consacrée à ce matériau.

### *II.1.d. Les composés et solutions solides à structure pérovskite*

Parmi les matériaux de structure pérovskite les plus connus,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) ou encore  $\text{KNbO}_3$  sont les plus utilisés. Le composé  $\text{SrTiO}_3$  est paraélectrique à température ambiante et est principalement utilisé en tant que substrat pour le dépôt de couches minces d'autres pérovskites supraconductrices, diélectriques ou encore magnétiques, en raison de ses paramètres de maille proches de ceux de ces phases pérovskites et de sa disponibilité sous forme de monocristaux polis et orientés. Il peut également devenir conducteur par la création de lacunes d'oxygène par dopage, et en 2011 il a été démontré, lors d'une expérience qui consistait à briser sous vide un morceau de titanate de strontium, la formation d'une couche de gaz d'électrons d'environ deux nanomètres d'épaisseur à la surface d'une couche isolante de  $\text{SrTiO}_3$  [34]. Cette couche de gaz d'électrons pourrait ainsi servir de dopant dans l'électronique à base d'oxydes de métaux de transitions pour développer des propriétés supraconductrice, magnétique, photocatalytique ou encore thermoélectrique.

$\text{BaTiO}_3$  est un matériau qui a été largement étudié et qui est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés diélectriques ( $\epsilon_{11r} = 2000$  à  $4000$  [2]). C'est un piézoélectrique avec un coefficient  $d_{33}$  (85 à 316 pC/N [2]) intéressant très souvent intégré dans les transducteurs permettant ainsi la conversion d'un signal physique en un autre signal (lumineux, électrique, ...). Cependant, il a largement été remplacé par le matériau PZT ( $d_{33} = 71 - 570$  pC/N [2]) dont les excellentes propriétés physiques sont employées dans des outils de types actionneurs ou capteurs.

PZT est couramment utilisé dans les micromanipulateurs de précision, les capteurs pour sonars ou radars, dans des condensateurs céramiques et certains composants électroniques. Pour les raisons citées dans la *partie I.1.b*, les recherches actuelles sont

dirigées vers le remplacement de PZT par d'autres matériaux moins nocifs, par exemple le composé  $\text{KNbO}_3$  (*Chapitre I partie III.1.a*), la solution solide  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  (NKN) (*Chapitre I partie III.2*), ou encore le composé NBT ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) [18].

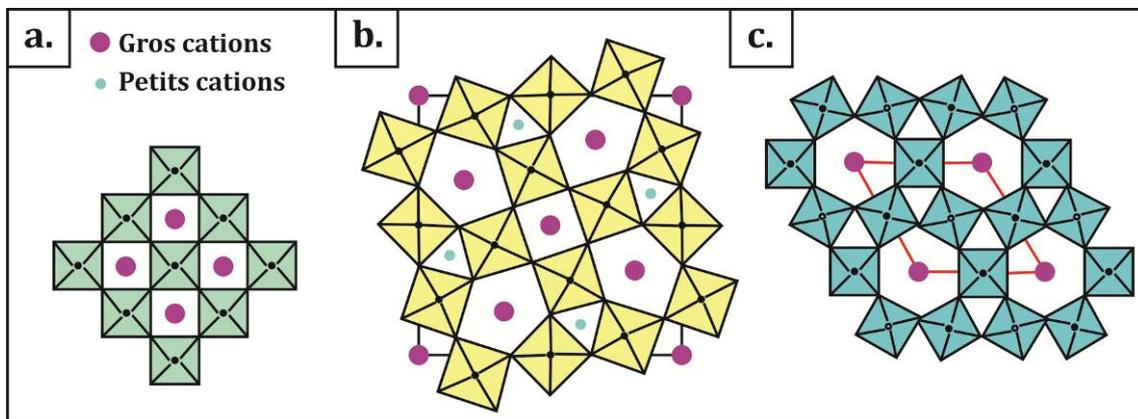
Il existe également de nombreuses solutions solides dans les systèmes chimiques de type pérovskite. Il s'agit de pérovskites dites "complexes", où plusieurs types de cations occupent l'un des deux sites A ou B. Des substitutions entre différents éléments permettent de contrôler les propriétés, notamment en fonction de la température. Au laboratoire, des études ont été menées sur la solution solide  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) ( $x$  variant de 0 à 1) entre les pérovskites paraélectrique  $\text{KTaO}_3$  et ferroélectrique  $\text{KNbO}_3$ . Le diagramme de phase de la solution solide KTN présente une succession de structures cristallines dérivant de la structure pérovskite [35]. A température ambiante,  $\text{KTaO}_3$  a une structure cubique ( $a = 3,989 \text{ \AA}$ ) et  $\text{KNbO}_3$  est de structure orthorhombique ( $a_0 = 3,971 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5,692 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,719 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace  $\text{Amm}2$ . A température fixe, lorsque les atomes de niobium ( $r(\text{Nb}^{5+}) = 0,64 \text{ \AA}$ ) viennent se substituer progressivement aux atomes de tantale ( $r(\text{Ta}^{5+}) = 0,64 \text{ \AA}$ ), le matériau subit trois transitions structurales : cubique – quadratique, quadratique – orthorhombique, orthorhombique – rhomboédrique [36-37]. Il est alors possible de moduler les propriétés ferroélectriques de KTN en fonction de la composition en Nb dans la structure. Cette famille de matériaux est très étudiée aujourd'hui en raison de leurs intéressantes propriétés pour l'électro-optique, l'optique non-linéaire [38-39], mais également pour son fort potentiel d'utilisation dans des dispositifs agiles tels que des capacités [40-41], des filtres et déphaseurs [42] ou encore des résonateurs [43-44]. Au cours de l'étude sur ce système KTN, il a été observé (pour des dépôts synthétisés à plus haute température que les phases pérovskites), la formation d'une phase de structure bronze de tungstène quadratique [45], décrite dans la partie suivante.

## II.2. Structure bronze de tungstène quadratique (tetragonal tungsten bronze ou TTB)

### II.2.a. Généralités

En 1823, F. Wöhler obtint par la réduction d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_3$ , les phases  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x \sim 0,1$ ) dont la couleur intense et l'éclat métallique leur a valu le nom de « bronze » [46]. De façon plus générale, le terme "bronzes de tungstène" désigne une large famille de phases tungstates, vanadates, molybdates, titanates et niobates d'éléments alcalins (K, Na, Cs) et alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) cristallisant dans 3 structure-types (ou leurs surstructures), ainsi que des oxyfluorures et fluorures :

- La structure bronze de tungstène pérovskite lacunaire dont le réseau d'octaèdres forme des tunnels de section carrée (**Figure I.13a**)
- La structure bronze de tungstène quadratique (TTB) (**Figure I.13b**), dont la structure est décrite ci-dessous,
- La structure bronze de tungstène hexagonal (HTB) formant des tunnels de sections triangulaire et hexagonale (**Figure I.13c**)

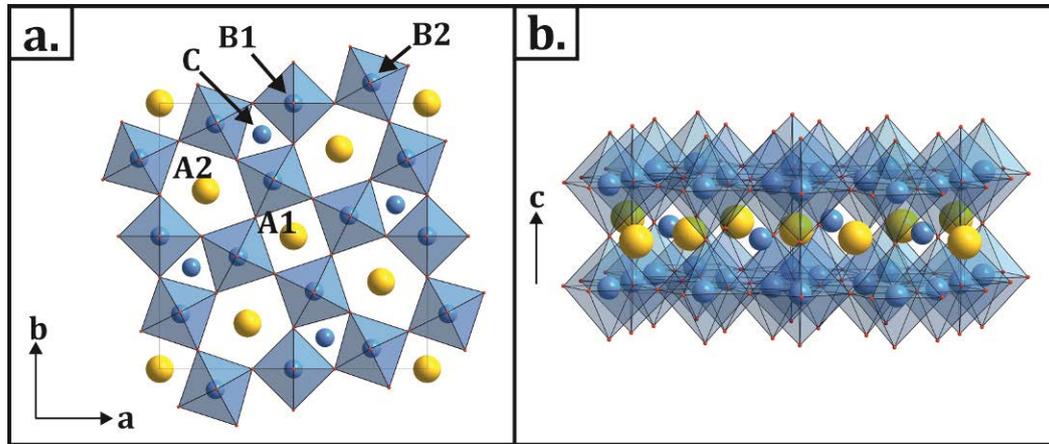


**Figure I.13.** Représentation des trois structures-type des bronzes de tungstène [47].

La structure des bronzes de tungstène TTB a été déterminée par A. Magnéli à partir des oxydes monocristallins  $\text{K}_{0,57}\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_{0,57}\text{WO}_3$  (groupe d'espace  $P4/\text{mbm}$ ) [48] [49].

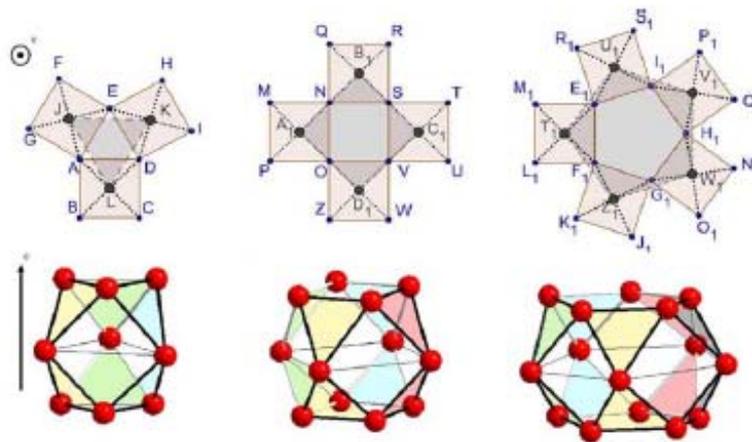
La structure TTB peut être décrite par une ossature d'octaèdres  $\text{B1O}_6$  et  $\text{B2O}_6$  (B1, B2 : métal de transition, Nb ou Ta généralement), joints entre eux par leurs sommets (**figure I.14**). Ces octaèdres définissent des tunnels de section carrée (sites

cristallographiques A1), de section pentagonale (sites cristallographiques A2) et de section triangulaire (sites cristallographiques C).



**Figure I.14.** (a) Projection dans le plan (001) et (b) vue le long de l'axe *c* de la structure quadratique des bronzes de tungstène.

Le site C à la forme d'un prisme trigonal tricappé et constitue un site très petit de coordinnence 9, le site A1 est un cubo-octaèdre de coordinnence 12, allongé selon l'axe *c*, et le site A2 forme une bipyramide à base pentagonale tronquée au sommet, constituant un site de coordinnence 15 (**figure I.15**).



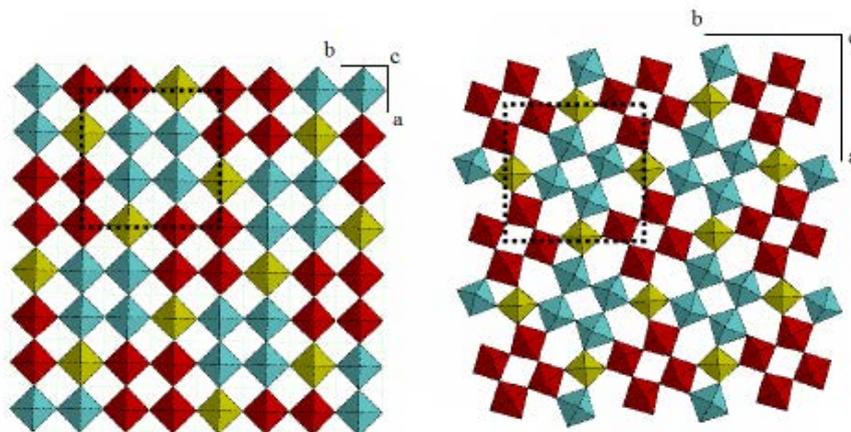
**Figure I.15.** Projection des sites C (triangulaires), A1 (carrés) et A2 (pentagonaux) selon l'axe *c* (première ligne) et représentation des volumes respectifs suivant ce même axe (deuxième ligne) [47].

La formule chimique générale de la structure oxyde peut s'écrire  $(A1)(A2)_2C_2(B1)(B2)_4O_{15}$  (ou encore  $(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ ), où les sites A1 et A2 peuvent être occupés par des cations de grande taille monovalents ( $K^+$ ,  $Na^+$ , ...), divalents ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , ...) ou trivalents ( $Bi^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , ...). Les sites C quant à eux sont plutôt occupés par de petits cations tels que  $Li^+$  voire inoccupés. La maille élémentaire est constituée de 2

unités formulaires et de 46 atomes avec un paramètre de maille quadratique  $c$  avoisinant les 4 Å et correspondant à la hauteur d'un octaèdre. Les paramètres  $a$  et  $b$ , peu différents de 12,5 Å, correspondent à peu près à trois fois la diagonale du plan équatorial de l'octaèdre [50].

Le paramètre  $c$  étant petit par rapport aux paramètres  $a$  et  $b$ , la structure présente une forte anisotropie (**figure I.14b**). L'amplitude de cette anisotropie structurale évolue d'un composé à l'autre en fonction de la mise en ordre des cations et elle joue un rôle dans l'anisotropie macroscopique observée pour des cristaux de TTB synthétisés par voie solide [51].

La structure TTB dérive de la structure-type  $\text{ReO}_3$  constituée d'un empilement d'octaèdres  $\text{ReO}_6$  formant un réseau cationique cubique simple représentée sur la **figure I.16**. La rotation de  $\pi/4$  d'un bloc de 4 octaèdres (en bleu) localisés au centre d'un groupe de  $4 \times 4$  octaèdres, entraîne la réorganisation des octaèdres représentés en rouge et jaune pour former la structure TTB [52-53].



**Figure I.16.** Schématisation du passage de la structure  $\text{ReO}_3$  à la structure TTB [47].

Chaque site A2 entouré par 8 octaèdres peut être considéré comme une sous-unité pérovskite, pour laquelle les paramètres de maille sont égaux à  $a_p = b_p \approx a_{\text{TTB}}/\sqrt{10}$  et  $c_p$  est égal au paramètre  $c$  de la maille TTB. Il existe deux types de sous-unité par maille TTB, situées respectivement au centre et aux sommets, et orientées approximativement selon les plans  $\{310\}$  et  $(001)$  de la maille quadratique.

## II.2.b. Composition chimique et occupation ionique

Comme les pérovskites ou les pyrochlores, une grande partie des bronzes de tungstène quadratiques forment une grande famille de matériaux ferroélectriques. Cette structure permet une très grande variété de substitutions cationiques (ions ou chaînons "métal-oxygène-métal") dans les tunnels mais aussi au sein de la charpente octaédrique, offrant de nombreuses possibilités dans la synthèse des matériaux [47]. Des études menées par J. Ravez et A. Simon ont permis d'établir une liste des composés connus de structure TTB et des cations pouvant occuper les différents sites cristallographiques (**tableau I.5**) [50,54-55].

En raison du fort potentiel de substitution offerte par l'existence de canaux de différentes sections, la structure TTB permet l'élaboration de matériaux fonctionnels dont il est possible de contrôler les propriétés en fonction des substitutions chimiques et en jouant sur les taux d'occupations des différents canaux.

Site cristallographique	Ions ou groupements hôtes				
<b>A1</b>	K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	chaînes M-O-M (M = Nb, Ta, Mo, W)		
<b>A2</b>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Eu <sup>2+</sup>	Ln <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , U <sup>4+</sup>	
<b>C</b>	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>			
<b>B1, B2</b>	Mg <sup>2+</sup> , V <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Mg <sup>3+</sup> , V <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Nb <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup> , Nb <sup>5+</sup> , Ta <sup>5+</sup> , W <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup> , W <sup>6+</sup>

**Tableau I.5.** Cations insérables dans les différents sites cristallographiques de la structure TTB selon [54].

Les travaux de thèse de M. Eßer [56] ont montré que dans la plupart des cas, la charpente octaédrique reste très stable quand les sites C sont vides et que les canaux A1 et A2 peuvent être remplis totalement ou partiellement indifféremment de l'état de remplissage des sites C. Cela permet alors d'obtenir différents types de TTB :

- des TTB à canaux pleins où tous les sites A1, A2 et C sont occupés,
- des TTB à canaux partiellement pleins où les sites A1 et A2 sont entièrement occupés et les sites C inoccupés,

- et des TTB à canaux libres où les sites A1 et A2 sont partiellement occupés et les sites C inoccupés.

En 1972, J. Ravez *et al.* [57] ont montré que le rayon ionique des cations alcalino-terreux insérés dans les sites A1 et A2 de niobates de structure TTB avait une influence sur la température de Curie des matériaux élaborés. La taille des cations est donc un paramètre important et permet la stabilisation du réseau cristallin. En effet, de petits cations auront tendance à déstabiliser la structure du matériau. Certains ions tels que  $\text{Na}^+$  ( $r(\text{Na}^+) = 0,95 \text{ \AA}$ , nombre de coordination (N.C.) = 6) dans le composé  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , ne peuvent s'insérer dans les sites pentagonaux A2 qu'en présence d'un ion de taille plus importante comme  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$ , N.C. = 6).

Dans le cas où les sites A1 et A2 sont tous occupés, les petits ions tels  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , en raison de leur faible rayon ionique, peuvent venir occuper les sites C contrairement aux ions de plus gros volume qui auront besoin d'une pression et d'une température plus élevées pour s'y insérer [58].

Dans les sites octaédriques B1 et B2, seuls des ions de valence 4+, 5+ et 6+ avec un rayon ionique compris entre 0,50 et 0,80  $\text{ \AA}$  peuvent s'insérer. Cependant ces ions ne peuvent pas occuper les sites volumineux A1 et A2 s'ils se trouvent simultanément en sites octaédriques, et inversement.

## *II.2.c. Propriétés et applications des matériaux de structure TTB*

### *iii. Ferroélectricité, piézoélectricité et pyroélectricité*

Les propriétés piézo- et ferroélectriques potentielles des composés de structure TTB ont été mises en évidence par G. Goodman [59] en 1953, dans un niobate de plomb  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  pour lequel M. H. Francombe et B. Lewis ont pu établir un lien entre les distorsions du réseau cristallin de la structure et ses propriétés ferroélectriques [60]. A l'état paraélectrique, la plupart des phases TTB ont pour groupe spatial  $P4/\text{mbm}$  (N°127) et à l'état ferroélectrique le groupe  $P4\text{bm}$  (N°100); elles présentent un axe de polarisation selon l'axe [001]. J. Ravez a cependant montré que les composés contenant du plomb avaient généralement une phase ferroélectrique orthorhombique en raison d'une anisotropie structurale induite par la forte polarisabilité de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  [61].

Pour le composé  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ , il a été démontré qu'il présentait deux transitions de phase distinctes liées aux propriétés ferroélectriques et ferroélastiques. La première a lieu entre une phase quadratique paraélectrique et une phase quadratique ferroélectrique. La seconde a lieu entre la phase quadratique ferroélectrique et une phase orthorhombique ferroélectrique [29].

De manière générale, les ferroélectriques de structure TTB peuvent présenter les deux types de transitions, displacive et ordre-désordre, mais le mécanisme d'apparition de la ferroélectricité reste complexe. Comme dans la plupart des structures constituées d'octaèdres d'oxygène, la ferroélectricité est liée aux distorsions du réseau cristallin. Au passage de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique, les ions situés dans les sites B1,2 se déplacent et provoquent l'apparition de la polarisation spontanée.

A la fin des années 1960, une théorie reliant la température de Curie  $T_c$  au déplacement des cations dans les sites octaédriques a été établie [62], suivie par la proposition d'une relation simple liant la déformation de l'octaèdre avec  $T_c$  [63] :

$$T_c = f\left(\sqrt{10} \frac{c_q}{a_q}\right)$$

avec  $\sqrt{10} \frac{c_q}{a_q}$  correspondant au rapport des axes de l'octaèdre dans des directions perpendiculaires et parallèles au plan  $xOy$ ,  $c_q$  et  $a_q$  étant les paramètres de la maille quadratique unitaire. Par conséquent, plus le déplacement sera important, plus la distorsion des octaèdres sera grande, et plus la température de Curie sera élevée. La température de transition varie dans un intervalle de température assez large allant de 60 K à 843 K, en fonction de la composition et des cations insérés dans la structure.

J. Ravez et A. Simon ont établi en 2002 une liste de matériaux TTB relaxeurs [64]. Les ferroélectriques classiques présentent une transition de phase abrupte entre une phase polaire ferroélectrique et une phase non-ferroélectrique (phase paraélectrique) à la température de Curie quelle que soit la fréquence du champ électrique extérieur appliqué. Leur polarisation macroscopique est nulle en l'absence de champ extérieur, en raison de l'organisation des dipôles en domaines afin de minimiser l'énergie du matériau.

Les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse qui s'étend sur une gamme de température, en fonction de la fréquence du champ appliqué. Ce comportement diffus peut être attribué à des inhomogénéités de composition dues à la présence de deux cations différents, et en général de valence différente, sur un même site cristallographique, conduisant à une distribution des températures de Curie. Ils peuvent être utilisés pour la fabrication de dispositifs pour le stockage d'informations et de portes optiques, de condensateurs à forte constante diélectrique, de thermistors ou pour remplacer le quartz dans les générateurs à ultrasons et les convertisseurs électromécaniques.

Des matériaux de structure TTB tels que KLN (K-Li-Nb-O) [65] et ses dérivés au tantale et sodium [8,66], magnésium [67], mais également des composés basés sur les systèmes KSN (K-Sr-Nb-O) [68-69], SBN (Sr-Ba-Nb-O) [7], par exemple, sont étudiés aujourd'hui pour leurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Le dopage du composé SBNN (Sr-Ba-Na-Nb-O) par du calcium a permis d'augmenter ses propriétés piézoélectrique et pyroélectrique [70].

#### *iv. Propriétés optiques*

Dans les années 1960, les recherches se sont tournées principalement vers l'étude des propriétés optiques non-linéaires de niobates de formule générale  $A_2BNb_5O_{15}$ , et plus précisément celles de  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ . Entre 1968 et 1970, il a été mis en évidence que la température de Curie de certains de ces composés  $A_2BNb_5O_{15}$  est une fonction croissante de la polarisation [57] et qu'il existe une relation entre la polarisation spontanée et la puissance harmonique émise [71]. Peu de temps après, J. Ravez a démontré que, dans le cas des phases  $ABCNb_5O_{15}$ , plus la température de Curie est élevée, plus la puissance d'émission de la longueur  $\lambda = 0,53 \mu\text{m}$  était forte, comme le laissaient penser les travaux précédents. Les matériaux à structure TTB sont également utilisés dans le but de générer la seconde harmonique  $0,53 \mu\text{m}$  de la lumière à partir de la longueur d'onde  $1,06 \mu\text{m}$  d'une source LASER [65,72-73]. Ils sont aussi intégrés dans des dispositifs optiques à faisceaux LASER en raison de leur stabilité sous une irradiation intense de lumière LASER et des faibles pertes qu'ils introduisent. [67,74].

Des travaux récents ont montré que le dopage de phases TTB (K-Li-Ta-Nb-O, K-M-Nb-O (M = Ca, Sr, Ba, La), Na-Sr-Nb-O) par des terres rares ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) leur confère des propriétés d'émission prometteuses pour des applications LED blanches [75-79].

v. *Propriétés catalytiques*

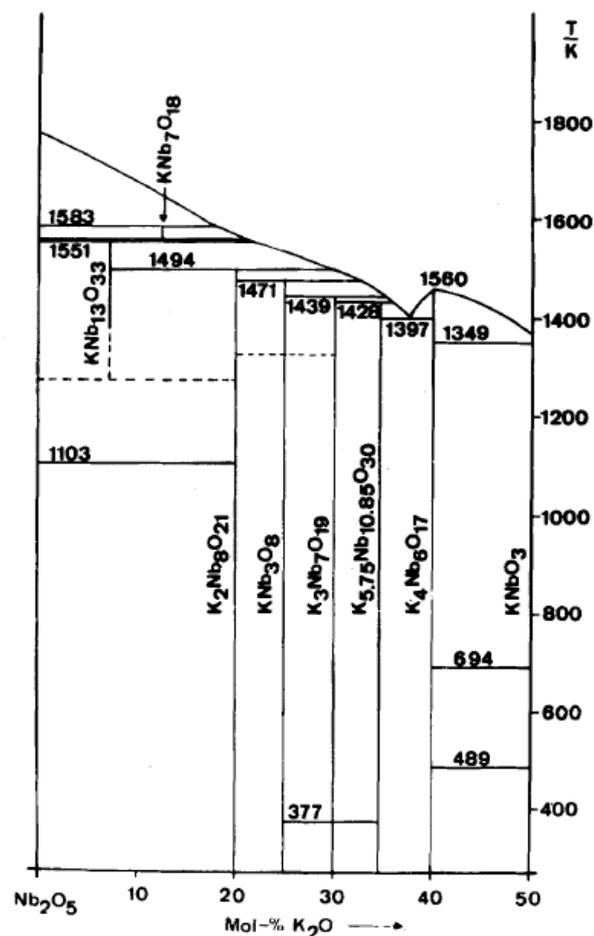
Outre les propriétés citées précédemment, certains matériaux de structure TTB ont montré des propriétés de photocatalyse pour la décomposition de l'eau en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  [51,80]. Ce sont des matériaux de composition  $\text{KM}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (M = Sr et Ba) et  $\text{K}_2\text{LnNb}_5\text{O}_{15}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy et Tm) avec un band gap compris entre 3,0 et 4,0 eV. L'activité photocatalytique est régie par différents facteurs. Le plus important est l'ordre des cations M et Ln insérés dans la structure qui va jouer sur l'anisotropie structurale du matériau. Plus elle sera grande, plus la séparation des charges sera efficace et plus l'activité sera importante. L'activité dépend également de la taille des particules puisque de petits grains auront une surface spécifique plus grande et donc une plus grande réactivité.

Il est stratégiquement intéressant de rechercher des composés ayant une bonne activité photocatalytique sous l'UV, car il est envisageable de déplacer leurs propriétés dans le domaine du visible par dopage. Les bandes d'absorption dans le visible de ces composés dopés sont dues à la transition électronique entre niveaux donneurs d'électrons des orbitales partiellement remplies des ions dopants (comme Ni, Cr, Fe, et Rh) et les bandes de conduction du matériau hôte (TTB). Le composé  $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}:\text{Rh}$  présente par exemple une activité dans le visible. Il est à noter que la morphologie des particules de la phase dopée (nanofils) est différente de celle de la phase non-dopée (bâtonnets) [51].

### III. Les systèmes étudiés

#### III.1. K-Nb-O

Depuis la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle les niobates de potassium ont été étudiés en raison de leurs intéressantes propriétés électroniques, optiques et photocatalytiques. L'un des premiers diagrammes de phases de ce système a été établi en 1955, à partir des composés  $K_2CO_3-Nb_2O_5$  par A. Reisman et F. Holtzberg [81], et a révélé l'existence d'une grande variété de composés de structures différentes, liées à leur teneur en potassium et niobium. En 1989, R. Blachnik et E. Irle [9] s'intéressent également à ce système et établissent un diagramme de phases à partir des composés  $K_2O-Nb_2O_5$  découvrant ainsi de nouvelles phases (**figure I.17**).



**Figure I.17.** Diagramme de phase de  $K_2O-Nb_2O_5$  établi par R. Blachnik et E. Irle [9].

La diminution du rapport K/Nb de 1 à 0,33 induit l'apparition successive des phases  $KNbO_3$ ,  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $K_6Nb_{10,88}O_{30}$  (KN-TTB),  $K_3Nb_7O_{19}$ ,  $KNb_3O_8$  et  $K_2Nb_8O_{21}$  de

structures différentes et décrites ci-après (à l'exception de  $K_2Nb_8O_{21}$  qui n'a pas été observée au cours de cette étude).

### III.1.a. $KNbO_3$

Découvert en 1876 par A. Joly [82] par la réaction d'un mélange stœchiométrique de  $Nb_2O_5$  et de  $K_2CO_3$ , le niobate de potassium  $KNbO_3$  est le matériau le plus connu et le plus étudié du système K-Nb-O. Il s'agit d'un matériau ferroélectrique [83-84] de structure pérovskite, caractérisé par une température de Curie de  $435^\circ C$  [85], et qui possède 3 transitions structurales. Au-dessus de  $435^\circ C$ ,  $KNbO_3$  est de structure cubique, quadratique entre  $435$  et  $215^\circ C$ , orthorhombique entre  $215$  et  $-63^\circ C$  (température ambiante) et rhomboédrique en-dessous de  $-63^\circ C$ . A température ambiante, les paramètres de maille de la structure orthorhombique sont  $a = 3,971 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,692 \text{ \AA}$  et  $c = 5,719 \text{ \AA}$ , dans le groupe d'espace  $Amm2$  [86] (fiche JCPDS 01-071-0946). En raison de la valeur comparable des paramètres  $b$  et  $c$ , et proches de  $a\sqrt{2}$ , le niobate de potassium peut être décrit dans une maille pseudo-cubique, représentée dans la **figure I.18**, avec les nouveaux paramètres  $b_{pc} = 4,025 \text{ \AA}$ ,  $c_{pc} = 4,044 \text{ \AA}$ . Les relations entre les mailles orthorhombique et pseudo-cubique sont les suivantes :

$$[010]_{ortho} // [110]_{pc}$$

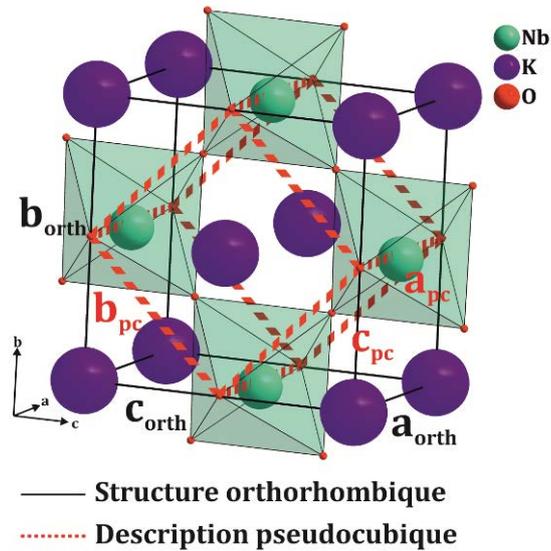
$$[110]_{ortho} // [010]_{pc}$$

$$[001]_{ortho} // [001]_{pc}$$

$$[1\bar{1}0]_{ortho} // [100]_{pc}$$

$$[100]_{ortho} // [110]_{pc}$$

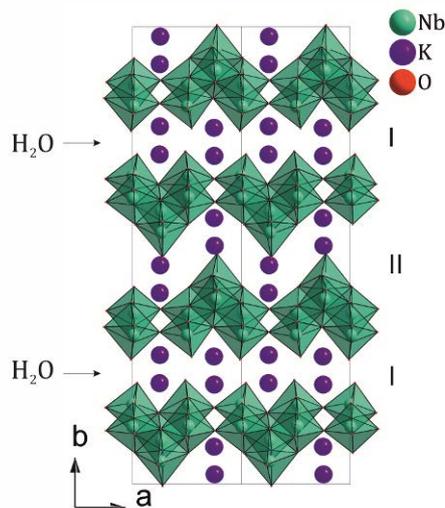
$KNbO_3$  est un matériau dont les permittivités diélectriques modérées ( $\epsilon_a \sim 140$ ,  $\epsilon_b \sim 40$ ,  $\epsilon_c \sim 980$ ) et les forts coefficients électro-optiques font de lui un ferroélectrique prometteur dans le domaine de l'optique [87-88]. Ses excellentes propriétés photoréfractives et ses indices de réfraction ( $n_a = 2,279$ ,  $n_b = 2,168$  et  $n_c = 2,329$  pour  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ), lui donnent un certain potentiel d'application dans les domaines de l'optique linéaire et non-linéaire. Il a également été étudié pour des applications comme matériau d'ondes acoustiques grâce à ses fortes constantes piézoélectriques et sa large constante de couplage électro-mécanique [89].



**Figure I.18.** Représentation des mailles orthorhombique et pseudo-cubique de  $\text{KNbO}_3$ .

### III.1.b. $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

Le composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  est un composé de structure orthorhombique, de groupe d'espace  $\text{P21nb}$ , de paramètres de maille  $a = 7,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 33,21 \text{ \AA}$  et  $c = 6,46 \text{ \AA}$  [90] (fiche JCPDS 01-076-0977). Sa structure lamellaire est composée de couches d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  reliés par les sommets, séparées par deux types de couches intermédiaires I et II remplies par des atomes de potassium [91-92] (**figure I.19**). L'une de ces couches intermédiaires (I) contrairement à l'autre, est en mesure d'accueillir aisément des molécules d'eau pour former le composé trihydraté  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou penta-hydraté  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [90,93].



**Figure I.19.** Représentation de la structure de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  dans le plan (110).

Le matériau  $K_4Nb_6O_{17}$  est un excellent composé d'intercalation [94] et possède d'intéressantes propriétés photocatalytiques [95]. Les atomes de potassium ont la particularité d'être assez mobiles et peuvent être échangés avec d'autres cations par exemple  $H^+$  [96] ou  $Eu^{3+}$  [97] et ainsi modifier les propriétés photocatalytiques du matériau. Une étude a montré également l'existence de propriétés de photoluminescence avec une émission bleue à 77 K autour de 420 nm [98], qui peut être modifiée en fonction des espèces intercalées dans la structure [99].

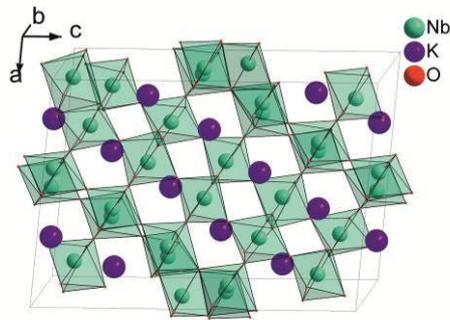
### *III.1.c. KN-TTB*

Cette phase existe dans une faible gamme de composition et trois composés ont été reportés dans la littérature :  $K_{5,75}Nb_{10,85}O_{30}$  [100],  $K_6Nb_{10,8}O_{30}$  [101] ou encore  $K_6Nb_{10,9}O_{30}$  [102]. Les paramètres de maille déterminés par N. Kumada et N. Kinomura en 1997 sont  $a = b = 12,582 \text{ \AA}$  et  $c = 3,992 \text{ \AA}$  [102] (fiche JCPDS N°01-087-1856), la structure étant définie dans le groupe d'espace  $P4/mbm$  (127). Dans ce composé, les sites B1, B2 et C sont occupés par les atomes de niobium alors que les sites A1 et A2 sont occupés par les atomes de potassium (structure *partie II.3.a figure I.14*).

Très peu d'études ont été réalisées sur cette phase. Quelques travaux rapportent des propriétés photocatalytiques intéressantes pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile contenant des colorants [103-104]. Il a également été démontré qu'il était possible d'employer la phase KN-TTB dans les batteries lithium ion [105], mais cela reste à développer.

### *III.1.d. $K_3Nb_7O_{19}$*

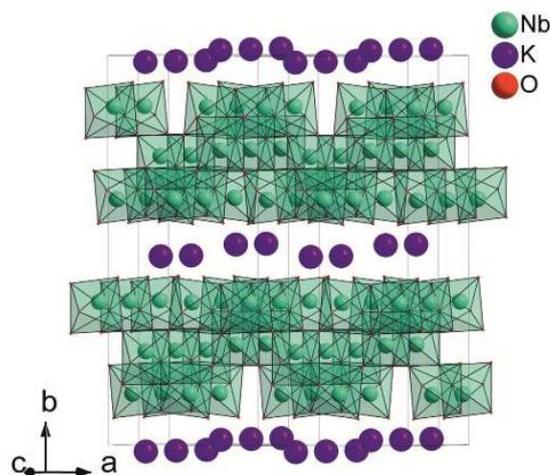
Les paramètres de maille de ce composé ont été déterminés par G. D. Fallon *et al.* en 1986 [106], et affinés par M. Sundberg et M. Lundberg un an plus tard [107]. Ce composé cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace  $P-1$  avec les paramètres  $a = 14,1282 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,9369 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,4553 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106,44^\circ$ ,  $\beta = 95,86^\circ$  et  $\gamma = 97,30^\circ$  (**figure I.20**). Une seule étude a été publiée sur le composé  $K_3Nb_7O_{19}$ , dans laquelle il a été démontré qu'il possède certaines propriétés piézoélectriques ( $d_{33} = 80 \text{ pC/N}$ ) [108].



**Figure I.20.** Structure de  $K_3Nb_7O_{19}$ .

### III.1.e. $KNb_3O_8$

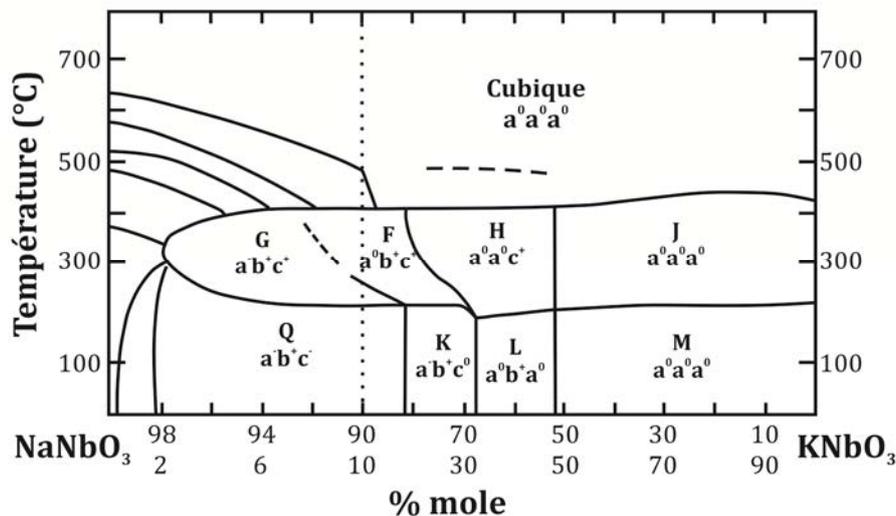
Le matériau  $KNb_3O_8$  est un composé de structure orthorhombique avec les paramètres de maille calculés  $a = 8,903 \text{ \AA}$ ,  $b = 21,160 \text{ \AA}$  et  $c = 3,799 \text{ \AA}$  [109] (fiche JCPDS 01-075-2182), défini dans le groupe d'espace  $Amam$ . Comme  $K_4Nb_6O_{17}$ , il s'agit d'un niobate lamellaire (**figure I.21**) formé par des couches d'octaèdres  $NbO_6$ , entre lesquelles viennent s'insérer des atomes de potassium. Sa structure lui confère des propriétés photocatalytiques pour la dépollution des eaux usées de l'industrie textile [110-112] par exemple. Le mécanisme est basé sur l'échange entre les ions  $K^+$  et  $H^+$  au sein de la structure pour former  $HNb_3O_8$ . Il peut également être utilisé pour la réduction photocatalytique du  $CO_2$ , l'un des gaz responsables de l'effet de serre [113]. En dépit de sa structure centrosymétrique, il possède une forte réponse SHG (second-harmonic-generation), permettant son utilisation dans le domaine de l'optique non-linéaire [114]. Des propriétés de photoluminescence ont aussi été mises en évidence dans ce matériau sous la température de 200 K, avec une bande d'émission à 450 nm [115].



**Figure I.21.** Structure lamellaire de  $KNb_3O_8$ .

### III.2. Système Na-K-Nb-O

Le système Na-K-Nb-O est une solution solide entre un ferroélectrique  $\text{KNbO}_3$  et un antiferroélectrique  $\text{NaNbO}_3$ . Un premier diagramme de phase entre  $\text{NaNbO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  a été établi par G. Shirane *et al.* en 1954 [12], résumant les différentes transitions de phase du système. Au milieu et à la fin des années 1970, M. Ahtee *et al.* ont étudié la solution solide  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  et ont pu établir un diagramme de phase plus complet et complexe, regroupant leurs résultats ainsi que ceux d'autres chercheurs [116-119] (**figure I.22**). Nous avons redessiné le diagramme pour des raisons de lisibilité. Pour chaque domaine d'existence, la notation de A. M. Glazer correspondant à la rotation des octaèdres dans la structure est indiquée [120].



**Figure I.22.** Diagramme de phase de la solution solide  $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$  [118]:

*Q, K et L : structures monocliniques ferroélectriques,  
F, H et J : structures quadratiques ferroélectriques,  
M et G : structures orthorhombiques ferroélectriques.*

Il existe une grande variété de composés  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  dont la structure varie en fonction de la composition. A température ambiante,  $\text{NaNbO}_3$  est un antiferroélectrique de structure orthorhombique. Avec l'insertion de potassium dans la structure de  $\text{NaNbO}_3$ , la structure initiale orthorhombique devient monoclinique ( $Q \rightarrow K \rightarrow L$ , la différence entre ces phases étant la rotation des octaèdres), puis orthorhombique (M). Aux environs des transitions de phases, les composés contiennent des parois de phase morphotropiques (MPB pour morphotropic phase boundary). Pour  $x = 1$ , nous retrouvons le composé  $\text{KNbO}_3$ , décrit dans la partie précédente.

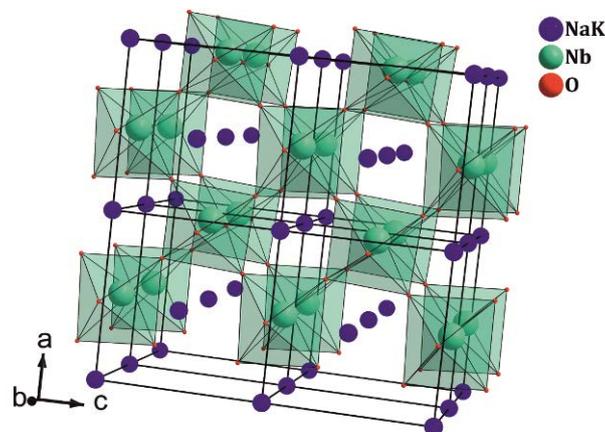
Pour des valeurs de  $x$  supérieure à 0,1, le système NKN possède deux transitions de phases de la température ambiante vers les hautes températures : l'une entre une phase monoclinique (ou orthorhombique) et une phase quadratique, l'autre entre une phase quadratique et une phase cubique. Elles ont respectivement lieu entre 200 et 250°C, et entre 400 et 450°C selon la composition.

### III.2.a. Structures

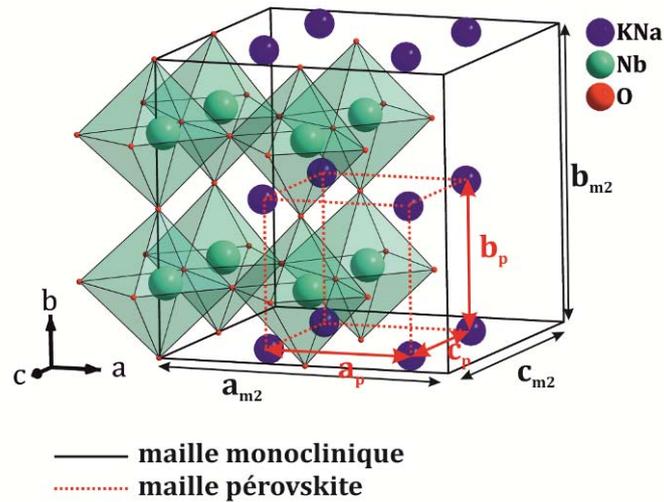
Les différentes structures déterminées jusqu'à présent pour différentes valeurs de  $x$  sont données dans l'annexe 1, suivant l'ordre croissant de la composition en potassium.

Le plus intéressant en termes de propriétés est celui de composition  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ , en raison de la proximité d'une frontière de phase morphotrope, comme il en existe dans PZT. La structure de  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  correspond à une déformation monoclinique de la maille pérovskite. Les phases ayant un rapport K/Nb inférieur à 1, sont :

- $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  dont la structure a été déterminée par D. W. Baker *et al.* [121], et décrite dans le groupe d'espace Pm, avec les paramètres de maille  $a_{m1} = 5,6430 \text{ \AA}$ ,  $b_{m1} = 3,9319 \text{ \AA}$ ,  $c_{m1} = 5,6126 \text{ \AA}$  et  $\beta_{m1} = 89,914^\circ$  (**figure I.23**).
- $\text{K}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$  dont la structure est définie dans le groupe d'espace Pm et avec les paramètres de maille  $a_m = 7,872 \text{ \AA}$ ,  $b_m = 7,792 \text{ \AA}$ , et  $c_m = 7,863 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,48^\circ$  [122] (fiche JCPDS N°01-074-2025). Cette structure peut être considérée comme une pérovskite double, les paramètres de maille pouvant être ramenés à ceux d'une pérovskite simple (p) tels que  $a_p = 3,936 \text{ \AA}$ ,  $b_p = 3,896 \text{ \AA}$  et  $c_p = 3,931 \text{ \AA}$  (**figure I.24**).



**Figure I.23.** Représentation de la maille monoclinique de  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  (maille  $2 \times 2 \times 2$ ) (ICSD 173740).



**Figure I.24.** Représentation de la maille monoclinique du composé  $K_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$  (ICSD 028045).

### III.2.b. Propriétés

Beaucoup d'études sur les propriétés de céramiques de NKN ont été réalisées au cours des 20 dernières années [10-12,123-126], les recherches étant surtout focalisées sur une gamme de composition située autour de la MPB (environ 48 % mol. K et 52 % mol. Na), là où ont été observées les meilleures performances ferroélectrique et piézoélectrique du système. En 2004, Y. Saito *et al.* ont anticipé l'augmentation des performances des composés des solutions solides formées par NKN en association avec d'autres structures de type pseudo-ilménite ( $LiTaO_3$ ,  $LiSbO_3$ ), en cherchant précisément des situations de formation de MPB. Ils ont obtenu des matériaux présentant des propriétés piézoélectriques meilleures que PZT non-dopé [127]. Cette découverte a suscité de très nombreuses recherches sur les matériaux à base NKN (solutions solides, dopage) à l'état massif, sous forme de couches minces et de nanostructures, référencées dans la revue très complète de J.F. Li *et al.* [128]. En effet, l'absence de plomb dans ces composés permet de les utiliser pour substituer le matériau PZT dans les dispositifs électriques et électroniques.

### III.3. Couches minces de phases des systèmes KN et NKN synthétisées par PLD

Dans le système KN, les phases  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$  et KN-TTB n'ont jamais été élaborées en couches minces. Des films de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  ont été l'objet de quelques études pour la décomposition de l'eau pour des applications en photocatalyse [129-130].

Le plus largement étudié sous forme de couches minces épitaxiées est  $\text{KNbO}_3$ . Il présente des propriétés diélectriques intéressantes pour des applications dans le domaine des dispositifs agiles en raison d'une agilité de 40 % pour des fréquences allant jusqu'à 12 MHz et un champ électrique de  $7 \text{ kV.cm}^{-1}$  [131]. Au laboratoire, une étude a été menée sur des films minces épitaxiés de  $\text{KNbO}_3$  sur MgO [132], révélant un réel intérêt des niobates de potassium dans ce domaine, ouvrant également la voie aux recherches sur la solution solide KTN avec une température de Curie plus proche de l'ambiante. C'est d'ailleurs à partir de ces recherches sur KTN que la formation de la phase TTb sous forme de nanorods [6,45] a été découverte lors d'un dépôt par ablation laser pulsé (PLD) à haute température ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ). Il a été tenté d'obtenir cette phase TTb à plus basse température, mais la présence d'une phase pyrochlore secondaire nous a mené à étudier pour l'instant la phase TTb dans le système K-Nb-O dans lequel cette phase pyrochlore n'existe pas.

Le composé  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  a été beaucoup étudié sous forme de couches minces, élaborées selon différentes voies de synthèse [133-135]. Par ablation laser, les dépôts ont été réalisés sur différents types de substrats tels que Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [136], Pt<sub>80</sub>Ir<sub>20</sub> [137], quartz, Pt/SrTiO<sub>3</sub> [138] et SiO<sub>2</sub>/Si [139]. Ce matériau montre un intérêt certain pour des applications micro-ondes pour ses faibles pertes diélectriques [140-141], mais également dans les mémoires FeRams pour sa polarisation rémanente et sa haute température de Curie.

### III.4. Nanostructures

#### III.4.a. *Nanostructuration de la phase $\text{KNbO}_3$*

La phase pérovskite  $\text{KNbO}_3$  obtenue sous forme de poudre nanocristalline est constituée de cristallites de forme cubique [142-143]. Elle peut également croître sous forme de nanorods parallélépipédiques présentant un fort rapport d'aspect (typiquement plusieurs micromètres de longueur pour 50 nm de largeur), et ce bien que la structure soit pseudo-cubique. Ces nanorods peuvent être synthétisés par des méthodes hydrothermales basses températures, essentiellement, et des méthodes de synthèse par voie solide [144-147]. Vasco *et al.* ont proposé que la croissance hautement anisotrope de ces nanostructures résulte de cubes légèrement distordus et servant de blocs de construction s'empilant les uns sur les autres, en fonction de leurs défauts ainsi que de la concentration de la solution [148]. L'obtention de nanorods monocristallins dépend également d'autres paramètres d'élaboration [149]. Les températures de transition de phase des nanorods sont abaissées de quelques dizaines de degrés par rapport au matériau massif [150].

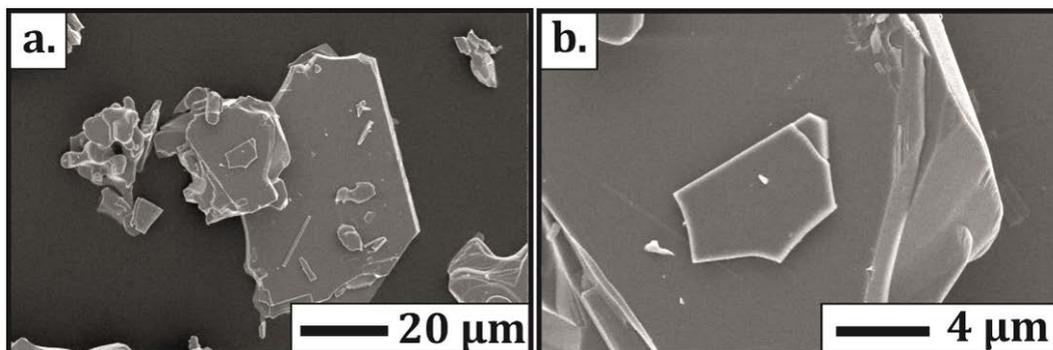
#### III.4.b. *Nanostructuration de la phase $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$*

Les phases TTB sont connues pour croître sous forme de bâtonnets facettés pouvant atteindre plusieurs millimètres de long [151]. Les dimensions et morphologies des bâtonnets dépendent de la nature des cations situés dans les tunnels pentagonaux de la structure, et pour une même phase, des paramètres de synthèse [51,152]. Les phases TTB des systèmes KN (sous forme de poudre) et KTN (obtenue par PLD) ont été étudiées par microscopie électronique en transmission [45,143]. Ces études ont montré que ces phases croissent sous forme de nanorods dont la direction d'élongation est [001], c'est-à-dire la direction perpendiculaire aux sections des tunnels qui caractérisent la structure.

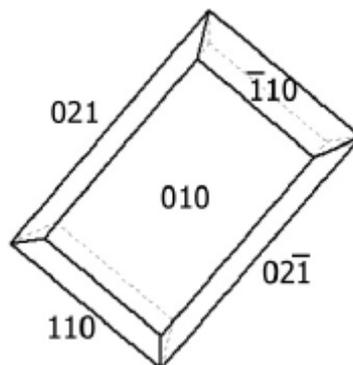
#### III.4.c. *Nanostructuration de la phase $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$*

Le matériau  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  est connu pour croître sous forme de plaquettes de grandes dimensions (de plusieurs microns à plusieurs mm) ainsi que l'illustre la

micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage présentée **figure I.25**. Les plaquettes croissent dans le plan (a,c), avec l'axe **b** perpendiculaire aux plaquettes [143-144,153]. Les plaquettes peuvent être de forme rectangulaire, avec leurs côtés parallèles aux axes **a** et **c** de la structure selon le schéma de la **figure I.26**, les facettes en forme de trapèze ayant une plus faible énergie interfaciale [153]. F. Madaro *et al.* ont analysé ce matériau par microscopie électronique en transmission [143]. Dans leur travail, ils ont mis en évidence l'existence d'un lien entre la forte anisotropie du cristal et sa structure. Leur étude a révélé que l'orientation selon l'axe **b** était spontanée et que cette morphologie était thermodynamiquement la plus stable. Ils suggèrent que c'est la connectivité entre les octaèdres  $\text{NbO}_6$  qui détermine le rapport d'aspect des cristaux, la croissance étant la plus rapide le long de directions où la connectivité entre octaèdres est la plus faible (octaèdres connectés par leurs sommets). Pour la phase  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , il s'agit de la direction [100]. Ainsi l'anisotropie des plaquettes est directement liée à l'anisotropie de la maille cristalline.



**Figure I.25.** (a) et (b) Micrographies MEB de cristaux de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .



**Figure I.26.** Représentation d'un cristal de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  d'après [153].

#### III.4.d. Nanostructuration de la phase $\text{KNb}_3\text{O}_8$

Dans la même étude que celle portant sur  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , F. Madaro *et al.* ont réalisé une étude structurale par MET sur des cristaux de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , obtenus à l'échelle de poudre [143]. Tout comme pour  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  présente une forte anisotropie en raison d'un grand paramètre de maille, responsable de la morphologie allongée des cristaux. Dans ce cas, nous avons également une direction d'élongation selon l'axe  $c$ , correspondant à la direction de distorsion des octaèdres, et à la direction avec la plus faible connectivité.

#### III.4.e. Nanostructuration des phases du système NKN

Les cristaux de la phase  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  sont de forme cubique, de même que  $\text{KNbO}_3$  [75,143,154-155]. Plusieurs auteurs ont montré qu'il était possible de synthétiser des nanorods de NKN par les mêmes méthodes employées pour la croissance de nanostructures de  $\text{KNbO}_3$  [156-158]. En fonction de la teneur en potassium et sodium dans le composé NKN, donc de la structure pérovskite, la morphologie des cristaux peut être anisotrope. Ainsi, Zhang *et al.* ont récemment étudié ces effets pour des poudres NKN de différentes compositions et montré que les composés avec faible teneur en potassium, et ayant la structure pérovskite de paramètres  $a = 7,87 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,79 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,86 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,48^\circ$ , formaient des cristaux en forme de nanorods de plusieurs microns de long [159].

## Conclusions

Dans ce premier chapitre, nous avons montré l'intérêt des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques pour l'électronique et la microélectronique. En effet, leurs différentes propriétés ainsi que leur large panel d'applications en font des matériaux incontournables dans ces domaines. Nous avons dressé un état de l'art des structures des matériaux les plus couramment utilisés aujourd'hui et de leurs principales propriétés.

Dans le laboratoire Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, les recherches sont axées depuis quelques années sur le système K-Ta-Nb-O. Comme j'ai pu le préciser dans ce chapitre, l'obtention d'une phase inédite de structure bronze quadratique de tungstène (TTB) dans ce système et de morphologie "nanorods", s'est révélée d'un fort intérêt pour des applications dans la microélectronique. Les difficultés pour obtenir cette phase pure à des températures inférieures à 800°C nous ont amenés à étudier le système K-Nb-O.

Mon travail de thèse a consisté à optimiser les conditions de formation et de croissance de cette phase TTB dans le système K-Nb-O, puis à expérimenter différentes stratégies afin d'obtenir ce composé pur. Le système K-Nb-O s'est révélé être intéressant en raison de l'existence d'un certain nombre de phases dont les propriétés ne sont pas dénuées d'intérêt. Nous nous sommes également attachés à mettre en place des conditions de dépôt permettant d'obtenir chacune de ces phases pures, voire avec une qualité épitaxiale.

## **Chapitre II**

# **Méthodes expérimentales de dépôt et de caractérisation**



Ce second chapitre est consacré à la description des principaux équipements et protocoles expérimentaux développés pour la synthèse et la caractérisation des couches minces dans les systèmes KN et NKN. Dans un premier temps, nous décrirons le principe et l'intérêt de la méthode de dépôt par ablation laser (ou PLD pour "Pulsed Laser Deposition"), ainsi que la préparation des substrats avant dépôt. Dans un second temps, nous présenterons la microscopie à force atomique, ainsi que le principe de la diffraction des rayons X, et les différents modes et techniques utilisés au cours de l'étude pour caractériser les échantillons. Des compléments sur d'autres méthodes de caractérisation complémentaires seront présentés en annexes.

## **I. Dépôt de couches minces**

### **I.1. Pourquoi les couches minces ?**

Ces trente dernières années, le développement des couches minces a révolutionné le monde de l'électronique et de la microélectronique, permettant un décuplement des performances tout en abaissant les coûts de production. Des appareils comme les téléphones et les ordinateurs ont vu leur taille diminuer et leurs capacités de calcul et de stockage augmenter avec l'insertion de couches minces dans leurs composants électroniques.

Aujourd'hui, les recherches sont toujours dirigées vers la croissance de couches minces de plus en plus performantes, de nouveaux matériaux fonctionnels notamment, et de plus en plus petites, allant jusqu'à viser le monde nanométrique. La dimension couche mince permet pour certains matériaux, d'obtenir des propriétés qu'ils n'ont pas à l'échelle macroscopique, par exemple un matériau isolant peut devenir conducteur par effet tunnel sous forme de film très mince, mais également de limiter les pertes diélectriques.

Les films minces sont aussi moins coûteux que les monocristaux et peuvent être obtenus sur différents substrats de géométries variées, permettant une mise en forme et une intégration plus faciles dans les dispositifs.

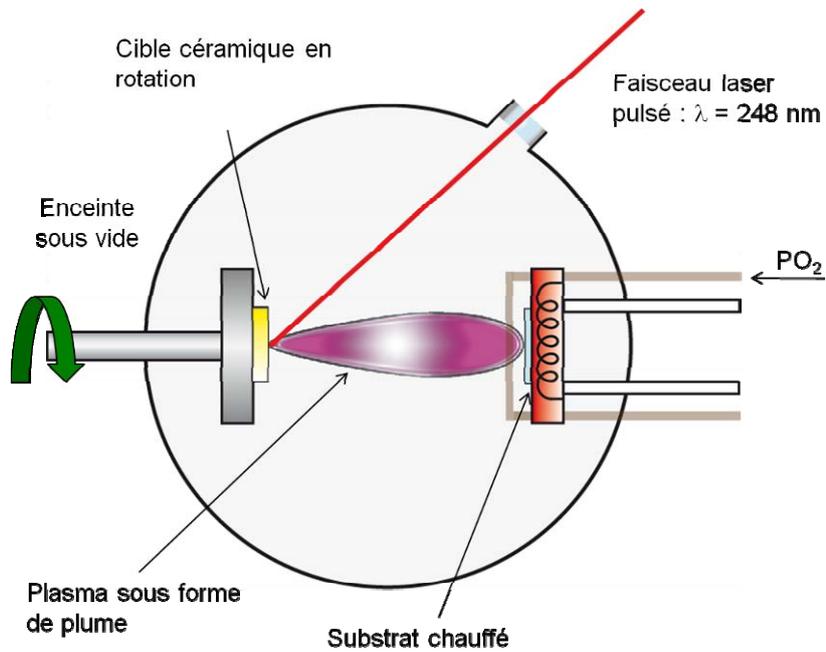
## I.2. Dépôt par ablation laser

### I.2.a. *Généralités*

La première émission laser a été découverte par T. H. Maiman en 1960 [160], suivie deux ans plus tard par les premiers essais de vaporisation de matière à la surface d'un solide avec un laser à rubis par F. Breech et L. Cross [161]. C'est en 1965 que H. F. Smith et A. F. Turner déposent, avec un même laser, des films minces pour la première fois [162]. Ces premières expériences ont ouvert la voie pour les dépôts de divers types de matériaux tels que des semiconducteurs, des chalcogénures ou encore des diélectriques. Les couches minces étaient cependant de médiocre qualité, en raison des longueurs d'onde et de la puissance limitées des lasers. Le développement de lasers pulsés dans les années 1970 a permis d'atteindre des puissances instantanées très élevées, supérieures au mégawatt, provoquant l'évaporation congruente de cibles multi-éléments et entraînant pour cette raison le développement de cette méthode de dépôt. Les années 1980 ont vu l'arrivée des premiers équipements pour le dépôt sous vide par ablation laser et la croissance de couches minces épitaxiées. Cette méthode de dépôt va très vite se développer à la fin des années 1980, suite à la synthèse *in situ* de films minces d'oxydes supraconducteurs à haute température critique [163]. Cette technique s'avère avoir un réel potentiel pour le dépôt de différents types de matériaux, et plus spécialement pour celui d'oxydes complexes pour lesquels la maîtrise de la composition est délicate.

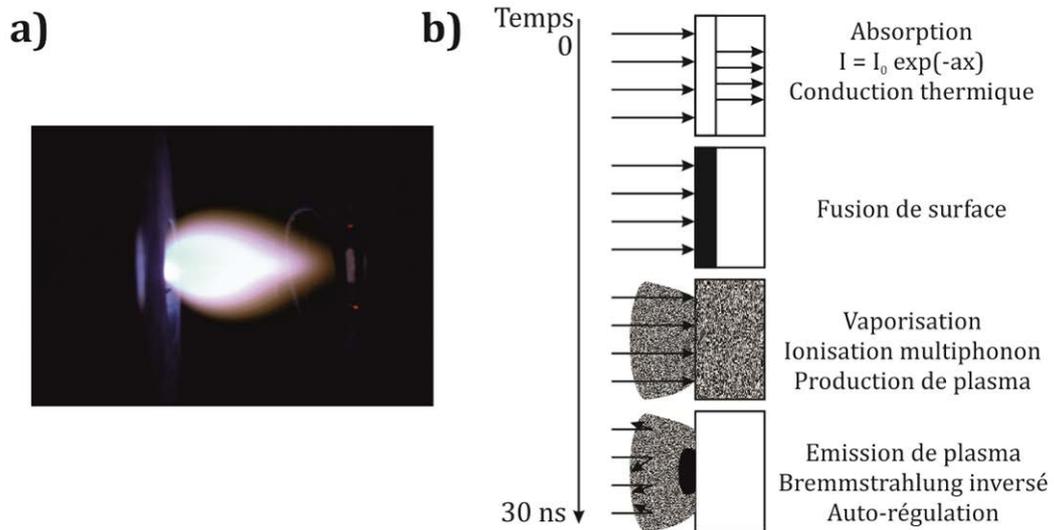
### I.2.b. *Principe de la PLD*

Le principe de l'ablation laser, schématisé sur la **figure II.1**, consiste à frapper la cible du matériau à déposer à l'aide d'un faisceau laser pulsé d'une certaine énergie avec un angle d'incidence de  $45^\circ$ . L'énergie du faisceau est alors transmise à la matière de la cible ce qui provoque une vaporisation quasi instantanée. Ce phénomène a lieu dans une enceinte sous vide ou sous pression partielle d'un gaz inerte ou réactif, permettant ainsi la formation d'un plasma ou "plume" (de par sa forme), formé par la matière à déposer. Les éléments viennent alors se déposer sur le substrat de façon plus ou moins organisée.



**Figure II.1.** Schéma de principe de l'ablation laser.

A la surface de la cible, il se produit différents phénomènes au niveau de l'impact du laser tels que l'ablation, la fusion, l'évaporation et la formation d'un plasma (**figure II.2**), résultats de l'excitation et de l'ionisation des espèces éjectées de la cible par les photons incidents.



**Figure II.2.** a) Plasma formé lors d'un dépôt par PLD, b) interactions laser-solide [164].

Cette méthode à l'avantage :

- d'être facile à mettre en œuvre,

- de permettre un transfert généralement stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat, en l'absence d'éléments volatils (pour les éléments plus volatils comme l'oxygène, il est possible de réaliser des dépôts à des pressions relativement élevées en l'introduisant sous forme gazeuse),
- de pouvoir introduire un gaz réactif dans l'enceinte,
- de permettre la création de multicouches de matériaux différents en raison de la présence d'un carrousel portant une à plusieurs cibles,
- de garantir une bonne adhérence des dépôts *in situ* menant à des films de bonne qualité cristalline.

Cette méthode permet également d'avoir une grande souplesse sur les conditions de dépôt et donc sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des couches minces. En effet, il est possible de faire varier indépendamment les différents paramètres les uns des autres tels que la température, la pression, la fréquence, l'énergie, le substrat, ... En modulant chacun de ces paramètres, les couches minces sont obtenues dans des conditions optimales, permettant ainsi d'avoir les qualités recherchées en fonction de l'application visée.

Comme d'autres méthodes de dépôt, une limitation de la méthode est de provoquer des écarts à la stœchiométrie dans le cas de dépôts d'éléments volatils tels que le potassium, mais qui peuvent être compensés, ce dont nous parlerons dans la suite plus en détails. Un second inconvénient est l'hétérogénéité en épaisseur des films minces, plus importante que pour les autres méthodes d'évaporation classiques. Mais il est possible d'uniformiser l'épaisseur sur de grandes surfaces par le déplacement du substrat et/ou du faisceau au cours du dépôt ou par l'augmentation de la taille du spot du laser. Enfin, un dernier inconvénient caractéristique de la méthode est la formation de gouttelettes pour certains matériaux. C'est un phénomène pouvant être limité par l'utilisation de cibles très denses et d'un laser avec une longueur d'onde inférieure à 500 nm, par exemple.

### I.3. Equipements utilisés

Au laboratoire, le bâti de dépôt par ablation laser a été mis en place dans sa version initiale en 1990 (**figure II.3**) [165]. Il se compose aujourd'hui de deux chambres de dépôt dont l'enceinte principale en acier inoxydable, de fabrication MECA 2000 et

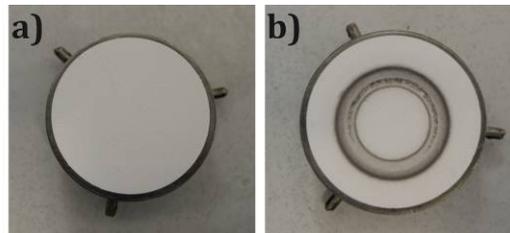
d'un laser pulsé excimère KrF de model Coherent COMPexPro 102F, de longueur d'onde 248 nm et d'impulsions de 20 ns. Il est possible de moduler l'énergie (typiquement entre 160 et 250 mJ) et la fréquence (entre 1 et 10 Hz) du laser afin d'adapter au mieux les conditions de dépôt pour chaque matériau. Le faisceau laser est focalisé par une lentille en silice, puis passe au travers d'un hublot de l'enceinte et a une section d'environ 3x2 mm<sup>2</sup> sur la cible. Au cours de ce travail, l'énergie est gardée constante à 210 mJ ce qui correspond à une fluence de  $\sim 2\text{-}3 \text{ J.cm}^{-2}$  sur la cible.



**Figure II.3.** Photographie du bâti de dépôt par PLD.

Le substrat, initialement collé à la laque d'argent sur une plaque métallique d'épaisseur connue (inox, inconel), est placé sur un porte-échantillon situé en face de la cible. Ce porte-échantillon permet, préalablement au dépôt de déplacer le substrat selon les trois directions XYZ, réglage très important pour centrer le plasma sur le substrat au cours du dépôt, et permet également de moduler la distance entre la cible et l'échantillon, qui est également un paramètre important de la synthèse. Le porte-substrat est doté d'un système de chauffage, constitué d'une résistance en graphite enrobée dans un bloc de nitrure de bore pour protéger le carbone de l'oxydation. La température du dépôt est homogène sur un diamètre de 15 mm, mais elle dépend de certains facteurs tels que la nature et l'épaisseur de la plaque sur laquelle le substrat est collé, la qualité et quantité de laque d'argent utilisée pour le collage. C'est pourquoi il est important de bien étalonner le système de chauffage pour déterminer la température à appliquer. Cette température est mesurée par un thermocouple NiCr/NiAl fixé sur le porte-échantillon lors de chaque dépôt. Nous avons procédé à des contrôles périodiques de mesure sur différents substrats à l'aide d'un pyromètre optique.

L'enceinte est équipée d'un carrousel ou système multi-cibles (4 cibles) permettant de changer de cible au cours du dépôt (manuellement) et de réaliser des multicouches *in situ*. La cible est maintenue en rotation pendant l'ablation, limitant ainsi son usure et son échauffement local, améliorant l'homogénéité des films (**figure II.4**).



**Figure II.4.** Cible a) avant ablation, b) après ablation.

Dans un premier temps, le vide est fait dans l'enceinte par une pompe primaire de type scroll pour, dans notre cas, descendre à 1 mbar, puis par une pompe turbomoléculaire pour atteindre une pression d'environ  $10^{-5}$  mbar. Ensuite, nous avons introduit une pression faible d'oxygène *via* une arrivée à débit contrôlé par une micro-vanne de précision (vanne de fuite), composée d'un tube fin percé de petits trous et enroulé en serpentin autour du porte-échantillon. Au cours du dépôt, le pompage est assuré par un by-pass pour fixer la pression d'oxygène dans l'enceinte. La pression en oxygène est mesurée par une jauge Pirani. A la fin du dépôt, nous utilisons une arrivée avec un débit plus fort pour atteindre rapidement la pression choisie pour le refroidissement.

## I.4. Les substrats

### I.4.a. *Choix des substrats*

De façon générale, on distingue deux catégories de substrats :

- les substrats polycristallins tels que l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) menant à une croissance polycristalline des films, c'est-à-dire ici sans orientation privilégiée,
- les substrats monocristallins tels que le silicium (Si), le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ), le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou encore l'oxyde de magnésium (MgO), pouvant mener quant à eux à une croissance épitaxiale.

Pour avoir une croissance épitaxiale, il faut que le substrat choisi ait un paramètre de maille proche de celui du matériau que l'on souhaite déposer, ainsi qu'une faible

rugosité pour limiter la formation de défauts entre la couche et le substrat. Selon la qualité cristalline recherchée, il est nécessaire de choisir un substrat approprié pour la croissance des films, mais également pour la caractérisation de ces derniers, ainsi qu'en fonction des applications visées. Dans le **tableau II.1** est donnée la liste des substrats utilisés au cours de ce travail.

Substrat	Maille cristalline	Paramètres de maille (Å)	Réseau dans le plan	Type	Conducteur
SrTiO <sub>3</sub> (100)	Cubique	a = 3,905	Carré	Mono-cristallin	non
SrTiO <sub>3</sub> (110)	Cubique	a = 3,905	Plan de base rectangle a = 3,905 Å a√2 = 5,522 Å	Mono-cristallin	non
Saphir R Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 $\bar{1}$ 02)	Rhomboédrique	a = 4,758 c = 12,991 (description hexagonale)	Pseudo-carré a = 3,50 Å α = 85,6°	Mono-cristallin	non
Pt(111)/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100)	Cubique	a = 3,92	-	Platine (111) texturé	oui
2% at. Nb – SrTiO <sub>3</sub> (100)	Cubique	a = 3,905	Carré	Mono-cristallin	oui
1% at. Nb – SrTiO <sub>3</sub> (110)	Cubique	a = 3,905	Plan de base rectangle a = 3,905 Å a√2 = 5,522 Å	Mono-cristallin	oui

**Tableau II.1.** Caractéristiques des substrats utilisés.

Dans ce travail, nous recherchons en particulier à maîtriser la nanostructuration de nouvelles phases, notamment la croissance de nanorods selon une direction de croissance spécifique, d'où la nécessité d'utiliser des substrats essentiellement monocristallins. Nous avons réalisé des dépôts sur SrTiO<sub>3</sub> d'orientation 100 ((100) STO), SrTiO<sub>3</sub> d'orientation 110 ((110) STO) (fiche JCPDS N°01-073-0661) et saphir R ((1  $\bar{1}$  02) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (fiche JCPDS N°00-010-0173). Les substrats de SrTiO<sub>3</sub> et de saphir R sont couramment utilisés au laboratoire, l'un (STO) pour sa structure pouvant mener à une croissance épitaxiale, et l'autre (saphir R) en raison de ses propriétés diélectriques (faible permittivité  $\epsilon_r$  et faible pertes diélectriques) idéales pour des applications hyperfréquences et optiques (faible indice de réfraction). Pour les mesures de propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, il a été nécessaire de faire des dépôts sur des substrats conducteurs de platine-silicium (Pt(111)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)), (100) et (110)

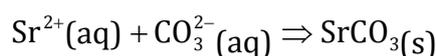
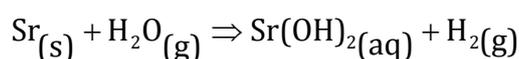
STO dopé au niobium (Nb) (2 % et 1 % respectivement), jouant le rôle d'électrode, au cours des mesures électriques.

Avant chaque dépôt, il est nécessaire de s'assurer que la surface du substrat est dénuée de toute trace de poussières ou autres pollutions. De façon standard, les substrats sont nettoyés aux ultrasons dans des bains successifs d'acétone et d'isopropanol, puis séchés. Au cours de la thèse, nous avons remarqué que ce nettoyage n'était pas suffisant pour les substrats (100) STO et de saphir R, et qu'ils avaient besoin d'une préparation particulière décrite dans la suite, pour un meilleur contrôle de la croissance.

#### *1.4.b. Préparation des substrats de SrTiO<sub>3</sub>*

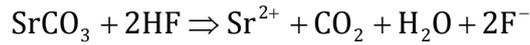
Pour améliorer la qualité de la surface des substrats de STO, différentes voies de préparation ont été développées [166-171]. La méthode de préparation que nous avons retenue est celle élaborée par M. Kawasaki *et al.* [168-169] suivi par Koster *et al.* [166,170], faisant intervenir un mélange de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique (NH<sub>4</sub>F-HF) suivi par un recuit. STO est un matériau alternant des plans TiO<sub>2</sub> et SrO selon les directions <100>. Ce traitement a pour but d'homogénéiser la surface du substrat en éliminant les plans SrO afin d'obtenir des terrasses de TiO<sub>2</sub>. Ce traitement au NH<sub>4</sub>F-HF n'a été nécessaire que pour les substrats (100) STO.

Les différentes étapes de ce traitement sont illustrées dans la **figure II.5**. Avant traitement, la surface du substrat présente deux types de plans différents : les plans SrO et les plans TiO<sub>2</sub>. Tout d'abord, le substrat est plongé dans un bécher d'eau désionisée placé dans un bain à ultrasons, pendant 10 minutes. Au cours de cette première étape, les plans SrO vont réagir avec l'eau pour former de l'hydroxyde de strontium Sr(OH)<sub>2</sub> ou du carbonate de strontium SrCO<sub>3</sub> :

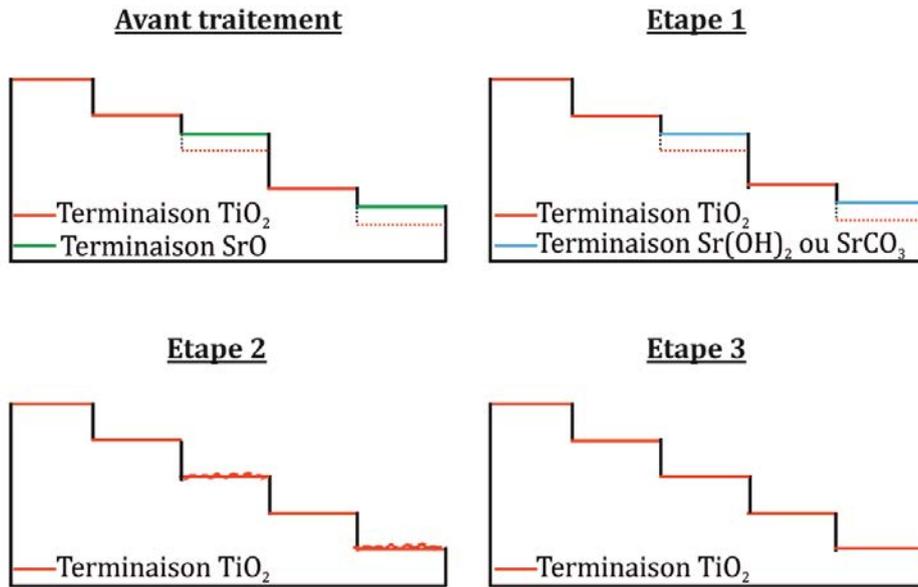


Le TiO<sub>2</sub> étant inerte à l'eau, il ne sera pas affecté. A la deuxième étape, le substrat est plongé dans un bécher d'une solution de NH<sub>4</sub>F-HF placé également dans un bain à ultrasons, pendant 30 secondes dans lequel vont se dissoudre Sr(OH)<sub>2</sub> et SrCO<sub>3</sub> :



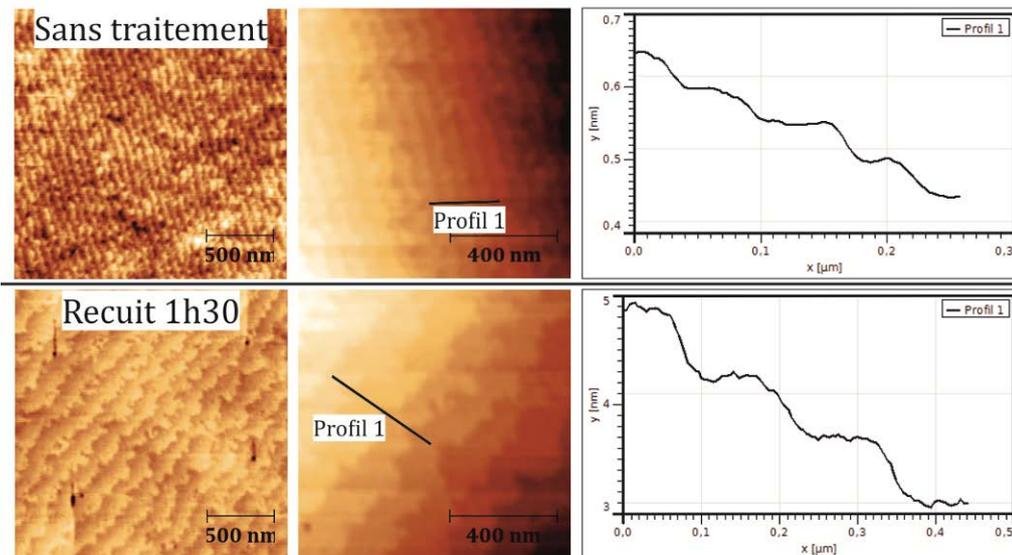


Le substrat est ensuite rincé 3 fois à l'eau distillée, toujours dans un bain à ultrasons, puis recuit à 888°C sous oxygène (900°C (max) affichée par la consigne du four) pour reconstruire la surface du substrat.



**Figure II.5.** Les différentes étapes du traitement des substrats (100) STO.

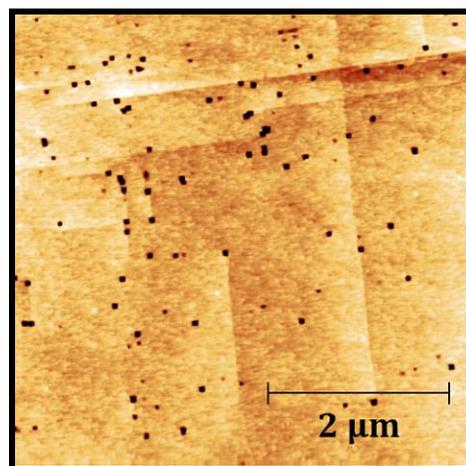
Pour ce travail, nous avons effectué ce traitement sur l'un de nos substrats que nous avons ensuite observé par AFM en vue de le comparer à un substrat non traité. Les images obtenues sont présentées sur la **figure II.6** ci-dessous.



**Figure II.6.** Images AFM de substrats (100) STO avant et après traitement, et profil en épaisseur.

Nous pouvons observer que le substrat non traité ainsi que celui traité présentent des marches et des terrasses. Cependant, les terrasses du substrat traité sont plus larges ( $\sim 100$  nm) et les marches plus hautes ( $\sim 0,8$  nm  $\approx 2$  fois le paramètre de maille de  $\text{SrTiO}_3$ ) que celle du substrat non traité (terrasses de 50 nm et marches de 0,05 nm). Au cours de sa thèse, C. Carrétéro [172] a démontré que la qualité (voire la présence) des terrasses obtenues sur les substrats de (100) STO variait d'un substrat à l'autre, phénomène que nous avons également constaté.

Sur les substrats traités pendant 30 s à l'acide fluorhydrique, nous avons observé la présence de trous de forme carrée à la surface. Ces trous sont caractéristiques d'un temps d'immersion trop long dans l'acide fluorhydrique. En effet, au cours du traitement, l'acide va supprimer le  $\text{SrCO}_3$  et le  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , mais il va également attaquer les zones de défauts et de dislocations (**figure II.7**) [172].



**Figure II.7.** Image AFM d'un substrat (100) STO plongé 30 s dans l'acide fluorhydrique.

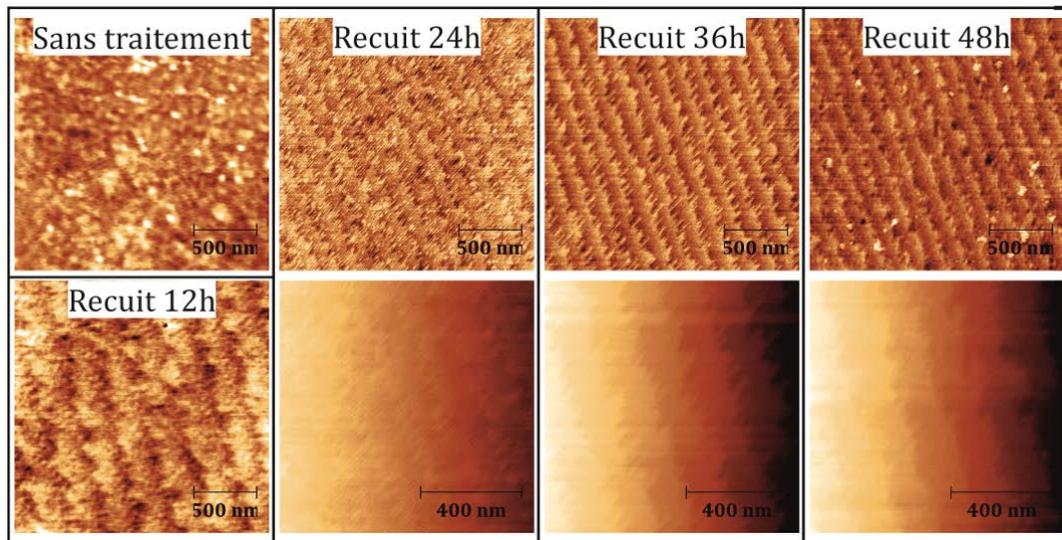
#### *1.4.c. Préparation des substrats de saphir R*

Afin d'obtenir des marches de hauteur minimale, il est nécessaire de traiter la surface des substrats de saphir R commerciaux polis. Ce traitement consiste à recuire le substrat à des températures élevées et résulte en la reconstruction de surface, dont le type dépend à la fois de la température et de l'atmosphère (air, vide ou oxygène) du traitement. Les surfaces très lisses obtenues sont stables sous air pendant une longue période [173-175].

Les couches minces synthétisées au cours de ce travail étant obtenues sous pression partielle d'oxygène, nous avons choisi de traiter thermiquement les substrats

de saphir R sous oxygène, faisant suite également à une étude réalisée préalablement dans l'équipe qui avait montré l'intérêt de ce type de traitement pour la croissance de niobates de potassium. Nous avons étudié l'effet du temps de recuit sur 4 substrats de saphir R de dimension 5 x 5 mm<sup>2</sup> (issus de substrats de taille 10 x 10 mm<sup>2</sup>) recuits à 888°C sous oxygène, pendant 12 h, 24 h, 36 h et 48 h. Ils ont ensuite été observés par AFM (**figure II.8**). Les images nous montrent ainsi l'évolution de la surface des substrats en fonction de la température de recuit.

On peut observer qu'initialement (sans traitement), les terrasses à la surface du substrat sont inexistantes. Après un recuit de 12 h, les terrasses commencent à apparaître et avec l'augmentation de la durée du recuit, on peut noter une amélioration de leur définition. Elles ont une largeur de 100 – 150 nm et les marches ont une hauteur de 0,1 nm. Le bord des terrasses n'est cependant pas régulier, et d'après les observations faites jusqu'à présent un allongement de la durée de recuit pourrait certainement améliorer encore la qualité de ces terrasses.



**Figure II.8.** Images par AFM de substrats de saphir R avant et après recuit.

## I.5. Synthèse des cibles

Les dépôts de couches minces dans le système KN et NKN ont été réalisés à partir de cibles obtenues par la voie céramique classique haute température (synthèse + frittage). Les conditions d'élaboration et les compositions des cibles sont données dans le **tableau II.2**. A chaque étape, les poudres sont intimement broyées dans un broyeur planétaire pendant 25 min. Les cibles enrichies en potassium ont été obtenues par ajout d'un excès de  $\text{KNO}_3$  lors de l'étape de frittage. Cet excès est volontairement introduit afin de compenser la haute volatilité du potassium et donc la perte de cet élément observée dans les films au cours des dépôts. En ce qui concerne les cibles KN non enrichies en potassium, le frittage à  $1000^\circ\text{C}$  entraîne une légère perte en potassium de 4-6 % (par exemple pour une composition nominale  $\text{K}_{0,45}\text{NbO}_3$ , la composition après frittage est  $\text{K}_{0,43}\text{NbO}_3$ ). De plus, l'absence de  $\text{KNO}_3$  qui jouait un rôle de liant a provoqué des problèmes de tenue mécanique de la cible, laquelle s'effritait rapidement. Ce problème a été résolu en remplaçant le composé  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  initialement utilisé au laboratoire par  $\text{K}_2\text{CO}_3$  au cours de l'étude. Les précurseurs  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ont été fournis par Alfa Aesar,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  par Acros et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{KNO}_3$  par Prolabo.

Composition nominale de la cible		Précurseurs	Température de synthèse	Température de frittage
KN	$\text{K}_{0,45}\text{NbO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	$1000^\circ\text{C}$ (12h)	$1000^\circ\text{C}$ (6h)
	$\text{K}_{0,62}\text{NbO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$		
	$\text{K}_{0,7}\text{NbO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$		
	$\text{K}_{0,8}\text{NbO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$		
	$\text{KNbO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$		
	* $\text{K}_{1,4}\text{NbO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + 40\% \text{KNO}_3$		
	* $\text{K}_{1,6}\text{NbO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + 60\% \text{KNO}_3$		
NKN	$\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	$940^\circ\text{C}$ (4h)	$1000^\circ\text{C}$ (12h)
	$\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{NbO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$		Ajout de $\text{KNO}_3$ : $350^\circ\text{C}$ (6h) + $500^\circ\text{C}$ (6h)
	$\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3 + 60\% \text{KNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + 60\% \text{KNO}_3$		

**Tableau II.2.** Conditions d'élaboration et composition des cibles utilisées. \* : cibles préparées avant ce travail.

## I.6. Conditions de dépôts

Au laboratoire, les conditions de dépôts du matériau  $\text{KNbO}_3$  ont été optimisées par Anthony Rousseau au cours de sa thèse (2005). De base, nous avons décidé de reprendre ces mêmes conditions, en faisant varier la composition des cibles, décrite précédemment, la température de dépôt et la distance cible-substrat (**tableau II.3**). Dès la fin du dépôt, la pression en oxygène est augmentée rapidement à une valeur de 200 Torr dans le but d'assurer une bonne oxygénation et de limiter ainsi les lacunes d'oxygène dans le film mince.

<b>Longueur d'onde du laser excimère KrF</b>	248 nm
<b>Energie</b>	210 mJ
<b>Fréquence</b>	2 Hz
<b>Température du substrat</b>	Entre 600 et 750°C
<b>Distance cible-substrat</b>	55, 60 et 70 mm
<b>Atmosphère de dépôt</b>	$P(\text{O}_2) = 0,3$ mbar
<b>Atmosphère de refroidissement</b>	$P(\text{O}_2) = 200$ Torr
<b>Composition des cibles</b>	$\text{K}_x\text{NbO}_3$ ( $x = 0,45; 0,62; 0,7; 0,8; 1; 1,4; 1,6$ ) $\text{Na}_y\text{K}_y\text{NbO}_3$ ( $y = 0,5$ et $0,35$ )

*Tableau II.3. Conditions de dépôt par PLD*

Dans ce manuscrit, pour plus de simplicité, les cibles seront appelées  $\text{K}_{0,45}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,62}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,7}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}_{1,4}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{1,6}\text{NbO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  et  $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{NbO}_3$ .

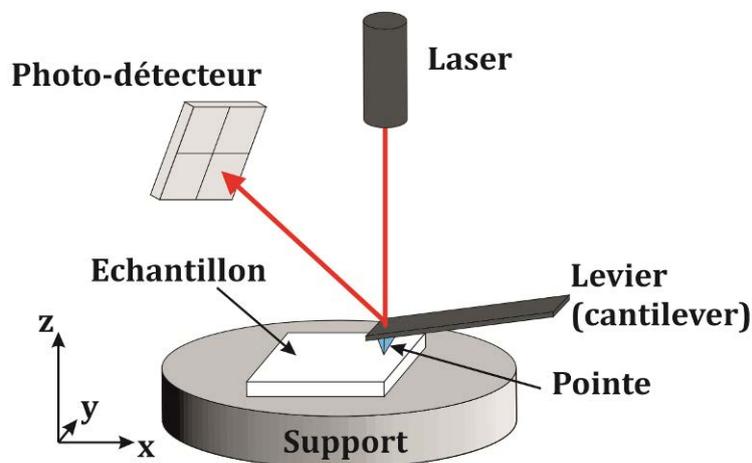
## II. Caractérisations morphologiques et structurales

### II.1. Microscopie à force atomique

Les analyses par microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy) ont été réalisées au Laboratoire avec un microscope AFM NT-MDT Ntegra, avec l'aide de Sophie Ollivier (Assistante Ingénieur dans l'équipe). Elles ont pour but l'obtention de la topographie des échantillons observés, à partir de la mesure des forces d'interaction entre la surface de l'échantillon et une pointe. Un schéma simplifié d'un microscope AFM est donné sur la **figure II.9**. Il se compose d'un support pour

l'échantillon, d'une pointe de matériau dur (silicium, diamant, ...) de faible dimension montée sur un levier (aussi appelé cantilever en anglais), d'un laser et d'un photo-détecteur. La pointe va balayer la surface de l'échantillon et l'enregistrement du déplacement vertical du levier (en suivant la déflexion du laser sur le photo-détecteur) va permettre de reproduire la topographie de cette surface.

Dans notre cas, nous avons utilisé le mode contact intermittent, basé sur l'oscillation du levier à une fréquence donnée (quelques centaines de kHz) et amplitude fixe. Lors du balayage de la surface, l'amplitude de l'oscillation va changer en fonction de la topographie et sera maintenue constante par un déplacement vertical du levier.



**Figure II.9.** Représentation schématique simplifiée du fonctionnement d'un microscope AFM.

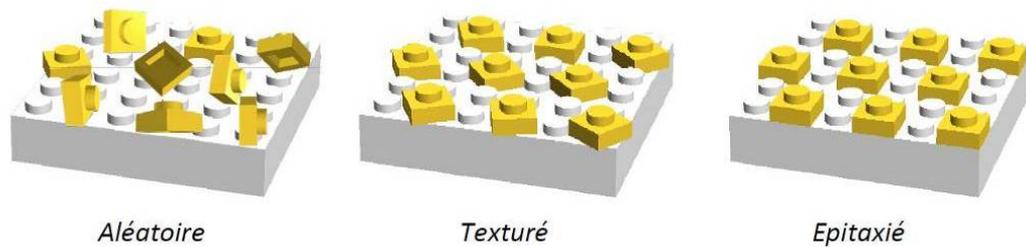
Cette méthode permet d'obtenir des images d'une résolution de l'ordre de l'angström pour la verticale alors que la résolution latérale dépend de la taille de la pointe. Dans notre cas, elle est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Par ces mesures, il est possible d'accéder à différentes informations telles que la taille de grain ou la rugosité (rugosité quadratique moyenne :  $R_{rms}$  (Root-Mean-Square roughness)).

## II.2. Diffraction des rayons X

### II.2.a. *Mode de croissance des couches minces*

Les couches minces cristallisées obtenues par ablation laser peuvent présenter différents modes de croissance en fonction de l'orientation des grains sur le substrat,

comme représentés sur la **figure II.10**. On peut distinguer 3 modes de croissance que nous définirons comme : aléatoire, texturée et épitaxiale.



**Figure II.10.** Représentation schématique des différents modes de croissance des couches minces (image Q. Simon).

Dans le cas d'une croissance aléatoire, les grains ne présentent aucune orientation préférentielle et la couche est dite polycristalline. Ce mode apparaît essentiellement sur des substrats polycristallins et le diagramme de diffraction par les rayons X associé est similaire à celui d'une poudre. Dans le cas d'une croissance texturée, les grains sont disposés selon une orientation préférentielle suivant l'axe de croissance, perpendiculairement au substrat, mais ont un ordre dans le plan limité ou inexistant. Enfin, dans le cas d'une croissance épitaxiale, tous les cristallites ont une orientation suivant l'axe de croissance, mais également un ordre dans le plan, leurs axes cristallographique orientés entre eux et par rapport au substrat, dans les trois directions de l'espace. Ce dernier mode de croissance est intimement lié à la structure cristalline du substrat et on peut définir ce qu'on appelle un désaccord de maille ou "mismatch" ( $\Delta a$ ) entre le substrat ( $a_s$ ) et la couche ( $a_c$ ) :

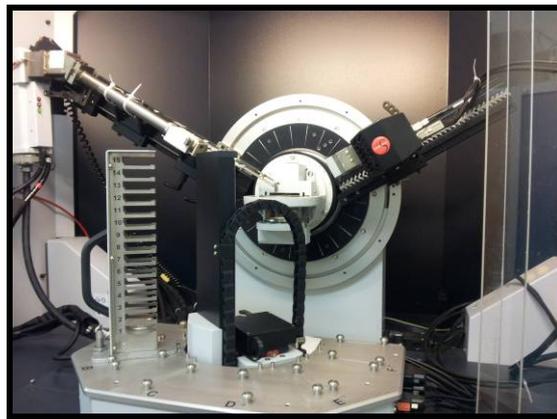
$$\Delta a = \frac{a_c - a_s}{a_s}$$

Pour avoir la meilleure croissance épitaxiale sur un substrat, il faut que ce désaccord de maille soit le plus petit possible. La valeur de  $\Delta a$  peut être négative ou positive, et renseigne sur les contraintes mécaniques que le substrat peut exercer sur le film : compressives si  $a_c > a_s$  et extensives si  $a_c < a_s$ .

Les informations sur la croissance d'un film mince sur un substrat sont accessibles par l'utilisation de diffractomètres des rayons X dans différentes géométries.

## II.2.b. Diffraction des rayons X : "poudre"

Un diffractomètre dit "de poudre" est utilisé pour l'étude de poudres mais également pour la caractérisation de couches minces polycristallines ou orientées. Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation structurale des couches minces est un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  Bruker D8 Advance utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur LynxEye à localisation linéaire comportant 192 détecteurs rectilignes et d'un monochromateur (**figure II.11**). Le diagramme de diffraction X obtenu permet alors d'identifier la phase ou les phases présentes sur le substrat, et d'estimer si ces dernières ont une croissance aléatoire ou s'il y a une ou plusieurs orientations préférentielles de la couche en fonction des pics en présence.



**Figure II.11.** Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance.

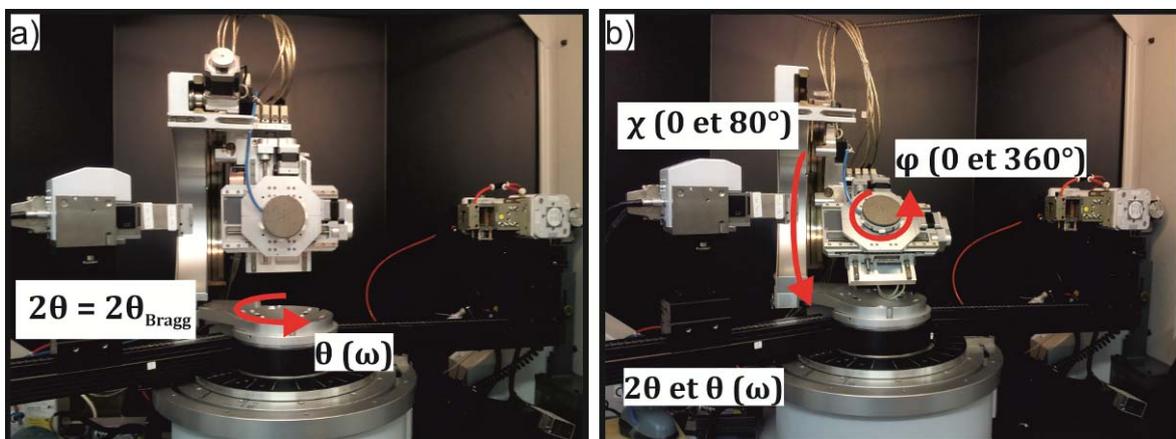
Lors de la mesure en mode  $\theta/2\theta$ , l'échantillon est simultanément déplacé d'un angle  $2\theta$  et d'un angle  $\omega = 2\theta/2$  dans le but de faire diffracter les plans situés parallèlement à la surface de l'échantillon, et donc, dans le cas de couches orientées perpendiculairement à la direction de croissance. La géométrie du diffractomètre permet de satisfaire la relation de Descartes et la loi de Bragg, nécessaires à l'observation d'une diffraction, dès lors que la couche est positionnée précisément en termes de planéité et de hauteur. Il faut donc que l'angle d'incidence soit égal à l'angle diffracté (relation de Descartes), que les faisceaux incident et diffracté, et la normale au substrat se retrouvent dans le même plan, et que la relation de Bragg soit vérifiée :

$$2d\sin\theta = \lambda$$

avec  $d$  la distance interréticulaire de la famille de plans considérée,  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X et  $\lambda$  la longueur d'onde de la source de rayons X.

### II.2.c. Diffraction des rayons X : "4 cercles de texture"

Lorsque la couche présente une orientation préférentielle, la recherche de texture ou d'épitaxie se fait à l'aide d'un diffractomètre dit "4-cercles de texture". Au laboratoire, nous disposons d'un diffractomètre Bruker D8 Discover (**figure II.12**). Ce diffractomètre est dédié à l'étude des couches minces. Il utilise la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre. Un monochromateur peut être ponctuellement fixé sur le banc, mais son utilisation est limitée en raison du faible rapport signal sur bruit observé pour certaines couches minces. Il est possible de faire varier indépendamment  $\theta(\omega)$ ,  $2\theta$ ,  $\varphi$  et  $\psi$  pour aller sonder des plans du film qui ne sont pas en conditions de diffraction en configuration  $\theta/2\theta$  standard. En plus du mode  $\theta/2\theta$ , deux modes spécifiques sont utilisés en routine :  $\omega$ -scan et  $\varphi$ -scan. S'ajoutent les figures de pôles et cartographies du réseau réciproque pour des études plus approfondies de couches minces épitaxiées, comme nous le verrons.

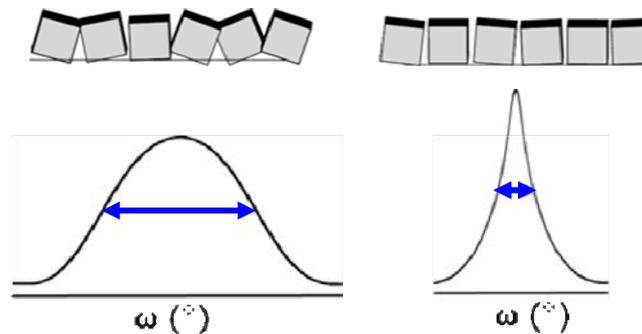


**Figure II.12.** Les modes a)  $\omega$ -scan et b)  $\varphi$ -scan du diffractomètre Bruker D8 Discover.

#### i. Mode "Rocking Curve"

Pour cette mesure, le détecteur est placé à la valeur de  $2\theta$  correspondant à la famille de plans qui est étudiée (**figure II.12a**). La méthode consiste à balayer la valeur de  $\omega$  de part et d'autre de l'axe de croissance pour mesurer la dispersion angulaire. Plus les grains de la couche mince seront ordonnés, plus la largeur à mi-hauteur de ce pic ( $\Delta\omega$  ou FWHM : Full Width at Half Maximum) représentée en bleu sur la **figure II.13** sera

faible. Cette valeur de  $\Delta\omega$  nous donne une valeur quantitative de la dispersion angulaire que l'on appelle également mosaïcité.



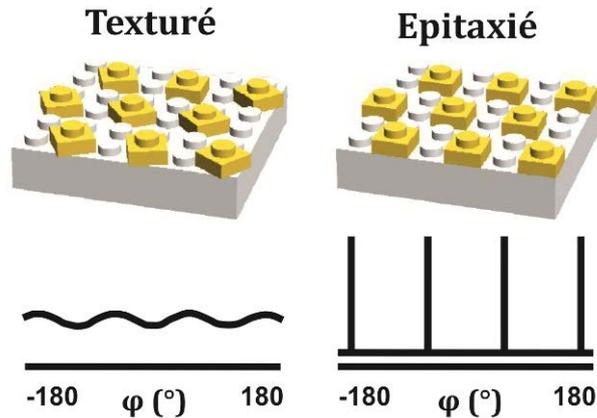
**Figure II.13.** Représentation schématique de la mosaïcité et de sa caractérisation par la mesure de la variation de  $\omega$  autour de l'axe de croissance.

Les deux modes précédents ( $\theta/2\theta$  et  $\omega$ -scan) ne permettent cependant pas de faire la différence entre une croissance texturée et épitaxiée que peut présenter la couche mince par rapport au substrat.

#### ii. Mode " $\varphi$ -scan"

Ce mode permet de différencier une couche texturée d'une couche épitaxiée en étudiant l'ordre cristallographique dans le plan du matériau. Le principe consiste à amener un plan de diffraction (hkl), oblique par rapport au plan de croissance de la couche, en position de diffraction (**figure II.12b**).

Dans un premier temps l'échantillon est basculé d'un angle  $\chi$  autour d'un axe défini par l'intersection entre le plan de diffraction oblique et le plan de la surface de l'échantillon. Ce mouvement permet d'amener ce plan oblique (hkl) dans le plan de diffraction. La rotation  $\varphi$  est ensuite effectuée autour de la normale à la surface de l'échantillon. Le balayage angulaire en  $\varphi$ , à  $\chi$ ,  $\theta$  et  $2\theta$  constants, permet de déterminer les positions de diffraction de la famille de plans réticulaires. L'existence de pics de diffraction à des azimuts précis est la signature d'une croissance épitaxiale tandis que la présence d'un fond continu de niveau constant est la caractéristique d'une texture (**figure II.14**).

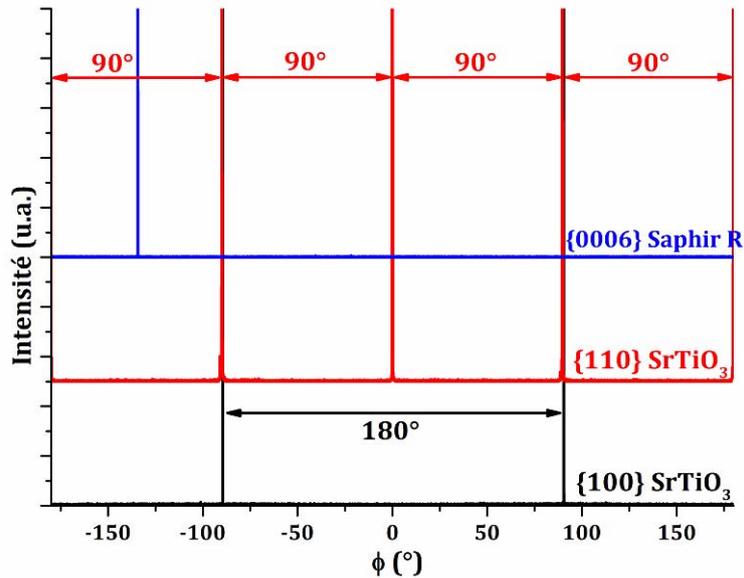


**Figure II.14.** Représentation schématique des  $\varphi$ -scans pour des films texturé et épitaxié.

Si on prend l'exemple d'un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  orienté (100) de symétrie cubique, il faut choisir une famille de plans formant un angle spécifique avec la famille des plans (100), et dont l'intensité est assez forte pour pouvoir observer une diffraction. Dans le cas de (100)  $\text{SrTiO}_3$ , nous choisirons la famille des plans (110) formant un angle de  $45^\circ$  avec celle des plans (100). Pour cette mesure, l'échantillon est basculé d'un angle  $\chi = 45^\circ$ , puis mis en rotation comme décrit précédemment. Pour le substrat (100)  $\text{SrTiO}_3$ , le phi-scan donnera 4 pics séparés de  $90^\circ$ , généralement situés à  $0^\circ, \pm 90^\circ$  et  $180^\circ$  dans le cas de nos échantillons coupés et positionnés classiquement selon un axe  $\langle 100 \rangle$ . Préalablement à la mesure sur couche, un alignement du substrat est systématiquement réalisé.

Selon sa structure et son orientation cristalline, un substrat présente des  $\varphi$ -scans caractéristiques. Pour chacun des substrats utilisés au cours de ce travail il est donné un exemple de phi-scan dans la **figure IV.15**.

Nous pouvons observer 2 pics séparés de  $180^\circ$  pour le  $\varphi$ -scan du substrat (110)  $\text{SrTiO}_3$ . (100)  $\text{SrTiO}_3$  présente 4 pics séparés de  $90^\circ$  et le saphir R seulement un seul pic. La position des pics varie selon la position initiale en  $\varphi$  (azimuts) de l'échantillon, il est donc nécessaire de choisir un référentiel pour comparer les résultats expérimentaux. Par exemple, nous choisissons couramment de positionner l'échantillon de telle façon qu'il soit aligné dans le référentiel du diffractomètre (côtés du substrat verticaux et horizontaux). Pour le substrat de saphir R, l'unique pic de diffraction obtenu (pour une inclinaison  $\chi = 58^\circ$ ) peut ainsi être situé à 8 valeurs de  $\varphi$  différentes selon la position initiale de l'échantillon :  $-180^\circ (= 180^\circ), -135^\circ, -90^\circ, -45^\circ, 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ .



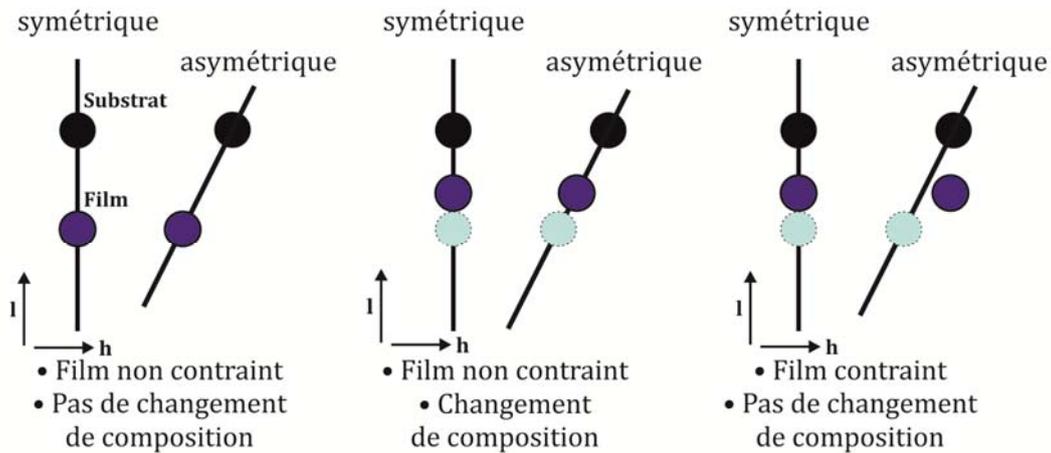
**Figure IV.15.**  $\phi$ -scan autour des réflexions  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{0006\}$  des substrats  $(110)$  et  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$  et  $(1-102)$  saphir R, respectivement.

Les rocking-curves de ces substrats donnent des valeurs de mosaïcité  $\Delta\omega$  très faibles de  $0,024^\circ$ ,  $0,048^\circ$  et  $0,017^\circ$  pour les substrats  $(110)$  et  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$  et saphir R respectivement. Nous avons fréquemment observé des rocking-curves asymétriques voire composées de plusieurs pics pour le substrat  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ , ainsi que des pics périphériques sur les  $\phi$ -scans. Des substrats neufs ont été testés et ont parfois montré des pics périphériques similaires, indiquant une qualité moyenne des substrats (défauts de fabrication).

#### II.2.d. Cartographies du réseau réciproque

Dans le cas d'un film mince épitaxié, il est possible de réaliser des cartographies de l'espace réciproque en 2-dimensions afin d'obtenir des informations sur la qualité de l'épitaxie de la couche mince sur le substrat. Cette méthode combine les modes  $2\theta/\omega$ -scan et  $\omega$ -scan. Cela consiste à se placer à différentes valeurs  $\omega_{\text{rel}}$  (relative à une valeur  $\omega$  donnée pour le substrat) et à réaliser un  $2\theta/\omega$ -scan pour chacune de ces valeurs. Pour cela, deux configurations sont possibles. La première consiste à faire diffracter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. On parle de cartographie symétrique. La seconde consiste à tourner l'échantillon d'un certain angle (ou tilt), de manière à faire diffracter des plans non accessibles dans la configuration précédente (plans non parallèles à la

surface du substrat); il s'agit d'une cartographie asymétrique. Les informations données par ces deux configurations permettent de déterminer si la couche mince est contrainte par le substrat ou de déterminer un changement dans la composition de l'échantillon (modification des paramètres de maille et donc du pic de diffraction) (**figure II.16**). Il peut également être détecté un changement de phase par le déplacement des taches de diffraction.



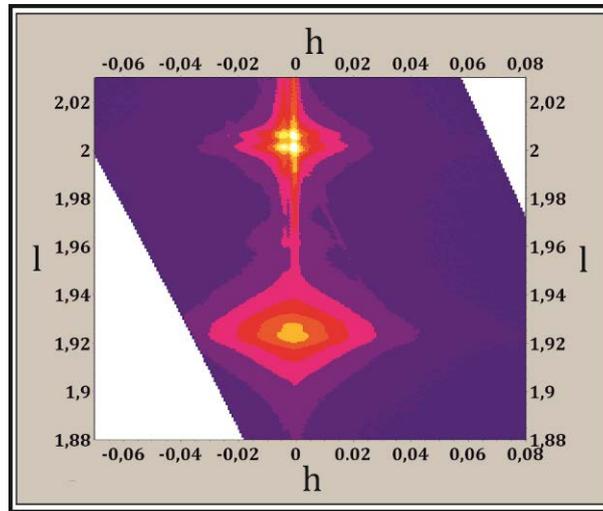
**Figure II.16.** Représentation des informations données par les cartographies symétrique et asymétrique de l'espace réciproque [176-177].

Ainsi, une cartographie symétrique seule ne permet pas de savoir s'il y a eu une modification de la composition du matériau ou si la couche mince est contrainte. Pour cela, la cartographie asymétrique permet de faire la différence entre les deux.

### i. Cartographie symétrique

Une cartographie symétrique est réalisée dans les mêmes conditions de diffraction que pour un scan  $2\theta/\omega$  classique. Elle permet d'observer la qualité de la croissance d'une couche mince sur un substrat. Pour un film de  $\text{KNbO}_3$  orienté/épitaxié sur un substrat (100)  $\text{SrTiO}_3$ , on réalise une cartographie (002) en balayant le réseau réciproque autour de la position (002) du substrat laquelle correspond aux positions  $2\theta = 46,472^\circ$  et  $\omega = 23,236^\circ$  (+ écart dû à l'alignement). On peut alors représenter la carte en fonction de  $2\theta$  et  $\omega$ , ou convertir les données pour représenter la carte en fonction des indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ . Un exemple de ce type de cartographie est donné en **figure II.17**. La position du pic du substrat est imposé à  $h = 0$  et  $l = 2$ , et sert de référence pour déterminer les valeurs de  $h$  et  $l$  du substrat (dans cet exemple,  $h_{\text{film}} = 0$  et  $l_{\text{film}} \sim 1,92$ ).

Ces valeurs, rapportées à la valeur du paramètre de maille  $c$  du substrat permettent de déterminer la valeur du paramètre de maille  $c$  du film.

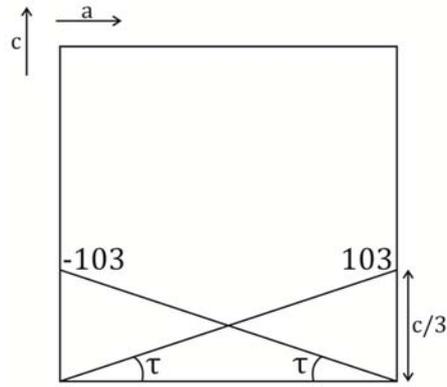


**Figure II.17.** Cartographie symétrique (002) d'une couche mince de  $\text{KNbO}_3$  sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ .

### ii. Cartographie asymétrique

Pour réaliser une cartographie asymétrique, il est nécessaire de tourner l'échantillon de manière à placer les plans que l'on souhaite faire diffracter, en position de diffraction. L'échantillon peut être tourné de deux manières, soit avec un angle  $+\tau$  soit un angle  $-\tau$ . Pour une structure cubique ou pseudo-cubique, nous cherchons généralement à faire diffracter les plans (103) ( $+\tau$ ) et  $(\bar{1}03)$  ( $-\tau$ ) ( $2\theta = 77,14^\circ$  et  $\theta_{103} = 38,57^\circ$  pour STO). Pendant la mesure, l'angle  $\omega$  nécessaire à la diffraction de ces plans sera différent de l'angle  $\theta_{103}$  et doit donc être déterminé.

Reprenons l'exemple d'une couche de  $(001)_{pc}$   $\text{KNbO}_3$  sur un substrat  $(001)$   $\text{SrTiO}_3$  (plan (001) équivalent au plan (100) car  $\text{SrTiO}_3$  est de symétrie cubique). Nous allons chercher à faire diffracter les plans (103) et  $(\bar{1}03)$  du substrat. L'angle  $\tau$  (**figure II.18**) correspond alors à l'angle formé par les plans (001) et (103) et vaut  $\tau_{\text{STO}} = 18,435^\circ$  (valeur calculée à partir du logiciel Carine).

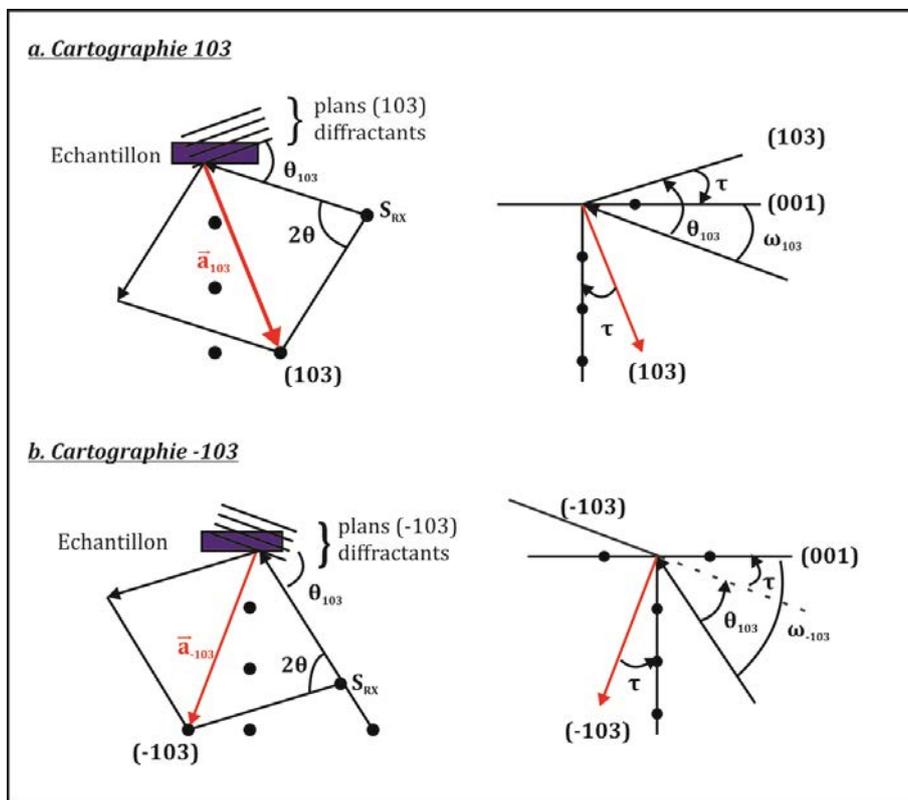


**Figure II.18.** Représentation des plans (103) et  $(\bar{1}03)$  dans une maille pseudo-cubique.

Pour une cartographie (103) (**figure II.19a**), on se place à  $\theta_{103}$ , puis pour mettre les plans (103) en position de diffraction, il faut tourner l'échantillon de  $-\tau$ . Pour une cartographie  $(\bar{1}03)$  (**figure II.19b**), on procède de la même manière sauf qu'il faut tourner l'échantillon de  $+\tau$  pour pouvoir faire diffracter les plans  $(\bar{1}03)$ . Ainsi, nous nous retrouvons avec les valeurs de  $\omega$  suivantes :

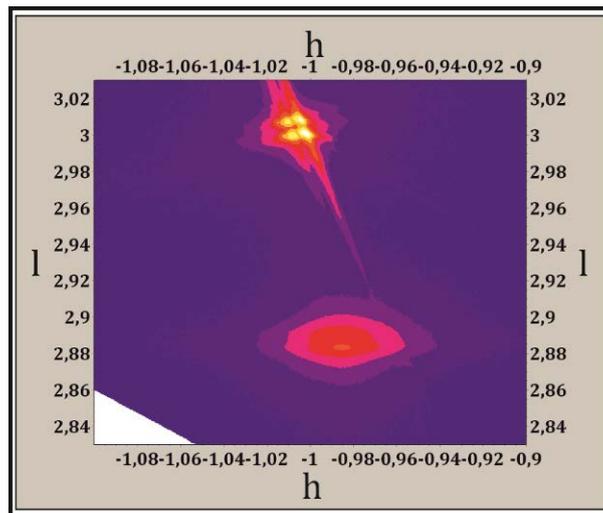
$$\omega_{103} = \theta_{103} - \tau = 20,135^\circ$$

$$\text{et } \omega_{-103} = \theta_{103} + \tau = 57,005^\circ$$



**Figure II.19.** Détermination de  $\omega$  pour des cartographies asymétriques (a) (103) et (b)  $(\bar{1}03)$ .

Dans le cas d'une croissance de  $\text{KNbO}_3$  pseudo-cubique orientée (001) sur un substrat (001)  $\text{SrTiO}_3$  (structures similaires), on observera une tache située à  $2\theta \approx 76^\circ$  correspondant au plan (103) (ou -103) de  $\text{KNbO}_3$  et une tache située à  $2\theta \approx 77^\circ$  pour le substrat (**figure II.20**). La carte (h0l) obtenue à partir des données montre la tâche du substrat située à  $h = 1$  (ou -1) et  $l = 3$  (position imposée et qui sert de référence). Les positions  $h$  et  $l$  du film sont utilisées pour déterminer la valeur  $c/a$  du film ;  $c$  étant connu par acquisition de la cartographie (002), on en déduit la valeur de  $a$ .



**Figure II.20.** Cartographie asymétrique (103) d'un film de  $\text{KNbO}_3$  sur un substrat (001)  $\text{SrTiO}_3$ .

## II.2.e. Détermination du rapport $c/a$ à partir des données asymétriques

### i. Calcul à partir de $\Delta\omega$

Dans un article de 1995, S. Kim a montré qu'il était possible de remonter au rapport  $c/a$ , et donc aux paramètres de maille, d'un composé de structure pérovskite  $\text{BaTiO}_3$  de façon très précise en exploitant les informations données par la diffraction des rayons X en mode asymétrique [178].

Cette méthode élégante consiste à se placer dans la maille pseudo-cubique de la structure pérovskite et à faire diffracter successivement des plans asymétriques équivalents et symétriques par rapport à la direction de croissance (par exemple (103) et  $(\bar{1}03)$  dans le cas d'une croissance hors-du-plan selon  $c$ , à enregistrer les deux rocking-curves correspondantes, et à mesurer les valeurs de leur maximum  $\omega_{\text{sym}}$  et

$\omega_{\text{asym}}$ , respectivement. Si nous reprenons l'exemple du paragraphe II.2.d.ii (**figure II.18**), il ressort la relation suivante pour les plans (103) et ( $\bar{1}$ 03) :

$$\tan \tau = \frac{c/3}{a}$$

D'après les relations établies précédemment ( $\omega_{\text{sym}} = \omega_{103} = \theta_{103} + \tau$  et  $\omega_{\text{asym}} = \omega_{-103} = \theta_{103} - \tau$ ), on peut en déduire que :

$$\omega_{-103} - \omega_{103} = 2\tau \Rightarrow \tau = \Delta\omega/2$$

$$\text{et donc que : } \tan \frac{\Delta\omega}{2} = \frac{c/3}{a} \Rightarrow \frac{c}{a} = 3 \tan \frac{\Delta\omega}{2}$$

On déduit ainsi la valeur de  $c/a$  pour le film; on procède de même pour le substrat afin de déterminer la précision de la mesure. Il est alors possible de remonter au paramètre de maille hors-du-plan  $a$  puisque  $c$  est connu par le scan  $2\theta/\omega$  symétrique, avec une précision de  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ , bien meilleure que la précision de la mesure obtenue directement à partir du scan  $2\theta/\omega$  asymétrique

#### ii. Calcul à partir de $2\theta/\omega$

Le paramètre de maille hors-du-plan peut également être déterminé en exploitant les valeurs de  $2\theta$  données par les scans  $2\theta/\omega$  asymétriques, dans notre exemple, les scans sont tracés pour les valeurs  $\omega_{-103}$  et  $\omega_{103}$ . On obtient ainsi une valeur de  $2\theta$  identique pour chaque scan, correspondant à une distance interréticulaire  $d_{103}$ . Comme précédemment, le paramètre  $c$  est connu grâce au scan  $2\theta/\omega$  symétrique et le paramètre hors-du-plan  $a$  est calculé à partir des formules des plans réticulaires ( $d_{hkl}$ ) établies en fonction de la structure du matériau.

### II.3. Autres méthodes de caractérisations

Toutes les méthodes de caractérisation citées ci-dessous ont été réalisées en collaboration et leur description est donnée en annexe :

- la morphologie des films déposés a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et leurs compositions ont été déterminées par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et de microAnalyses), de la fédération de plateformes ScanMAT de l'Université de Rennes 1,

- des analyses AFM/PFM (Piezoelectric Force Microscopy) ont été réalisées par le Pr. B. Gautier et P. Hamoumou de l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon) à l'INSA de Lyon afin d'observer le comportement piézoélectrique des couches minces,

- des analyses RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) ont été effectuées par le Dr. J. Perrière de l'INSP (Institut des Nanosciences de Paris) pour compléter les analyses de composition menées classiquement par EDS. Les analyses RBS ont été effectuées dans le service accélérateur de l'Université de Namur, dans le cadre de la convention "SAFIR@ALTAIS" entre l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6 et l'Université de Namur,

- des analyses Raman ont été réalisées par les Dr. A. Bartasyte du laboratoire FEMTO-ST de Besançon et Dr S. Margueron du Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes de Metz,

- des mesures optiques ont été réalisées par le Dr. A. Fouchet du laboratoire GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée) de l'Université de Versailles,

- et des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées par le Dr. V. Demange, co-encadrante de ce projet, sur la plateforme THEMIS de la fédération de plateformes ScanMAT de l'Université de Rennes 1.

### **III. Synthèse de poudre**

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des poudres des phases étudiées pour réaliser des analyses structurales, afin de les comparer à celles des couches minces. La méthode d'élaboration de ces poudres nous a été donnée par le Dr. A. da Silva Maia (chercheur de l'Université de Jao Pessos, Brésil, en séjour post-doctoral dans le laboratoire). Elle est basée sur la réaction d'un mélange stœchiométrique d'oxyde niobium  $Nb_2O_5$  et de carbonate de potassium  $K_2CO_3$ , avec un ajout de 20 % at. de K.

Préalablement à la synthèse, le carbonate est placé 24 h à l'étuve à environ 90°C, afin d'enlever toute trace d'eau. Ensuite le mélange  $Nb_2O_5$  et  $K_2CO_3$  est broyé à sec, puis dans l'eau et placé à l'étuve quelques minutes pour y être séché, puis rebroyé dans l'eau, ceci étant répété 4 ou 5 fois. La poudre sèche issue du broyage est déposée dans une barquette en alumine, et placée dans un four Nahertherm à 1100°C pendant 10 h. La

descente en température est très lente, allant de 1100°C à 700°C en 17 h dans un premier temps, puis de 700°C à l'ambiante dans un second temps. La poudre est ensuite nettoyée à l'eau distillée puis centrifugée, et ce, 3 fois. Elle est finalement placée à l'étuve à 90°C environ pour sécher, puis analysée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

## Conclusions

Dans ce second chapitre, nous avons présenté la méthode de dépôt par ablation laser pulsé (PLD), utilisée au cours de ce travail pour l'élaboration de couches minces dans les systèmes KN et NKN. La préparation des substrats a été détaillée pour les substrats (100) STO et saphir R. Nous avons ensuite décrit les différentes techniques de caractérisation des propriétés microstructurales (AFM, MEB), structurales (DRX, MET), chimiques (EDS, RBS, Raman) et électriques (AFM/PFM) des films (dans ce chapitre complété par l'annexe pour les méthodes mises en œuvre dans le cadre de collaborations).

Les chapitres suivants seront principalement consacrés aux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Tout d'abord, le chapitre III sera dédié à l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur des couches minces du système KN, dans une approche d'exploration du diagramme de phases en couches minces.

## **Chapitre III**

# **Couches minces dans le système K-Nb-O - Influence des conditions de dépôt**



Ce chapitre concerne principalement l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance de couches minces dans le système K-Nb-O (dit système "KN") et se divise en quatre parties. La première est dédiée à l'influence de la composition des cibles PLD sur les dépôts sur deux substrats différents, le (100) SrTiO<sub>3</sub> (noté STO) et le saphir R. La deuxième partie est consacrée à l'influence de la température de dépôt sur la formation de certains composés du système K-Nb-O. Dans la troisième partie nous aborderons l'étude de l'influence des autres paramètres de dépôt sur la croissance des phases du système. Dans la dernière partie, nous nous intéresserons à l'optimisation des conditions de synthèse des composés TTB, KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. L'identification des différents composés et la compréhension des résultats obtenus n'ont été possibles qu'après une étude détaillée par microscopie électronique en transmission, présentée dans le chapitre IV.

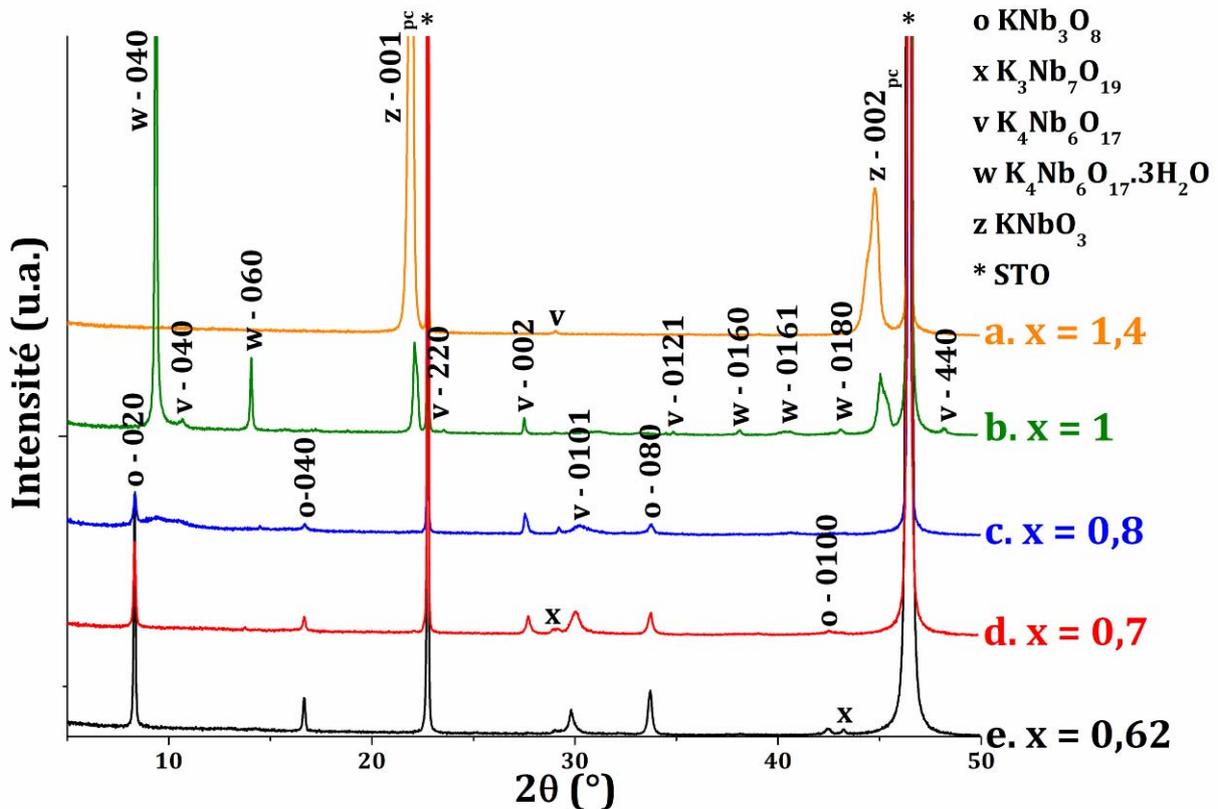
## I. Influence de la composition des cibles PLD

Comme il a été décrit dans le premier chapitre de ce travail, le système K-Nb-O est composé de différentes phases en fonction du taux de potassium présent dans la structure [9,81]. Nous avons étudié la possibilité d'obtenir ces mêmes phases sous forme de couches minces. Pour cela, nous avons déposé des films minces à partir de cibles de différentes compositions K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (avec x = 0,45; 0,62; 0,7; 0,8; 1; 1,4), sur des substrats (100) SrTiO<sub>3</sub>, saphir R et alumine. Par mesure de simplification, nous notons la composition de la cible K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> bien que dans certains cas il ne s'agisse pas de la composition d'une phase définie et que la cible soit alors multiphasée. Au cours de ces dépôts, la température (~ 600°C), la distance cible-substrat (70 mm), l'énergie (210 mJ), la fréquence (2 Hz) et la pression d'oxygène (0,3 mbar) dans l'enceinte ont été maintenues constantes.

### I.1. Influence sur les phases formées

Dans ce paragraphe, nous présenterons essentiellement les résultats obtenus sur (100) SrTiO<sub>3</sub>. Les diagrammes de diffraction des rayons (DRX) des couches minces de KN pour différentes compositions de cibles K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (**figure III.1**), montrent une croissance successive des phases KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>3</sub>Nb<sub>7</sub>O<sub>19</sub>, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (ainsi que sa forme tri-

hydratée  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ ), et  $KNbO_3$  à mesure que le rapport  $K/Nb$  ( $x$ ) augmente dans la cible. Tous ces composés, excepté  $K_3Nb_7O_{19}$ , ont une croissance orientée sur le substrat.

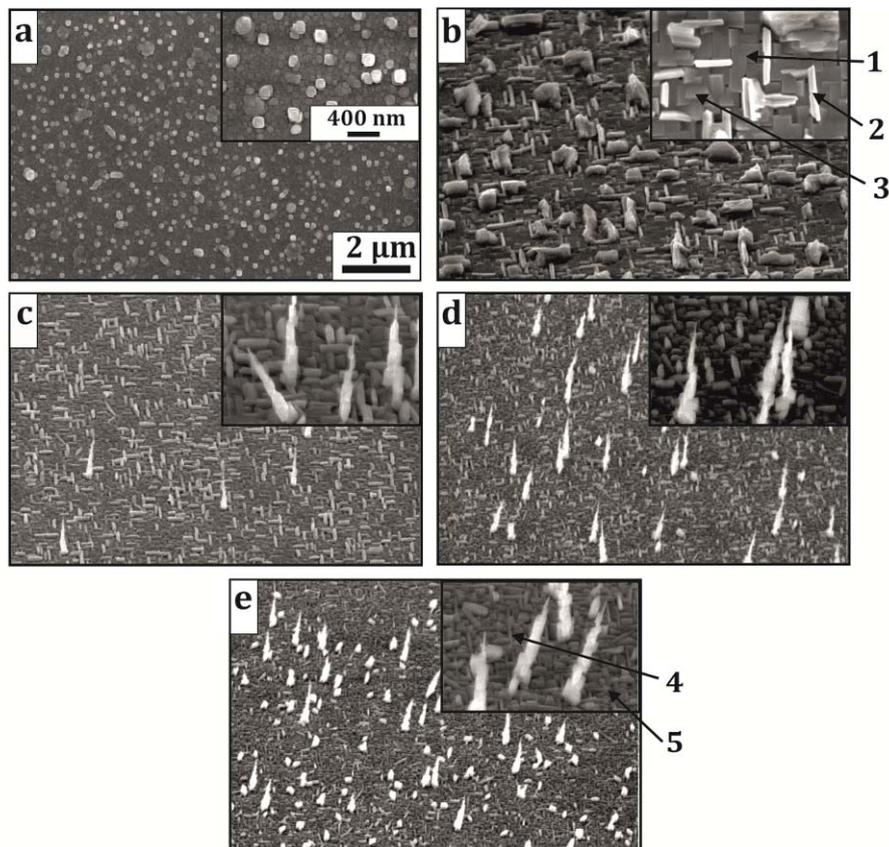


**Figure III.1.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces KN sur (100)  $SrTiO_3$  pour différentes cibles  $K_xNbO_3$  : (a)  $x = 1,4$ ; (b)  $x = 1$ ; (c)  $x = 0,8$ ; (d)  $x = 0,7$  et (e)  $x = 0,62$ .

Le composé  $KNbO_3$  croît avec une orientation (001) dans sa description pseudo-cubique (pc).  $K_4Nb_6O_{17}$  a une croissance majoritairement orientée (010) pour  $x$  compris entre 0,8 et 1, mais nous pouvons également observer les orientations (002) et (0 10 1) pour les teneurs en potassium dans les cibles inférieures à 1,4. Cela est dû au fait que la structure du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  existe sur une large gamme de teneur en potassium, et qu'il est donc possible de la synthétiser à partir de cibles moins riches en K. Nous pouvons constater que la formation de cette orientation (0 10 1) est favorisée avec la diminution de la teneur en potassium dans les films. La forme tri-hydratée  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , orientée (010) est également présente car l'exposition à l'humidité ambiante pendant quelques heures suffit à sa formation [90]. Pour le dépôt élaboré à partir de la cible  $K_{1,4}NbO_3$ , nous pouvons observer la présence des pics {220} de ce composé  $K_4Nb_6O_{17}$ . Enfin, la phase  $KNb_3O_8$  se forme avec une orientation (010) pour  $x$  égal et inférieur à 0,8. La croissance orientée de ces composés fera l'objet d'une étude

détaillée dans le chapitre IV. La phase  $K_3Nb_7O_{19}$  apparaît dans les films obtenus à partir des deux cibles les moins riches en potassium.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) de ces couches minces montrent plusieurs types de cristaux (**figure III.2**). En associant ce type d'images (notamment celles de la surface d'échantillons constitués de phase pure (Cf. *Chapitre IV*) aux diagrammes de DRX, ainsi qu'à des études de microscopie électronique en transmission (détaillées dans le chapitre suivant), il a été possible d'associer la morphologie des cristaux à leur structure et à leur orientation.



**Figure III.2.** Micrographies MEB des couches minces KN sur (100)  $SrTiO_3$  pour différentes cibles  $K_xNbO_3$  : (a)  $x = 1,4$ ; (b)  $x = 1$ ; (c)  $x = 0,8$ ; (d)  $x = 0,7$  et (e)  $x = 0,62$ . Les légendes 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent aux composés (010)  $K_4Nb_6O_{17}$ , (001)  $K_4Nb_6O_{17}$ , (0 10 1)  $K_4Nb_6O_{17}$ , (010)  $KNb_3O_8$  et  $K_3Nb_7O_{19}$ , respectivement.

Les cristaux cubiques (2a) sont caractéristiques de la phase pseudo-cubique  $KNbO_3$ . La morphologie de l'orientation (010) de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  est reconnaissable sur l'image 2b et correspond aux plaquettes rectangulaires allongées (1) dans le plan du substrat. Les cristaux fins et allongés (2) perpendiculairement les uns par rapport aux autres dans le plan du substrat (en clair sur les images 2b, 2c et 2d) correspondent à

l'orientation (001) de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$ . Sur cette même image, nous pouvons également voir des cristaux dont la forme rappelle des "toits d'usine" (3), et qui correspondent à l'orientation (0 10 1) de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$ . Pour une composition de cible  $K_{1,4}NbO_3$ , les amas de lamelles (formant des îlots 3D) observés sur les images MEB pourraient correspondre à l'orientation (220), ce qui reste à confirmer.

Les cristaux très fins et allongés (4) disposés perpendiculairement les uns par rapport aux autres (2c, 2d et 2e) correspondent à la phase orthorhombique  $KNb_3O_8$  et les petits cristaux (5) des images 2d et 2e peuvent correspondre à la phase triclinique  $K_3Nb_7O_{19}$  car ces derniers tendant à disparaître en même temps que les pics de diffraction de ce composé disparaissent sur le diagramme de DRX.

Nous observons également des cristaux qui se regroupent pour former ce qu'on appellera des "sapins", identifiés par MET, correspondant à la phase  $K_4Nb_6O_{17}$ , dont l'axe de croissance est [100]. En général, ces sapins ne sont pas assez nombreux pour que l'on puisse voir apparaître le pic de diffraction correspondant sur les diagrammes de DRX.

Des analyses EDS réalisées sur les films déposés simultanément sur des substrats d'alumine, destinés à être carbonés pour les analyses, ont permis de nous donner une idée de la teneur en potassium et niobium dans les couches minces. Les résultats sont donnés dans le **tableau III.1**, en fonction de la teneur nominale x en potassium dans la cible. D'un point de vue général, nous pouvons voir que la teneur en potassium augmente dans les films minces à mesure que le rapport K/Nb augmente dans la cible, mais les valeurs sont plus faibles en raison de la volatilité du potassium, comme cela est couramment observé [5,132].

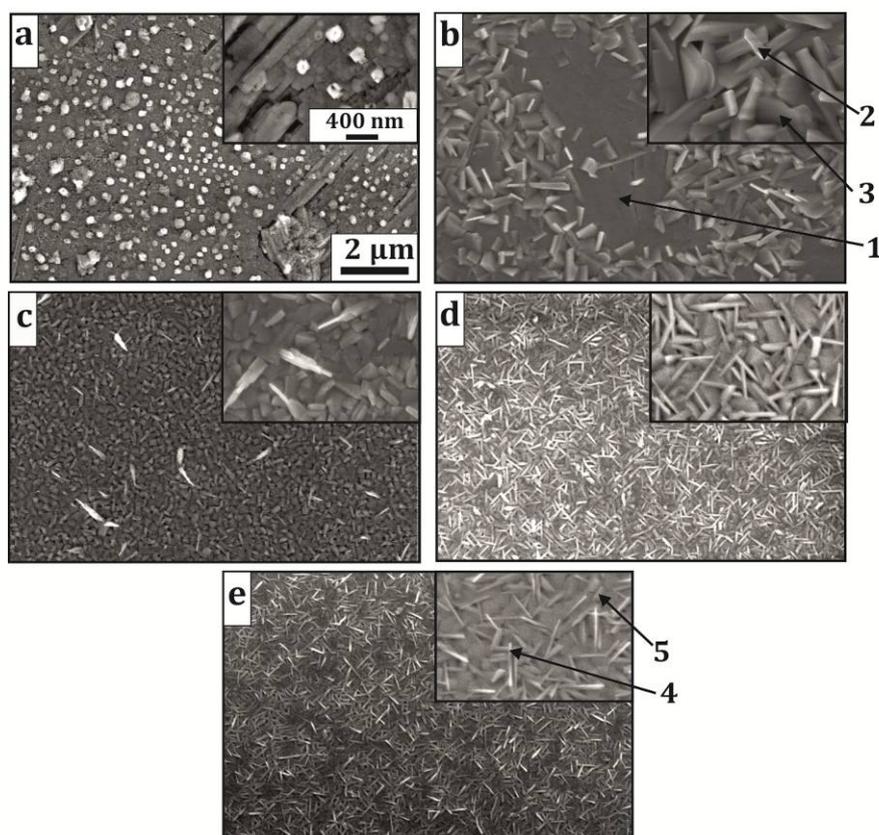
<b>x (cibles)</b>	0,62	0,7	0,8	1	1,4
<b>Ratio K/Nb (films)</b>	0,57	0,69	0,56	0,77	1,05

*Tableau III.1. Analyses EDS réalisées sur des films minces déposés sur alumine à 600°C.*

Il est cependant difficile de lier directement les analyses EDS avec la formation de certaines phases de ce système KN. En effet, certains composés peuvent exister alors qu'ils sont sous-stœchiométriques en potassium ( $K_4Nb_6O_{17}$  ou  $KNbO_3$  par exemple).

## I.2. Influence du substrat

Les mêmes dépôts ont été réalisés simultanément sur des substrats de saphir R (substrats collés sur le même support que  $\text{SrTiO}_3$ ). Il n'a pas été observé de différence significative concernant les phases formées au cours des dépôts et leur orientation par DRX. Cependant, les observations par microscopie électronique à balayage ont montré des morphologies différentes pour ces couches minces (**figure III.3**).



**Figure III.3.** Micrographies MEB des couches minces de KN sur saphir R pour différentes cibles  $K_x\text{NbO}_3$  : (a)  $x = 1,4$ ; (b)  $x = 1$ ; (c)  $x = 0,8$ ; (d)  $x = 0,7$  et (e)  $x = 0,62$ . Les légendes 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent à  $(010) K_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $(001) K_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $(0\ 10\ 1) K_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $(010) \text{KNb}_3\text{O}_8$  et  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ , respectivement.

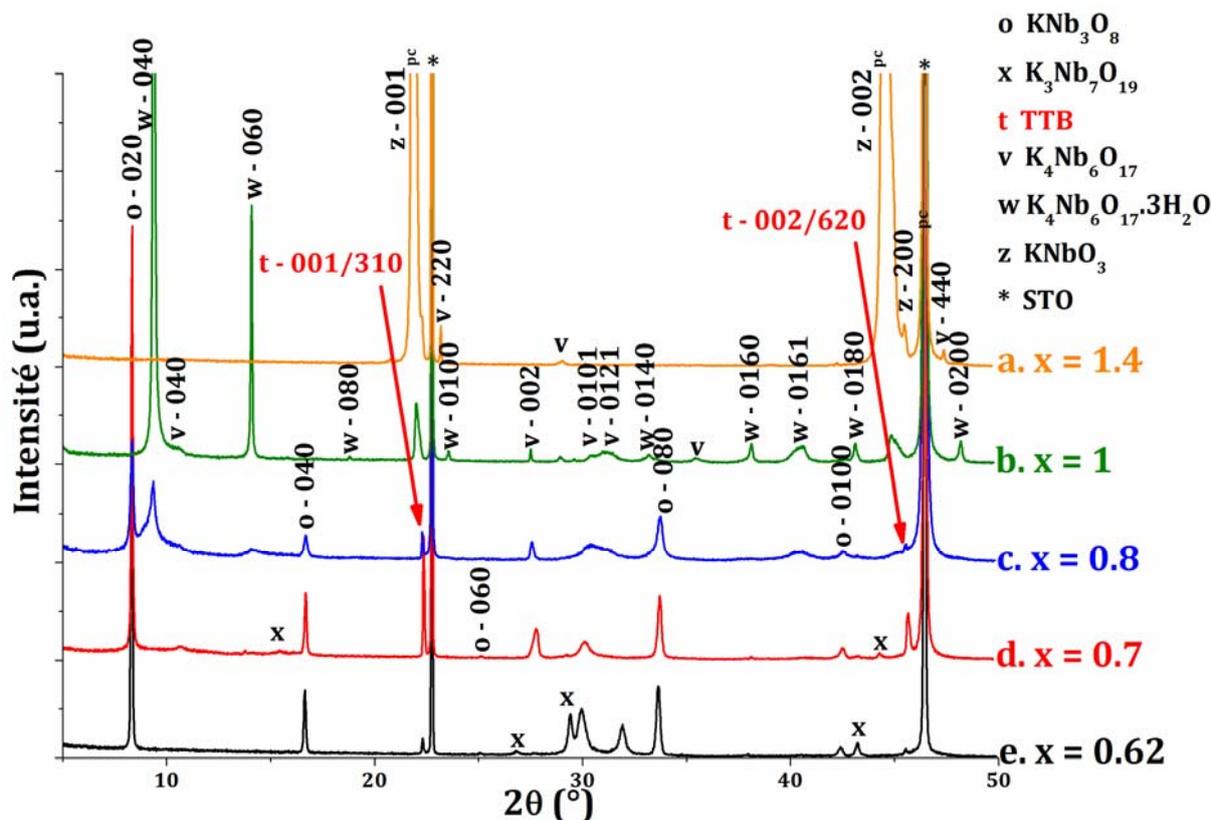
En raison de l'orientation du substrat, nous pouvons voir sur les micrographies que les cristaux sont tournés dans le plan de  $45^\circ$ , par rapport à  $(100) \text{SrTiO}_3$ . Sur la **figure III.3a**, le composé  $\text{KNbO}_3$  est toujours reconnaissable par ses cristaux de forme cubique. Il est cependant beaucoup plus difficile d'identifier les cristaux du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  (3b, 3c et 3d), alors que la phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  à la forme de grands et fins parallélépipèdes (3d et 3e).

## II. Influence de la température de dépôt

Des dépôts à température plus élevée, environ 660°C, ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, et avec une distance cible-substrat de 60 mm.

Nous présenterons également dans cette partie uniquement les résultats obtenus sur (100) SrTiO<sub>3</sub>, puisque les mêmes observations ont été faites sur saphir R. Pour cette série de dépôts, nous avons observé la croissance successive des phases KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>3</sub>Nb<sub>7</sub>O<sub>19</sub>, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (ainsi que K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O) et KNbO<sub>3</sub> (**figure III.4**). Cependant, les diagrammes de DRX de ces couches minces montrent la formation d'une phase supplémentaire de structure bronze de tungstène quadratique (ou TTB). Cette phase apparaît pour une composition nominale des cibles (K/Nb) inférieure à 1 et croît avec une orientation (001) ou {310} (pics de diffraction proches  $2\theta_{001} = 22,25^\circ$  et  $2\theta_{310} = 22,33^\circ$ ) ou situés à la même position en  $2\theta$ , selon la composition de la phase).

Sur les micrographies MEB (**figure III.5**) nous retrouvons des cristaux de même morphologie que ceux présents sur les films minces déposés à 600°C. Nous observons également les amas de lamelles pour les dépôts réalisés à partir de la cible K<sub>1,4</sub>NbO<sub>3</sub>, associés à la présence des pics {220} de la phase K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> sur les diagrammes de DRX. A ceux-ci s'ajoutent des cristaux verticaux de forme parallélépipédique (images 5c, 5d et 5e), correspondant à la phase TTB avec l'orientation (001). Il est possible que des cristaux orientés selon {310} soient également présents; ces derniers ont également une morphologie de bâtonnets parallélépipédiques mais allongés dans le plan, la direction c étant alors dans le plan [45]. Ainsi la morphologie des cristaux de TTB orientés {310} ressemble fortement aux cristaux de KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, et il est alors difficile de les identifier.



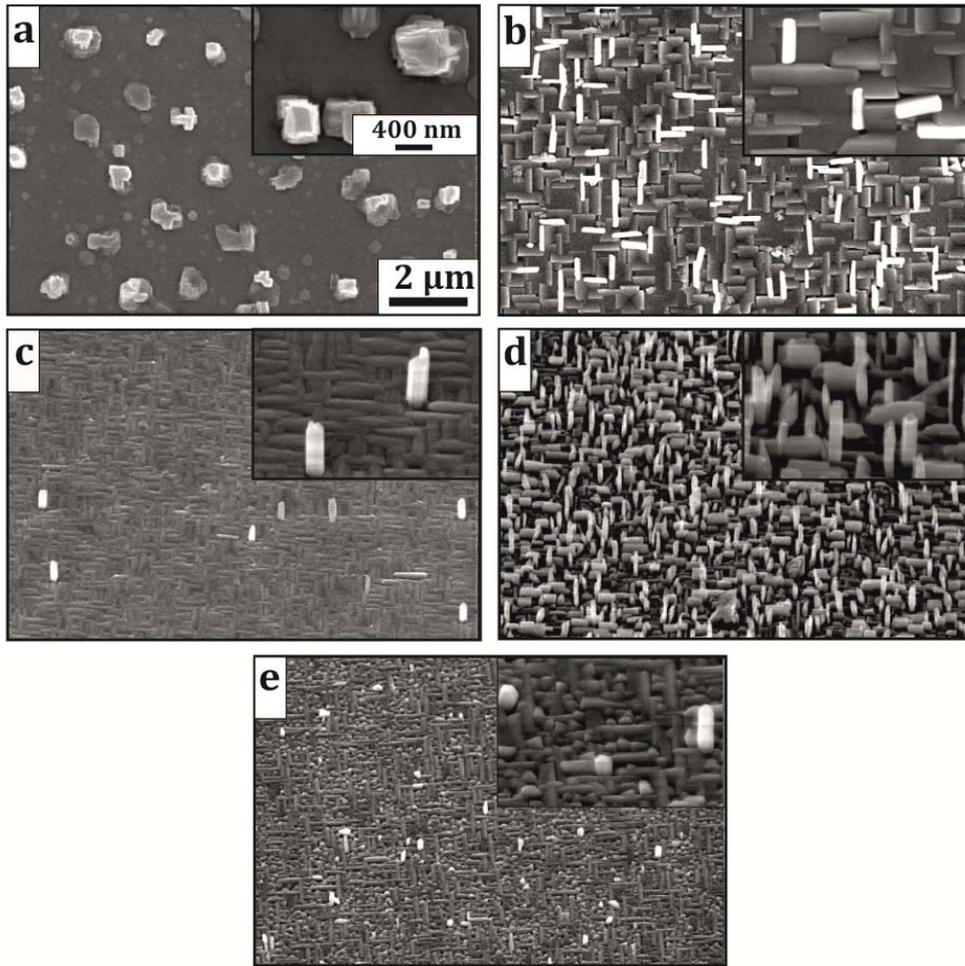
**Figure III.4.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  pour différentes cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  : (a)  $x = 1,4$ ; (b)  $x = 1$ ; (c)  $x = 0,8$ ; (d)  $x = 0,7$  et (e)  $x = 0,62$ , élaborés à  $\sim 660^\circ\text{C}$ .

Comme précédemment, des analyses EDS ont été réalisées sur des couches déposées sur des substrats d'alumine simultanément avec celles sur  $\text{SrTiO}_3$  et saphir R, et montrent une évolution croissante du rapport K/Nb dans les films avec la composition  $x$  (**tableau III. 2**). Nous pouvons également observer que la teneur en potassium est généralement plus faible dans les films déposés à  $660^\circ\text{C}$  que dans ceux déposés à  $600^\circ\text{C}$ , la volatilité du potassium étant plus grande, même avec une distance cible-substrat réduite (de 70 à 60 mm), ce qui contribue généralement à augmenter la teneur en K.

x (cibles)	0,62	0,7	0,8	1	1,4
Ratio K/Nb (films)	0,41	0,48	0,55	0,69	1,25

**Tableau III.2.** Analyses EDS réalisées sur des films minces déposés sur alumine à  $660^\circ\text{C}$ .

Ces résultats ont montré que la formation de la phase TTB est fortement dépendante de la température de dépôt. Ce paramètre sera utilisé dans la suite de ce chapitre lors de l'optimisation des conditions de synthèse de ce composé.



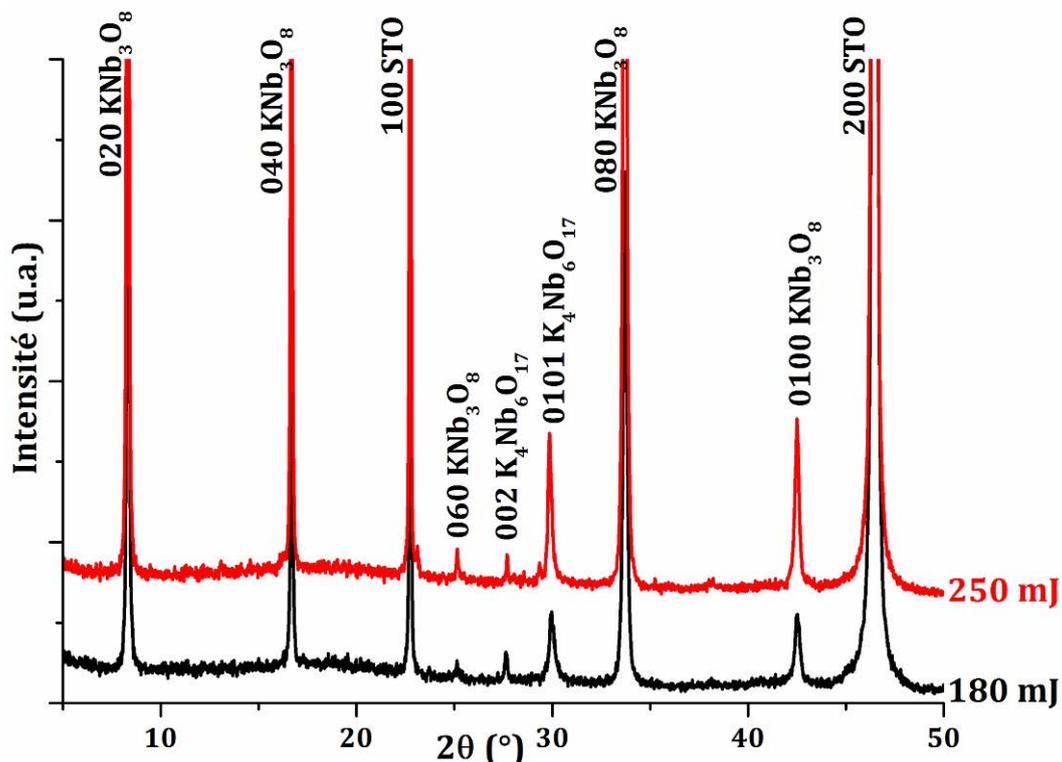
**Figure III.5.** Micrographies MEB des couches minces KN sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  pour différentes cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  : (a)  $x = 1,4$ ; (b)  $x = 1$ ; (c)  $x = 0,8$ ; (d)  $x = 0,7$  et (e)  $x = 0,62$  déposées à  $660^\circ\text{C}$ .

### III. Influence des autres paramètres de dépôt

#### III.1. Influence de l'énergie du laser

A titre de comparaison, nous avons réalisé des dépôts sur (100) SrTiO<sub>3</sub> à deux valeurs d'énergie du laser, 180 et 250 mJ, afin d'évaluer l'influence de celle-ci sur les films minces. Les autres conditions de dépôt sont toujours une température d'environ 600°C, une distance cible-substrat de 70 mm, une fréquence de 2 Hz et une pression d'oxygène de 0,3 mbar dans l'enceinte. La cible utilisée est une cible K<sub>0,62</sub>NbO<sub>3</sub>.

Les diagrammes de DRX de la **figure III.6** montrent une croissance des phases (010) KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, (001) et (0 10 1) K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> pour les deux films. Cependant, nous pouvons observer une augmentation de l'intensité des pics de diffraction, excepté pour le pic (002) du composé K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> avec l'augmentation de l'énergie. Cela peut être dû à une épaisseur plus importante du film ou à une meilleure cristallinité.

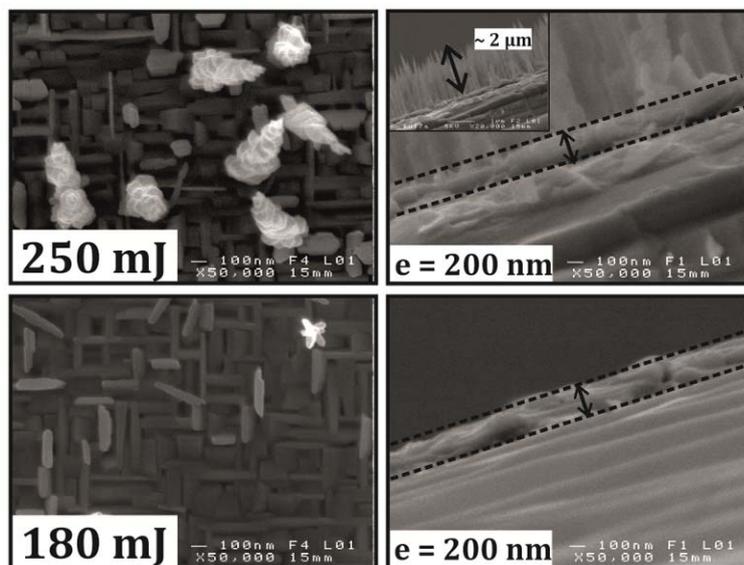


**Figure III.6.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces sur (100) SrTiO<sub>3</sub> déposées à 180 et 250 mJ (énergie du laser), à 600°C, à partir d'une cible K<sub>0,62</sub>NbO<sub>3</sub>.

Les images MEB de la **figure III.7** nous montrent que le film déposé à 180 mJ possède moins de "sapins" sur sa surface que celui déposé à 250 mJ. Cette différence est

confirmée par la micrographie MEB en vue transversale où l'on peut observer de nombreux empilements de cristaux d'une hauteur d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Nous n'en observons pas sur l'image en vue transverse de l'échantillon déposé à 180 mJ car ce dernier a été recuit à 850°C avant la mesure d'épaisseur. La présence d'autant de "sapins" réside certainement dans le fait qu'à 250 mJ, la quantité de matière ablatée est plus importante et que celle-ci ne se dépose pas de la même façon. Les épaisseurs des couches étant les mêmes (200 nm), en dehors des « sapins » présents par endroits en superficie, l'augmentation des pics de diffraction est donc due à une meilleure cristallinité des cristaux.

Les analyses EDS de ces deux couches minces ont donné un rapport K/Nb de 0,48 et 0,41 pour les films déposés à 180 et 250 mJ, respectivement, démontrant que la volatilité du potassium est plus importante à haute énergie. La diminution de ce rapport K/Nb est en accord avec une formation plus importante de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , et de celle de l'orientation (0 10 1) du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , d'après les résultats exposés ci-dessus.

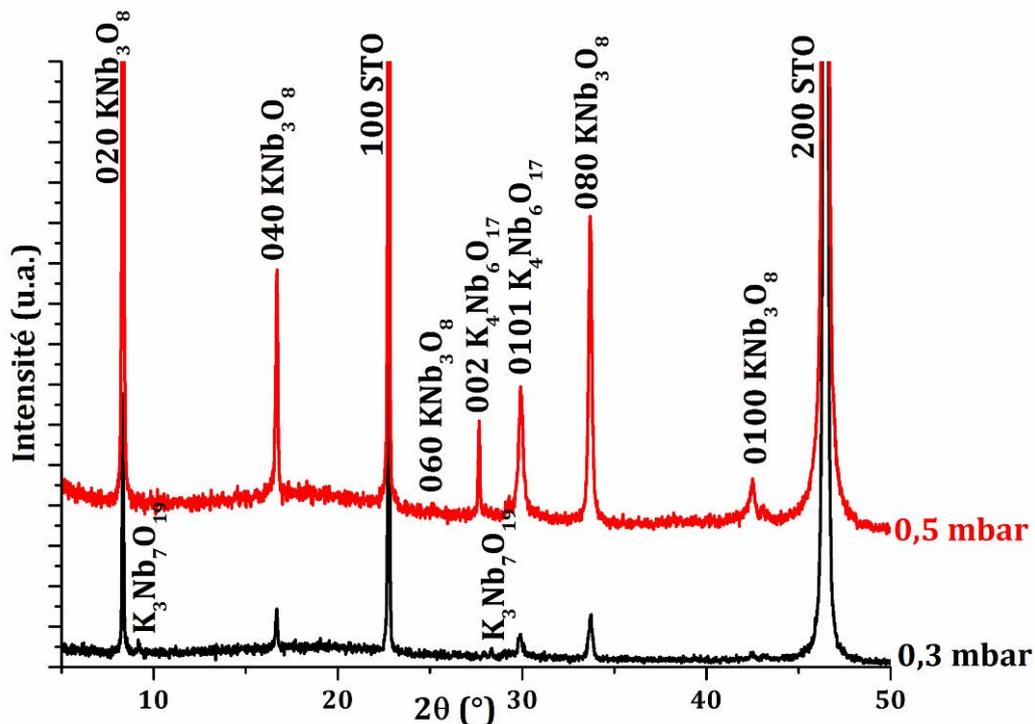


**Figure III.7.** Micrographies MEB de couches minces sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  déposées avec une énergie du laser de 180 (en bas) et 250 mJ (en haut), 600°C, à partir d'une cible  $\text{K}_{0,62}\text{NbO}_3$ . La mesure de l'épaisseur de la couche mince déposée à 250 mJ a été réalisée après recuit à 850°C.

### III.2. Influence de la pression en oxygène

De la même façon que nous avons étudié l'influence de l'énergie du laser sur le dépôt des films minces de KN, il a été réalisé des dépôts avec les mêmes conditions que précédemment (partie I), mais avec des pressions d'oxygène de 0,3 et 0,5 mbar.

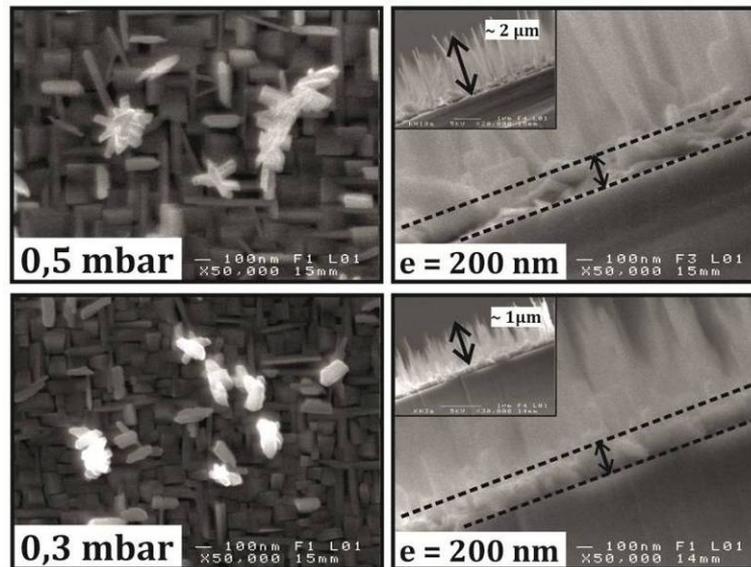
Le film déposé à 0,3 mbar est composé des phases  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  orientée (0 10 1) et  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$  (**figure III.8**). Lorsque la pression en oxygène augmente,  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$  disparaît, alors que l'orientation (001) de la  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  apparaît. Cela est en accord avec les images MEB sur lesquelles on voit disparaître les petits cristaux au profit d'autres cristaux de forme rectangulaire, disposés perpendiculairement les uns par rapport aux autres (**figure III.9**).



**Figure III.8.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  déposées à des pressions d'oxygène de 0,3 et 0,5 mbar dans l'enceinte à 600°C à partir d'une cible  $\text{K}_{0,62}\text{NbO}_3$ .

Nous pouvons également observer un plus grand nombre de cristaux en forme de toit d'usine dans le film déposé sous 0,5 mbar en oxygène, correspondant à l'orientation (0 10 1) de la phase  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , ce qui peut expliquer l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction. Les analyses ont révélé une diminution du rapport K/Nb dans le film (0,57 pour 0,3 mbar et 0,46 pour 0,5 mbar), laissant supposer qu'une plus grande pression partielle d'oxygène dans l'enceinte freine les atomes de potassium présents

dans le plasma et que par conséquent celui-ci se dépose en moindre quantité sur le substrat, dominant l'effet d'évaporation du potassium due à sa volatilité. Cela confirme également que lorsque la teneur en potassium dans les films diminue, la formation du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  avec l'orientation (0 10 1) est plus favorisée.



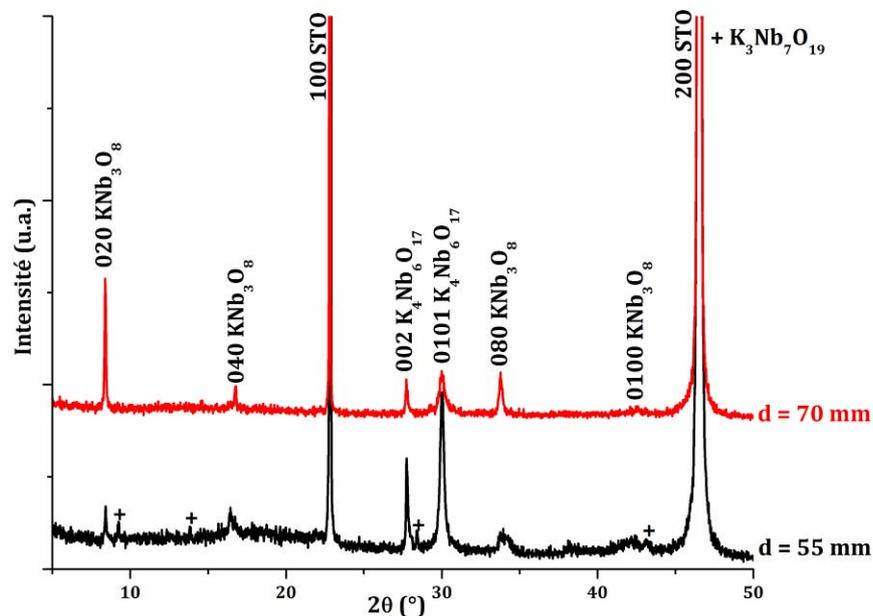
**Figure III.9.** Micrographies MEB de couches minces sur (100)  $SrTiO_3$  déposées à des pressions d'oxygène de 0,3 et 0,5 mbar dans l'enceinte à 600°C à partir d'une cible  $K_{0,62}NbO_3$ .

Si nous observons ces couches minces en vue transverse pour en mesurer l'épaisseur, nous constatons que celle-ci est la même pour chaque couche (200 nm), mais surtout que les "sapins" sont environ deux fois plus grands pour le dépôt réalisé sous 0,5 mbar d'oxygène ( $\sim 2 \mu m$ ). Avec les résultats obtenus au cours de l'étude de l'influence de l'énergie du laser sur les dépôts, nous pouvons en conclure que l'abaissement de la teneur en potassium favorise la formation des "sapins".

### III.3. Influence de la distance cible-substrat

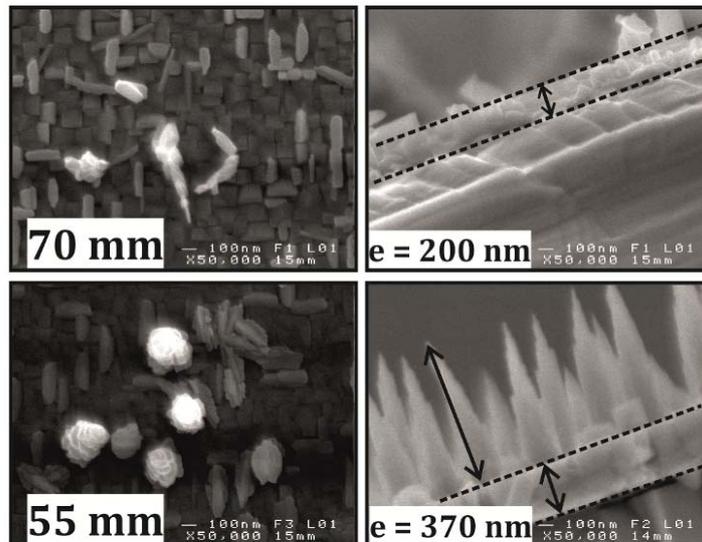
Afin d'observer l'influence de la distance cible-substrat sur les dépôts, des couches minces ont été préparées à partir d'une cible  $K_{0,7}NbO_3$ , dans les mêmes conditions que les études précédentes, à des distances de 55 et 70 mm.

Les diagrammes de DRX (**figure III.10**) nous montrent la croissance des phases (010)  $KNb_3O_8$ ,  $K_3Nb_7O_{19}$  et (001) et (0 10 1)  $K_4Nb_6O_{17}$ . Nous pouvons cependant voir que lorsqu'on éloigne le substrat de la cible, la phase  $K_3Nb_7O_{19}$  disparaît et la quantité de  $K_4Nb_6O_{17}$  diminue, au profit de la formation de la phase  $KNb_3O_8$ .



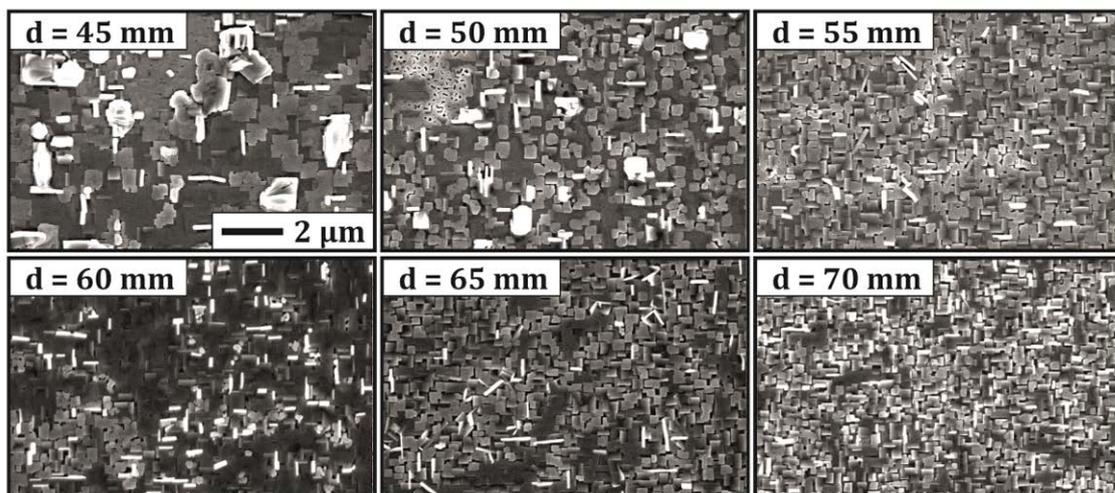
**Figure III.10.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces sur (100)  $SrTiO_3$  déposées à des distances cible-substrat de 55 et 70 mm à 600°C à partir d'une cible  $K_{0,7}NbO_3$ .

Si on compare la morphologie de ces films (**figure III.11**), nous pouvons voir que la surface du film déposé à 55 mm est constituée de beaucoup plus de "sapins" (composé  $K_4Nb_6O_{17}$  orienté (200)) que celle du film déposé à 70 mm. Des micrographies en vue transverse montrent que plus la distance cible-substrat diminue plus l'épaisseur de la couche est grande (200 nm à 70 mm et 370 nm à 55 mm, sans prendre en compte les sapins qui peuvent avoir une longueur allant jusqu'à 1  $\mu m$ ). Ainsi, en augmentant la distance cible-substrat, la teneur en potassium dans les films minces diminue, et on favorise la formation de  $KNb_3O_8$  en dépit de celle de  $K_4Nb_6O_{17}$ .



**Figure III.11.** Micrographies MEB de couches minces sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  déposées à des distances cible-substrat de 55 et 70 mm à  $600^\circ\text{C}$  à partir d'une cible  $\text{K}_{0,7}\text{NbO}_3$ .

Il a été observé au cours du stage master 2 de Noha Hakmeh [179] (étude ayant précédé les travaux présentés dans ce mémoire), que selon la cible utilisée au cours du dépôt, la distance cible-substrat avait un effet sur la croissance du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . En effet, pour une cible  $\text{KNbO}_3$ , quand cette distance augmente, le rapport K/Nb dans les films minces diminue et l'orientation du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  présent dans les échantillons évolue de (010) vers (0k1) (**figure III.12**). Cela se traduit par la formation de nombreux cristaux en forme de "toits d'usine".



**Figure III.12.** Micrographies MEB de couches minces contenant le composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  déposées à partir d'une cible  $\text{KNbO}_3$  pour différentes distances cible-substrat ( $d$ ) [179].

Cependant, pour des dépôts réalisés à partir d'une cible moins riche en potassium (comme dans notre cas), l'augmentation de la distance cible-substrat provoque la disparition totale de  $K_4Nb_6O_{17}$ , au profit de la phase  $KNb_3O_8$ .

Il est donc important de noter que les composés du système KN sont sensibles à la moindre modification des conditions de dépôt, et qu'il faudra donc jouer sur ces dernières afin d'obtenir des composés purs, objectifs de ce travail.

## **IV. Films minces monophasés**

Nous avons précédemment obtenu des couches minces polyphasées du système KN. Dans cette partie, nous nous consacrerons à l'obtention des composés TTB,  $K_4Nb_6O_{17}$  et  $KNb_3O_8$  les plus purs possibles (les conditions de synthèse de  $KNbO_3$  étant déjà connues [5,132]).

### **IV.1. Croissance de la phase TTB**

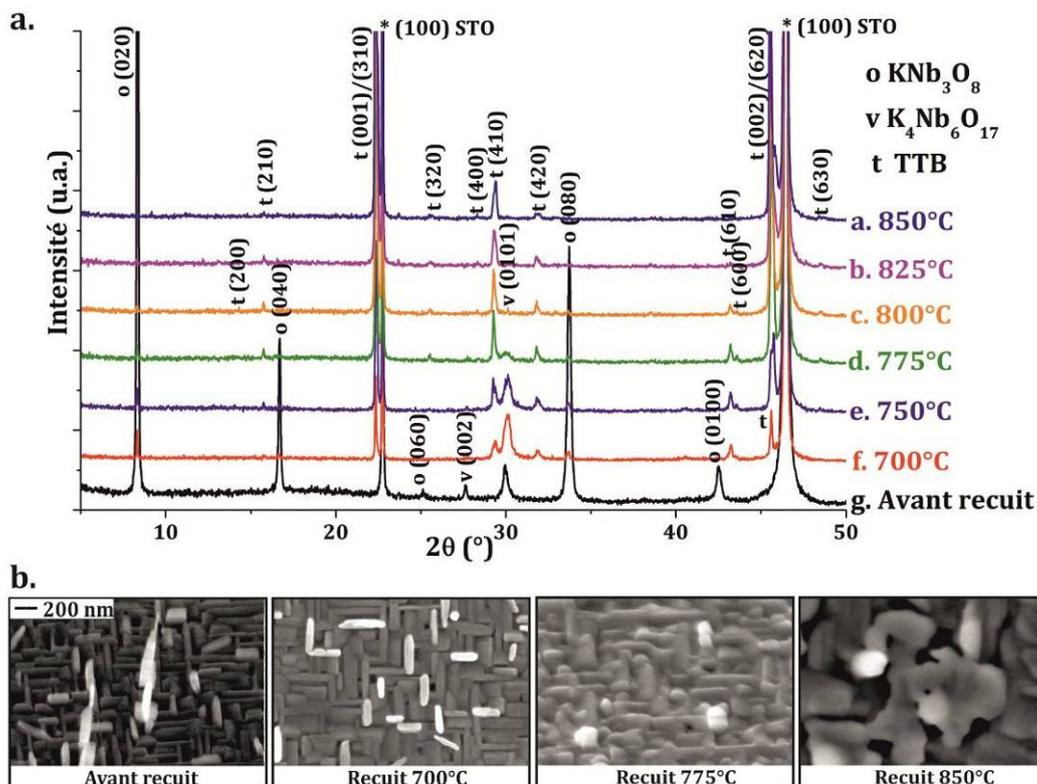
Antérieurement à ce travail des films composés de nanorods de la phase TTB ont été obtenus en fin de thèse de Q. Simon [6,45], sans que cette phase ne soit alors identifiée à ce stade des travaux. Ces échantillons avaient été obtenus à partir de cibles enrichies en potassium et à une température de dépôt très élevées, incompatible avec notre système expérimental (chauffage inopératif systématiquement après quelques expériences).

Au cours de notre étude, la phase TTB dans le système KN (à partir de cibles non enrichies permettant d'utiliser des températures de dépôts moins élevées) a été obtenue jusqu'à présent en présence d'autres phases ( $KNb_3O_8$ ,  $K_4Nb_6O_{17}$ , ...). Nous avons essentiellement souligné que la température avait un rôle primordial dans la formation de ce composé. C'est pourquoi, afin d'obtenir cette phase pure, il a été envisagé plusieurs stratégies basées sur la température de formation de ce composé. La première consiste à recuire des films minces ne contenant pas ou très peu de TTB, à différentes températures supérieures ou égales à 700°C. La seconde est de modifier les conditions de dépôt et plus précisément la température de dépôt. Nous étudierons également l'influence du substrat sur la croissance de cette phase TTB.

#### IV.1.a. Recuit post-dépôt

Dans un premier temps, nous sommes partis d'un film mince élaboré à partir d'une cible  $K_{0,62}NbO_3$ , contenant initialement les phases  $KNb_3O_8$  et  $K_4Nb_6O_{17}$ . Cette composition de cible permet d'obtenir des couches minces présentant un rapport K/Nb proche de celui de la TTB identifié [45], bien que la phase ne soit pas formée. Cet échantillon a été successivement recuit aux températures de 700°C, 750°C, 775°C, 800°C, 825°C et 850°C, sous un flux d'oxygène pendant 2h, pour chaque recuit.

Les diagrammes de DRX (**figure III.13a**) montrent la formation de la phase TTB (t) dès 700°C, avec l'apparition des pics de diffraction (001) et/ou {310}, {410} et {210}. A mesure que la température de recuit augmente, l'intensité des pics de diffraction est de plus en plus importante, phénomène auquel s'ajoute l'apparition des pics {320} et {630}, au détriment des autres phases qui tendent à disparaître. La couche mince finit par n'être composée uniquement que de la phase TTB.



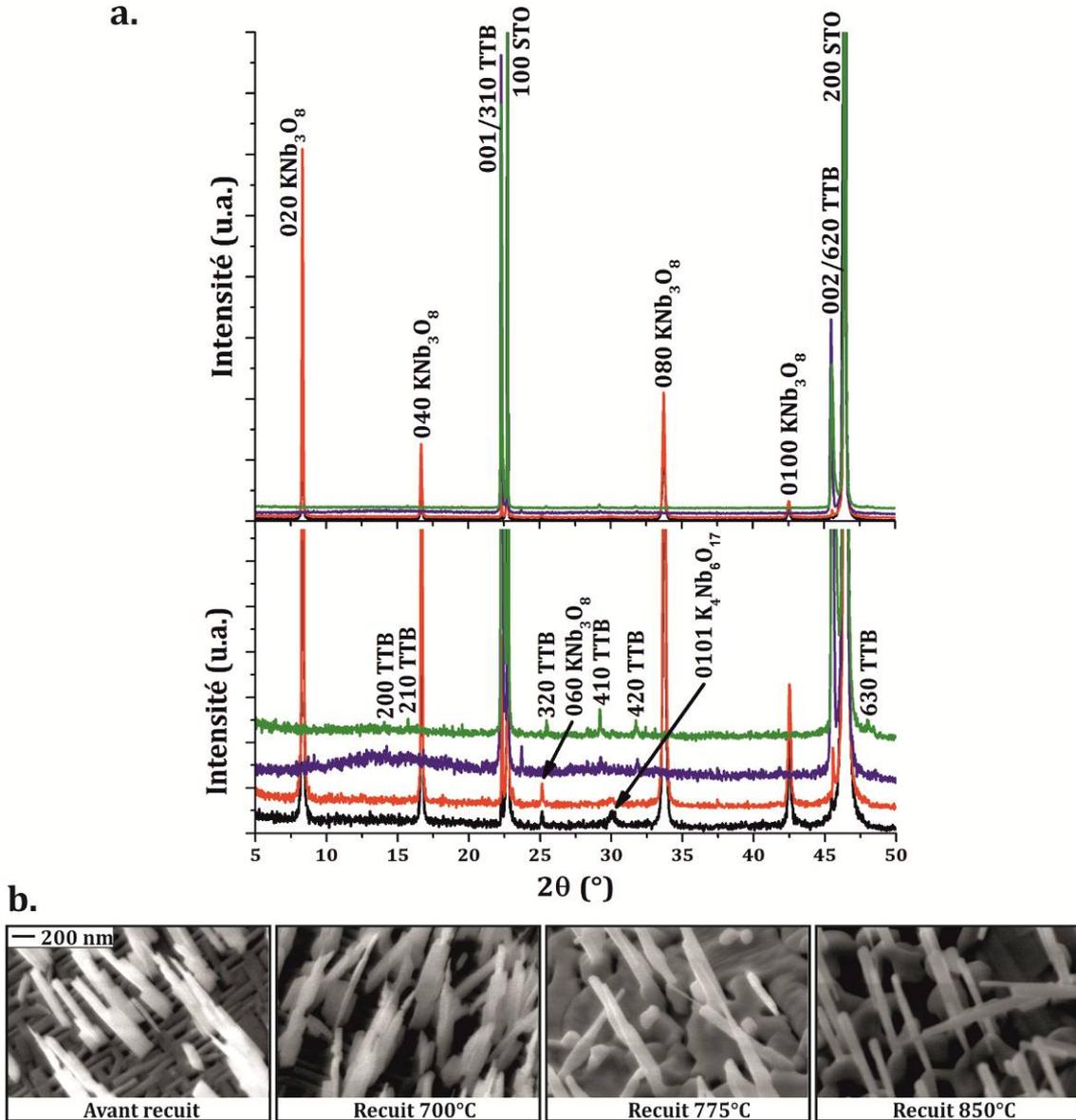
**Figure III.13.** (a) Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  et (b) micrographies MEB, d'un film mince avant et après recuit aux températures de 700°C, 750°C, 775°C, 800°C, 825°C et 850°C.

Les images MEB nous confirment la formation de ce composé (**figure III.13b**), en effet, nous pouvons voir que les "sapins" de  $K_4Nb_6O_{17}$  initialement présents disparaissent et des nanorods verticaux apparaissent alors que la couche mince a une morphologie de plus en plus "fondue". Cela révèle une influence très importante de la température sur la formation de la phase TTB.

Dans un second temps, nous sommes partis de deux échantillons élaborés simultanément sur des substrats (100)  $SrTiO_3$  à partir d'une cible  $K_{0,62}NbO_3$  et composés des phases  $KNb_3O_8$ ,  $K_4Nb_6O_{17}$  et TTB. Des modifications au niveau du laser (nettoyage et alignement des optiques) et au niveau de l'enceinte (nettoyage du hublot) au cours de ce travail, ont eu pour influence de provoquer la formation de la phase TTB, qui n'avait lieu qu'à partir de  $660^\circ C$ , à la température de dépôt de  $600^\circ C$ .

Ces deux échantillons ont été recuits aux températures différentes comprises entre  $700^\circ C$  et  $850^\circ C$  pendant 8h sous flux d'oxygène. Comme précédemment, les phases  $KNb_3O_8$  et  $K_4Nb_6O_{17}$  disparaissent au profit de la phase TTB (**figure III.14a**) à  $775^\circ C$  et  $850^\circ C$ , alors que l'on n'observe rien de notable à la température de  $700^\circ C$ . Cela est confirmé par les images MEB (**figure III.14b**) qui montrent une morphologie similaire avant et après recuit à  $700^\circ C$ . Les nanorods verticaux deviennent de plus en plus nombreux à mesure que la température de recuit augmente, alors que les couches prennent un aspect "fondu" de nouveau.

Il est donc possible d'obtenir la phase TTB par le recuit à des températures comprises entre  $700^\circ C$  et  $850^\circ C$ , d'échantillons initialement composés ou non de cette phase. L'orientation peut être plus ou moins contrôlée, en effet, un échantillon initialement constitué de "sapins" donnera plus de nanorods verticaux (orientation 001) qu'un échantillon qui en est dénué, alors qu'en l'absence de ces "sapins", il croît préférentiellement selon l'orientation (hk0). La transformation des "sapins" en nanorods peut s'expliquer par l'équilibre existant entre les phases  $KNb_3O_8$  et  $K_4Nb_6O_{17}$  avec une phase de structure TTB, suggéré par F. Madaro *et al.* dans leur étude sur différents niobates [143].



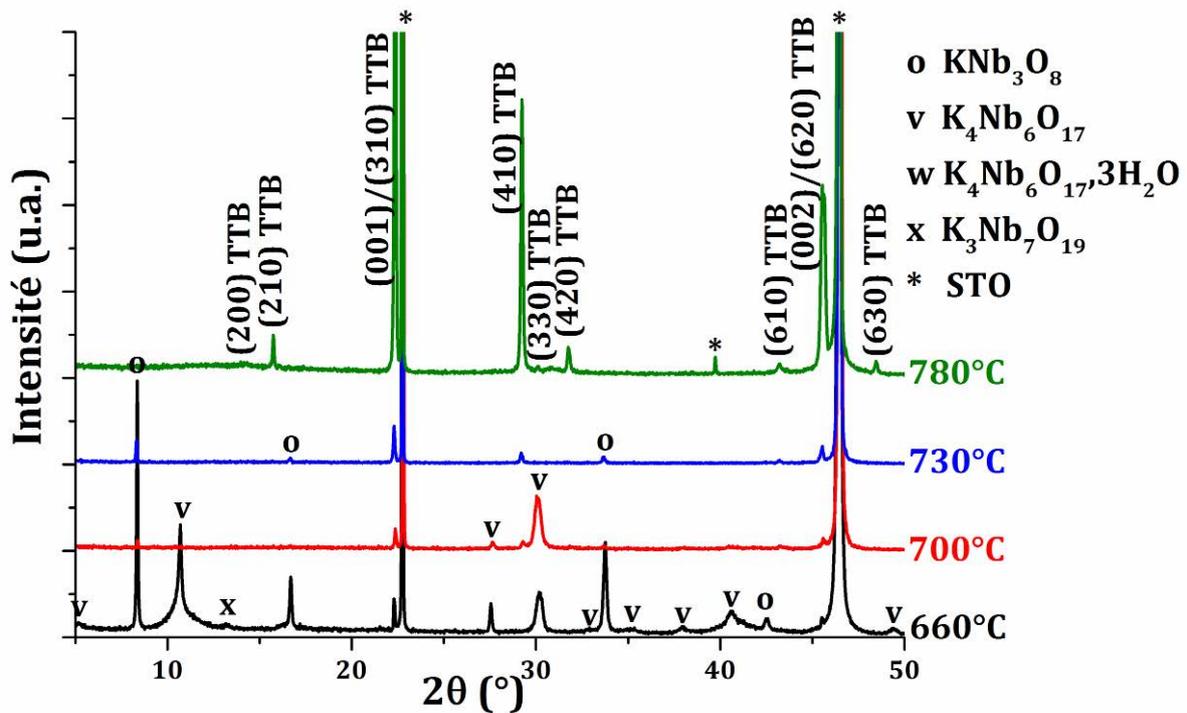
**Figure III.14.** (a) Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  et (b) micrographies MEB, de films minces avant et après recuit aux températures de 700°C, 775°C et 850°C.

#### IV.1.b. Modification des conditions de dépôt

Dans le but d'obtenir des couches minces pures de TTB, il a été réalisé des dépôts à de plus hautes températures : 660°C, 700°C, 730°C et 780°C, les meilleurs résultats ayant été obtenus pour la température la plus élevée. Aux autres températures, la TTB est toujours accompagnée de phases secondaires. Les dépôts ont été réalisés à partir d'une cible de composition  $K_{0,8}NbO_3$ .

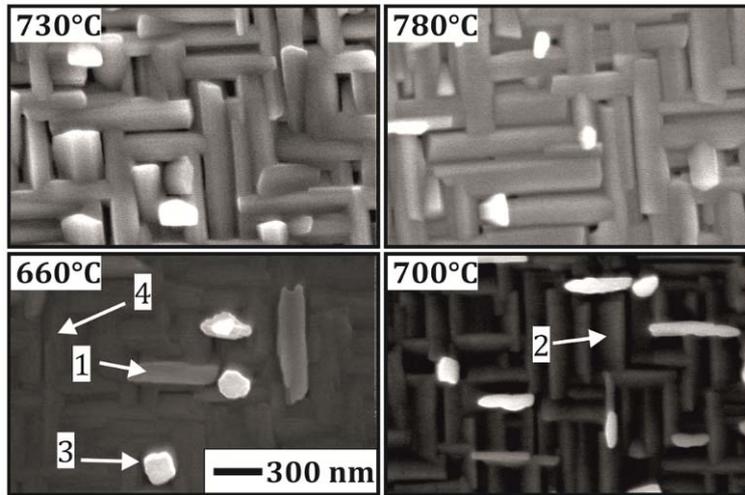
La phase TTB, avec l'orientation (001) et/ou {310}, est obtenue initialement pour chacun des dépôts (**figure III.15**), en présence des phases  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $K_4Nb_6O_{17},3H_2O$ ,

$\text{KNb}_3\text{O}_8$ , et/ou  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ . Ces 4 derniers composés disparaissent avec l'augmentation de la température de dépôt, alors que d'autres pics  $\{hk0\}$  et  $(200)$  du composé TTB apparaissent. La TTB est obtenue presque pure à  $730^\circ\text{C}$  et pure à la température de  $780^\circ\text{C}$ .



**Figure III.15.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de films minces déposés à partir d'une cible  $\text{K}_{0,8}\text{NbO}_3$ , à des températures de  $660^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $730^\circ\text{C}$  et  $780^\circ\text{C}$  sur  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ .

Les morphologies des couches minces obtenues présentées dans la **figure III.16**, montrent une évolution de la microstructure en accord avec les diagrammes de DRX. Aux températures de  $660^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , on peut facilement reconnaître les orientations  $(002)$  et  $(0\ 10\ 1)$  du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , correspondant aux grands cristaux allongés dans le plan (1) et aux cristaux en forme de "toits d'usine" (2), respectivement. Des "taches" blanches (3) correspondent à des nanorods verticaux de TTB avec une orientation  $(001)$ , dont on ne voit que le dessus. La phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  correspond aux longs cristaux en arrière-plan (4). Sur les images des films déposés à  $730^\circ\text{C}$  et  $780^\circ\text{C}$ , nous pouvons voir les cristaux de TTB orientés  $\{hk0\}$ .



**Figure III.16.** Micrographies MEB de films minces déposés à partir d'une cible  $K_{0,8}NbO_3$ , à des températures de 660°C, 700°C, 730°C et 780°C sur (100)  $SrTiO_3$ .

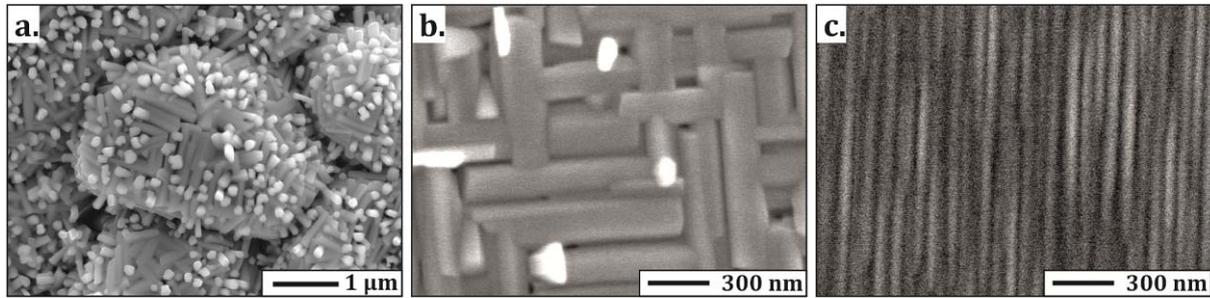
#### IV.1.c. Influence du substrat sur la croissance

##### i. Type de substrat

Nous avons expliqué dans le chapitre précédent la nécessité de bien choisir le substrat selon ce que nous souhaitons obtenir (croissance orientée ou non). Dans ce travail, certains dépôts ont été réalisés sur alumine, (100)  $SrTiO_3$  et sur (110)  $SrTiO_3$ . Le caractère polycristallin de l'alumine ne permet pas d'avoir des films orientés, contrairement aux deux autres substrats.

Dans la **figure III.17a**, nous pouvons observer une image MEB de bâtonnets verticaux de TTB et de parallélépipèdes horizontaux de  $KNb_3O_8$  obtenus sur alumine (en faible présence d'une phase secondaire non identifiée). Sur (100)  $SrTiO_3$  la phase TTB est également obtenue mais non majoritaire, en présence de  $KNb_3O_8$  et  $K_4Nb_6O_{17}$ .

Sur (100) et (110)  $SrTiO_3$  (dépôts réalisés à 780°C) (**figure III.17b et 17c**), nous pouvons observer une orientation (hk0) de la phase TTB. Le premier substrat orienté (100) donne des cristaux allongés dans le plan, selon deux directions à 90° l'une de l'autre. Le second orienté (110) induit une croissance unidirectionnelle dans le plan. Cette croissance unidirectionnelle est très intéressante d'un point de vue applicatif en effet cela peut permettre, dans le cas de matériaux ferroélectriques, d'orienter les vecteurs de polarisation des matériaux dans une seule et même direction.



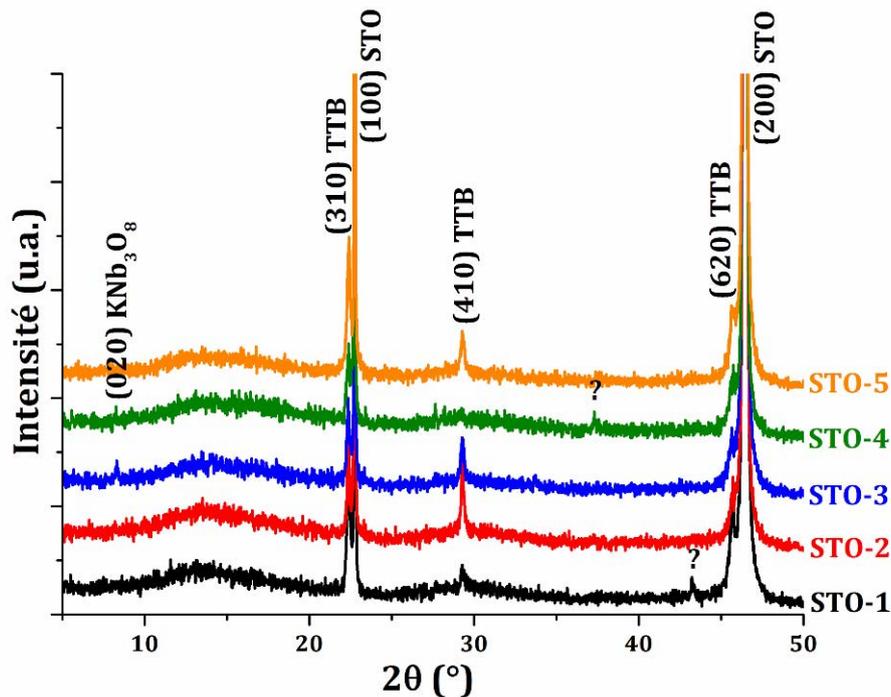
**Figure III.17.** Micrographies MEB de couches minces de TTB déposé sur (a) alumine, (b) (100)  $\text{SrTiO}_3$  et (c) (110)  $\text{SrTiO}_3$ .

### ii. Traitement du substrat (100) $\text{SrTiO}_3$

Différents dépôts ont été réalisés à partir d'une cible  $\text{K}_{0,8}\text{NbO}_3$ , sur des substrats (100)  $\text{SrTiO}_3$ , préparés de différentes façons, afin d'étudier l'influence du traitement du substrat sur la croissance de la phase TTB :

- STO-1 : nettoyage classique à l'acétone puis isopropanol dans un bain à ultrasons,
- STO-2 : recuit 3 h à 888°C sous flux d'oxygène,
- STO-3 : traitement de 30 secondes dans  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF suivi d'un recuit de 1h30 à 888°C sous flux d'oxygène (traitement réalisé dans le chapitre II),
- STO-4 : substrat (fourni par Surfacenet) présentant un angle vicinal de l'ordre de  $0,2^\circ$  plus faible que les autres substrats pour lesquels l'angle vicinal est de l'ordre de  $0,5^\circ$ . Ce substrat a été traité par le Dr. B. Lépine (Institut de Physique de Rennes) (traitement 30 secondes dans une solution  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF (7:1) de même concentration que celle que nous utilisons mais de fournisseur différent (produit Transene distribué par Chimie Tech Services), suivi d'un recuit à 1100°C sous air), présentant des terrasses ( $\sim 50$  nm de large) de  $\text{TiO}_2$ ,
- STO-5 : traitement de 15 secondes dans  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF suivi d'un recuit de 3 h à 888°C sous flux d'oxygène (méthode de Cécile Carrétéro [172]).

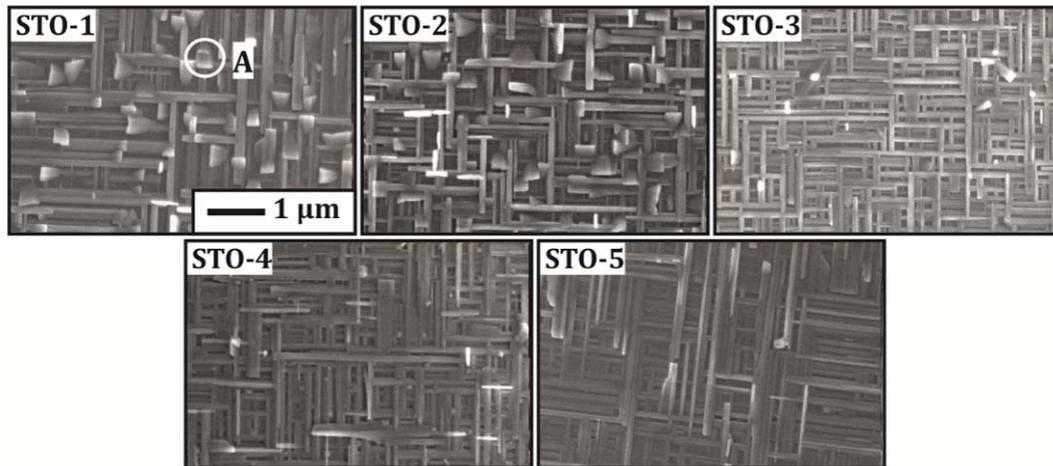
Les diagrammes de DRX donnés en **figure III.18** montrent une croissance {310} et {410} (plus ou moins importante) de la TTB pure sur chacun des substrats. Cependant, nous pouvons voir apparaître en très faible quantité la phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  sur les substrats STO-3 et STO-4, ainsi que la présence de pics non identifiés sur les substrats STO-1 et STO-4. Il semblerait donc que les composés les plus purs obtenus l'aient été sur les substrats STO-2 et STO-5, tous deux recuits pendant 3 h.



**Figure III.18.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces de TTB déposées sur les substrats STO-1, STO-2, STO-3, STO-4 et STO-5 à 780°C à partir d'une cible  $K_{0,8}NbO_3$ .

La différence entre ces dépôts se fait surtout d'un point de vue morphologique. Les images MEB (**figure III.19**) montrent que les couches minces sont majoritairement constituées de longs cristaux horizontaux, disposés parallèlement et perpendiculairement les uns par rapport aux autres, correspondant au composé TTB d'orientation (hk0). Nous pouvons cependant noter la présence de cristaux en forme de "toits d'usine" (A), en plus grand nombre sur les substrats STO-1 et STO-2, qui semblent correspondre à la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  décrite précédemment, mais dont la quantité n'est pas suffisante pour l'observation d'un pic de diffraction.

Au regard des morphologies obtenues pour ces films minces, on peut déduire que le traitement des substrats (100)  $SrTiO_3$  est indispensable pour s'affranchir des phases secondaires. Les cristaux de  $K_4Nb_6O_{17}$  sont absents ou très rares sur les substrats STO-3, STO-4 et STO-5, préalablement traités. **Cependant, seul le dépôt réalisé sur STO-5 est composé d'une phase pure de TTB, tandis que seul le dépôt réalisé sur STO-4 présente une seule orientation préférentielle de TTB.** Ainsi, le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique, le temps de ce traitement et l'angle vicinal du substrat sont tous trois des éléments cruciaux pour l'obtention de films monophasés et mono-orientés.



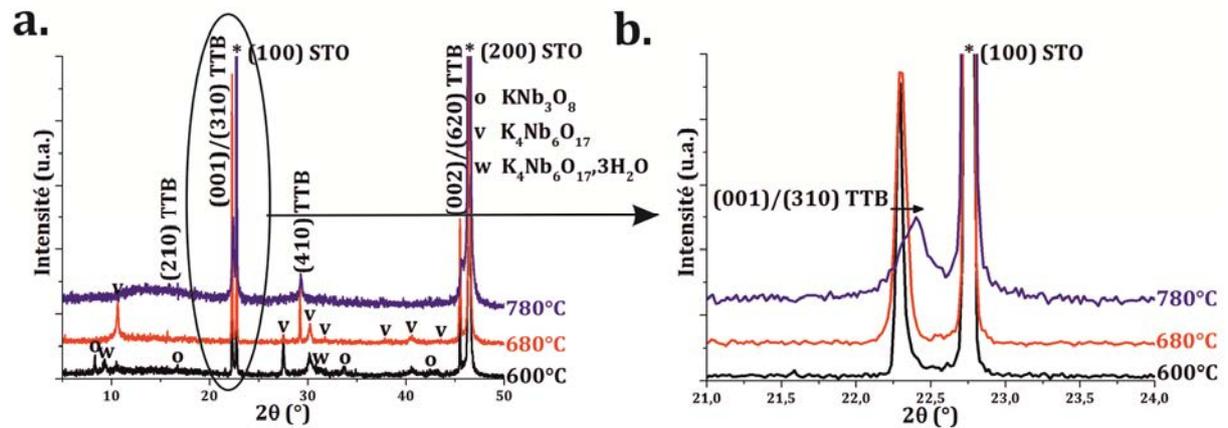
**Figure III.19.** Micrographies MEB des couches minces de TTB déposées sur les substrats STO-1, STO-2, STO-3, STO-4 et STO-5 à 780°C à partir d'une cible  $K_{0,8}NbO_3$ . Le cristal entouré et noté A correspond au composé  $K_4Nb_6O_{17}$ .

#### IV.1.d. Traitement du substrat vs température de dépôt : croissance de nanorods verticaux

Au regard des résultats obtenus dans les études précédentes sur l'influence du traitement des substrats (100)  $SrTiO_3$  sur la pureté des couches minces de TTB et celle de la température sur la croissance de ce composé (*Chapitre III partie II.1*), une série de dépôts a été réalisée, à partir d'une cible  $K_{0,8}NbO_3$ , dans le but de déterminer quel paramètre entre le substrat traité et la température, permettait d'obtenir des nanorods verticaux.

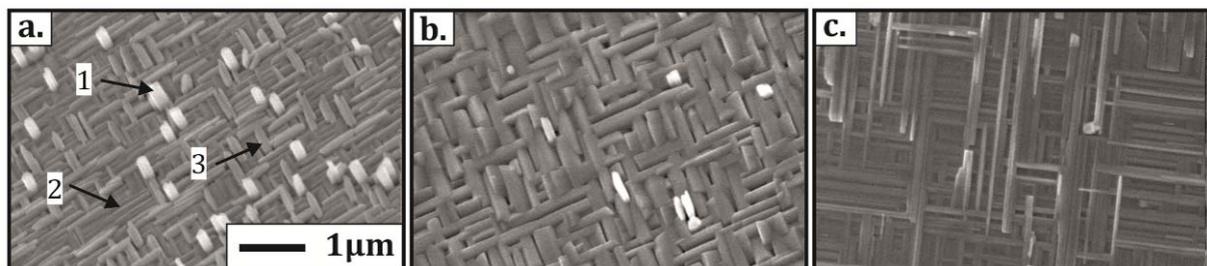
Comme précisé précédemment, des modifications apportées au niveau du laser (nettoyage et alignement des optiques) et au niveau de l'enceinte (nettoyage du hublot) ont permis d'obtenir la phase TTB dès la température de 600°C. Pour chacun des dépôts, la TTB est présente avec l'orientation (001) et/ou {310} (**figure III.20a**), en présence des phases  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $K_4Nb_6O_{17},3H_2O$  et  $KNb_3O_8$  pour les dépôts à 600°C et 680°C. Ces 3 derniers composés disparaissent avec l'augmentation de la température de dépôt à 780°C. Nous pouvons aussi voir apparaître les pics {210} et {410} du composé TTB. Entre 21 et 24° (**figure III.20b**), nous pouvons observer la disparition du pic (001) (nanorods verticaux) au profit du pic {310} (nanorods horizontaux). La valeur de  $2\theta$  (22,390°) est cependant décalée comparée à celle de la valeur théorique ( $2\theta_{th} = 22,326^\circ$ ); cela est sans doute lié à un effet de composition (perte de potassium à cause de la température). Le pic a également une intensité plus faible et est plus large car la

couche est probablement moins bien cristallisée. Il semble donc qu'avec l'augmentation de la température, la TTB passe d'une croissance verticale à une croissance horizontale.



**Figure III.20.** (a) Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de films minces déposés à partir d'une cible  $K_{0,8}NbO_3$ , à des températures de 600°C, 680°C et 780°C sur (100)  $SrTiO_3$ . (b) Zoom entre 21 et 24° sur les pics (001) et {310} de la phase TTB.

Cette hypothèse est confirmée par les images MEB des couches minces obtenues données dans la **figure III.21**. En effet, à 600°C nous pouvons observer la croissance verticale de nanorods de TTB (1) rare à 680°C et inexistante à 780°C, ainsi que celle de  $KNb_3O_8$  (2) et de l'orientation (002) de  $K_4Nb_6O_{17}$  (3) (les autres orientations étant moins visibles). Ces résultats confirment que la température est un facteur très important pour la croissance de la phase TTB.

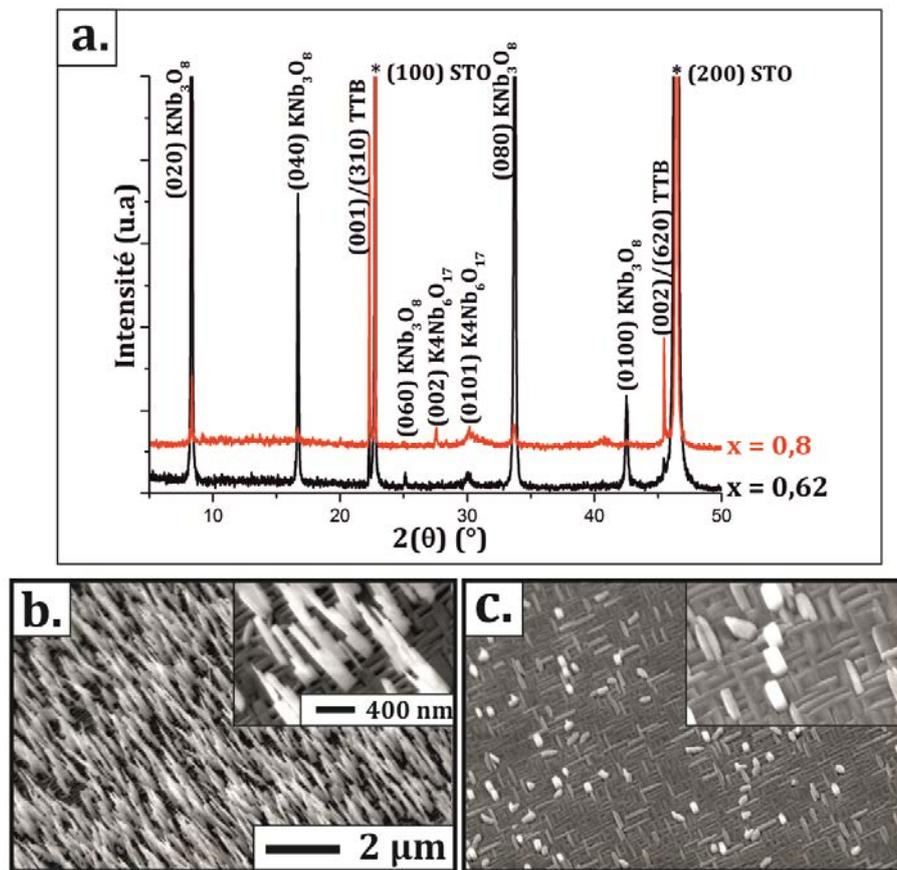


**Figure III.21.** Micrographies MEB de films minces déposés à partir d'une cible  $K_{0,8}NbO_3$ , à des températures de (a) 600°C, (b) 680°C et (c) 780°C sur (100)  $SrTiO_3$ . Les micrographies (a) et (b) sont inclinées à 45° et (c) vue de dessus.

Toutefois, la composition et plus précisément la teneur en potassium, joue un rôle puisque le rapport K/Nb dépend fortement de la température de dépôt. C'est pourquoi nous avons comparé deux dépôts réalisés à 600°C sur des substrats (100)  $SrTiO_3$  (non traités dans ce cas) à partir de cibles de compositions  $K_xNbO_3$  avec  $x = 0,62$  et  $x = 0,8$ . Il

est important de noter que la distance cible-substrat n'était pas la même pour chaque dépôt (70 mm pour le premier et 60 mm pour le second).

Pour chacun de ces dépôts, nous pouvons observer la croissance des mêmes phases  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  et TTB (**figure III.22a**), mais les images obtenues par microscopie électronique à balayage des couches minces (**figures III.22b et 22c**), nous montrent une forte croissance de nanorods et de "sapins" mêlés pour l'échantillon élaboré à partir de la cible  $\text{K}_{0,62}\text{NbO}_3$ . Cependant, en raison de la température de  $600^\circ\text{C}$  utilisée pour les dépôts, il n'a pas encore été obtenu de films minces purs de nanorods verticaux de TTB.



**Figure III.22.** (a) Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces de KN déposées sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  à partir des cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  avec  $x = 0,62$  et  $x = 0,8$ , à  $600^\circ\text{C}$ , avec (b) et (c) leurs micrographies MEB correspondantes.

Un lien semble donc s'établir entre la teneur en potassium dans la cible PLD, la température de dépôt et la direction de croissance de la phase TTB. En effet, à haute température ( $780^\circ\text{C}$ ) et une cible de composition  $\text{K}_{0,8}\text{NbO}_3$ , il est possible d'obtenir la phase TTB pure orientée (hk0) alors qu'à plus basse température ( $600^\circ\text{C}$ ) et une cible

moins riche ( $K_{0,62}NbO_3$ ) on obtient la phase TTB orientée (001), mais en présence de phases secondaires. Cela signifie qu'en trouvant le bon équilibre entre la teneur en potassium de la cible et la température de dépôt, il devrait être possible d'obtenir des nanorods soit verticaux, soit horizontaux, et ainsi contrôler la nanostructuration des films minces monophasés.

#### *IV.1.e. Bilan de l'optimisation des conditions de synthèse de la TTB*

Dans ces études, nous avons utilisé différentes stratégies dans le but d'obtenir le composé de structure TTB pur. Le recuit d'échantillons initialement constitués ou non de TTB a permis d'obtenir ce composé avec une orientation plus ou moins bien contrôlée. En effet, il a été remarqué que lorsque le film est composé de "sapins" avant recuit, il se formait des nanorods verticaux orienté (001) en remplacement de ces "sapins". Autrement, tous les films ont montré une croissance  $\{hk0\}$ .

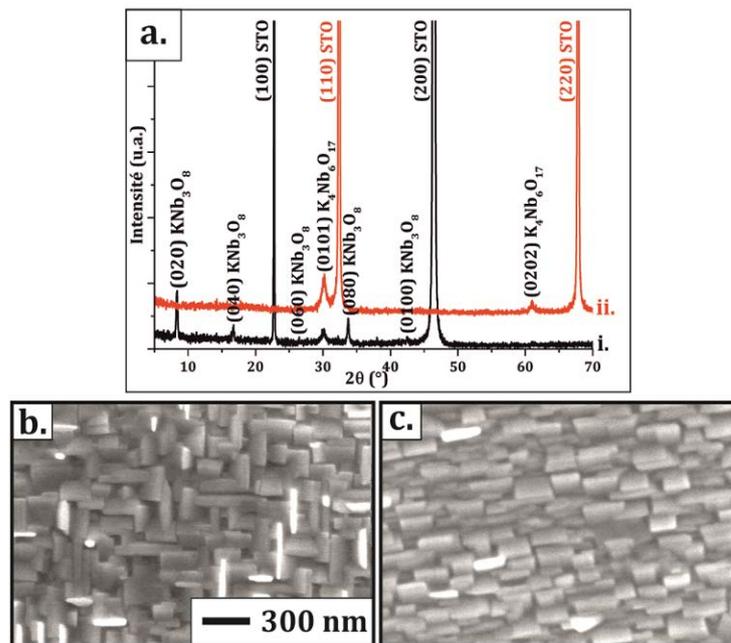
En optimisant les conditions de dépôt, et surtout la température, nous avons obtenu des films minces de TTB purs, principalement orientés  $\{hk0\}$ . Il a été démontré qu'il était possible de maîtriser la direction de croissance en fonction du type de substrat. Ainsi, nous avons obtenu un film orienté  $\{hk0\}$  sur alumine sans organisation particulière dans le plan du substrat, un film composé de cristaux allongés dans le plan dans deux directions perpendiculaires sur (100)  $SrTiO_3$  et dans une seule direction sur (110)  $SrTiO_3$ .

En associant et comparant l'influence de chacun des paramètres (température, composition de la cible et substrats), nous avons mis en évidence que la teneur en potassium de la cible PLD, la température de dépôt et la croissance (verticale ou horizontale) des nanorods de TTB était étroitement liées. En effet, un dépôt à la température de 780°C à partir d'une cible de composition  $K_{0,8}NbO_3$ , mène à une couche mince de TTB pure orientée  $\{hk0\}$  alors qu'un dépôt à la température de 600°C à partir d'une cible moins riche ( $K_{0,62}NbO_3$ ) conduit à un film mince multiphasé contenant la phase TTB orientée (001). Le contrôle de la nanostructuration des couches minces de TTB peut alors se faire en établissant le parfait équilibre entre la composition de la cible et la température de dépôt.

## IV.2. Croissance de la phase $K_4Nb_6O_{17}$

Le composé  $K_4Nb_6O_{17}$  existant sur une large gamme de teneur en potassium, est assez difficile à isoler. Dans notre étude, nous avons pu obtenir ce composé pur sur un substrat (110)  $SrTiO_3$  à partir d'une cible  $K_{0,62}NbO_3$ , à la température de dépôt de  $600^\circ C$ . Ce même dépôt réalisé sur (100)  $SrTiO_3$  a mené à un film polyphasé, composé de  $KNb_3O_8$  et  $K_4Nb_6O_{17}$ , un résultat déjà obtenu par N. Hakmeh au cours de son stage de master 2 [179].

Les diagrammes de DRX de ces deux films donnés dans la **figure III.23a**, montrent que la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  croît avec une orientation (0 10 1), identifiable sur les images MEB (**figure III.23b** et **III.23c**), par des cristaux en forme de "toits d'usine". Dans le plan du substrat, ces cristaux sont orientés dans deux directions perpendiculaires l'une par rapport à l'autre sur (100)  $SrTiO_3$ , et dans une seule direction sur (110)  $SrTiO_3$ .

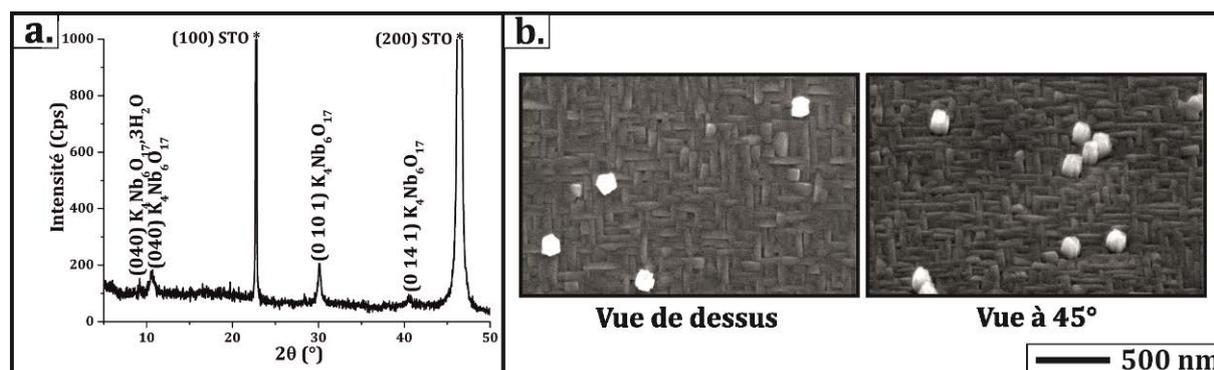


**Figure III.23.** (a) Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  sur (100)  $SrTiO_3$  (i) et (110)  $SrTiO_3$  (ii), (b) et (c) micrographies MEB de couches minces de  $K_4Nb_6O_{17}$  déposées à partir d'une cible  $K_{0,62}NbO_3$ , à  $600^\circ C$  sur (100)  $SrTiO_3$  et (110)  $SrTiO_3$ , respectivement.

L'obtention d'un film mince pur de  $K_4Nb_6O_{17}$  sur un substrat (100)  $SrTiO_3$  a été possible en utilisant un support en Inconel pour lequel la température du substrat est plus faible que sur un support classique en Inox (vérifié par mesure *in situ* au pyromètre), et une cible de composition  $K_{0,8}NbO_3$ . La valeur exacte de la température n'a

pu être déterminée en raison de la couleur peu intense de la plaque et du substrat au cours de la mesure.

Le diagramme de DRX  $\theta/2\theta$  (**figure III.24a**) montre une orientation (010) et (0 10 1) de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$ . Ces deux orientations sont reconnaissables par leurs longs cristaux allongés (010), disposés perpendiculairement les uns par rapport aux autres, et pas des cristaux en forme de gros pavés ("toits d'usine") (0 10 1) (**figure III.24b**).

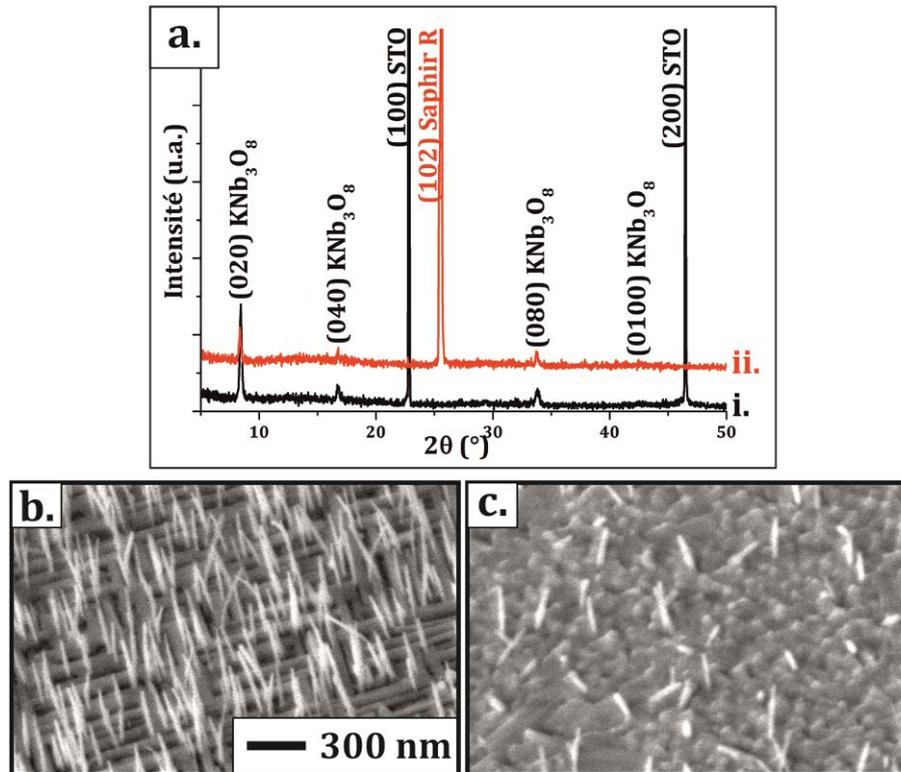


**Figure III.24.** (a) Diagramme de DRX  $\theta/2\theta$  et (b) micrographies MEB d'une couche mince de  $K_4Nb_6O_{17}$  déposée sur (100)  $SrTiO_3$  à une température inférieure à  $600^\circ C$ , à partir d'une cible  $K_{0,8}NbO_3$ .

### IV.3. Croissance de la phase $KNb_3O_8$

Dans le but d'obtenir des films purs de  $KNb_3O_8$ , nous avons surtout joué sur la composition de la cible. Il a été nécessaire d'abaisser la teneur en potassium dans la cible, pour cela, une cible de composition nominale  $K_{0,45}NbO_3$  a été synthétisée. Les dépôts ont été réalisés à la température de  $600^\circ C$  sur des substrats (100)  $SrTiO_3$  et saphir R.

Le diagramme de DRX nous montre que ce film est essentiellement composé de la phase  $KNb_3O_8$ , orientée (010) (**figure III.25a**). Cependant, l'observation par microscopie électronique à balayage, sur les deux substrats, révèle la présence de fins nanorods ou nano-rubans, à la surface de l'échantillon (**figure III.25b** et **III.25c**). Ces nano-rubans correspondent à la phase TTB, mais la quantité de matière présente n'est pas suffisante pour que l'on puisse observer un pic de diffraction de ce composé.

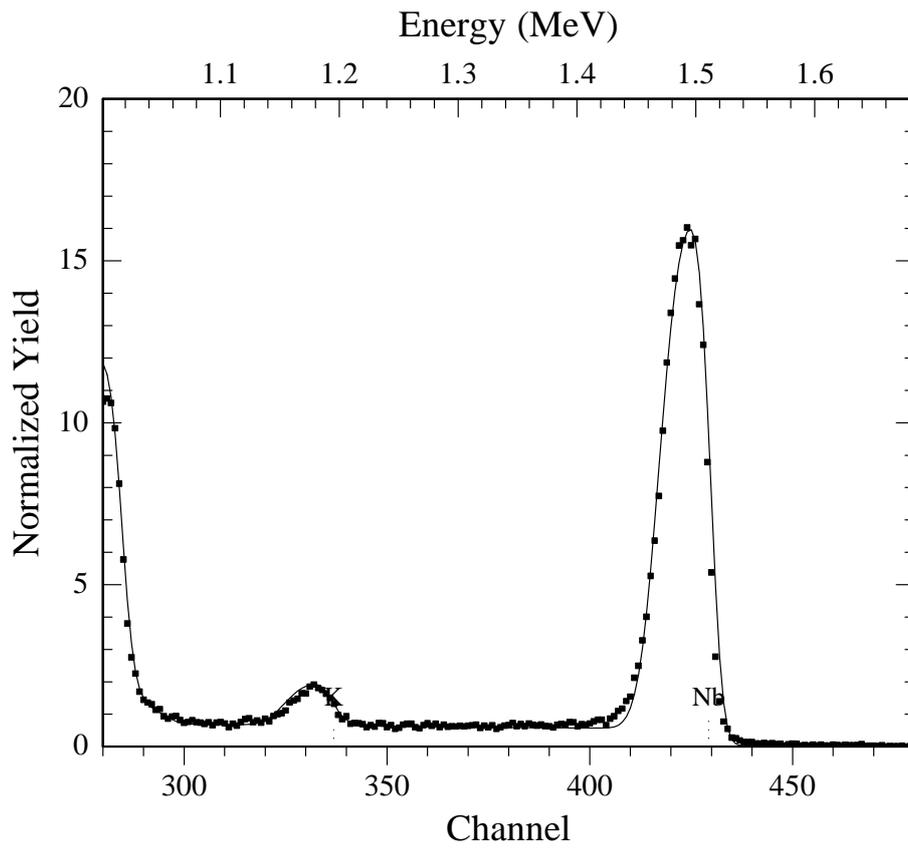


**Figure III.25.** (a) Diagrammes de DRX sur (100) SrTiO<sub>3</sub> (i) et saphir R (ii), (b) et (c) micrographies MEB de couches minces de KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> déposées à partir d'une cible de composition K<sub>0,45</sub>NbO<sub>3</sub>, à 600°C sur (100) SrTiO<sub>3</sub> et saphir R, respectivement.

Sur (100) SrTiO<sub>3</sub>, la phase KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est reconnaissable sur l'image par la croissance de long cristaux allongés dans le plan, dans deux directions perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Sur saphir R, bien que la croissance soit orientée (020), la morphologie est différente et beaucoup plus désordonnée.

Une étude reste à mener afin d'obtenir cette phase KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sans les nano-rubans.

Pour ce film, les analyses EDS donnent un rapport K/Nb de 0,30, en accord avec celui attendu pour la phase KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Cette phase est la seule à avoir été obtenue pure sur saphir R, c'est pourquoi un dépôt dans les mêmes conditions a été réalisé pendant une durée de 20 minutes afin d'avoir une plus faible épaisseur, pour réaliser des mesures RBS, pour approfondir l'analyse de composition. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Jacques Perrière de l'Institut des Nanosciences de Paris. Les résultats donnés dans la **figure III.26**, ont révélé un rapport K/Nb de 0,375 confirmant ceux obtenus par EDS, méthode moins précise pour les couches minces.



**Figure III.26.** Spectre RBS d'une couche mince de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  déposée sur saphir R.

## Conclusions

Au cours de ce troisième chapitre, nous avons étudié avec une approche diagramme de phase, la croissance du système KN en couches minces. Avec le même raisonnement qu'à l'état massif, nous nous sommes servis du rapport K/Nb afin d'obtenir les différents composés que comporte ce système, mais hors conditions thermodynamiques.

Il a été mis en évidence la croissance successive des phases  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  (et sa forme tri-hydratée  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et  $\text{KNbO}_3$  de ce système KN, à partir de cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$ , de teneurs  $x$  croissantes en potassium. Chacun de ces composés possède une morphologie qui lui est propre en fonction de sa structure cristalline et de sa direction de croissance, ce qui permet de les reconnaître. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats (100)  $\text{SrTiO}_3$  et saphir R, ce qui a révélé une influence importante du substrat sur la croissance et la morphologie de ces couches minces. Excepté  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ , les autres composés ont une croissance orientée sur chacun des deux substrats.

Avec l'augmentation de la température de dépôt, nous avons observé l'apparition d'une phase de structure bronze de tungstène quadratique (ou TTB), dont la croissance sous forme de nanorods verticaux la rend identifiable. Il a donc été déduit que la température était un facteur important pour la croissance de ce composé.

Nous avons ensuite étudié l'influence des différents paramètres de dépôt. Nous avons montré que l'augmentation de l'énergie du laser entraîne une diminution du rapport K/Nb dans les films (augmentation de la volatilité du potassium) et un dépôt de matière plus important. Il a également été mis en évidence que la phase  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  avait tendance à croître selon l'orientation (0 10 1) lorsque le rapport K/Nb diminue. La même observation a été faite pour des dépôts réalisés sous une pression partielle d'oxygène plus élevée, en effet, la présence de ce gaz freine les atomes de potassium qui se déposent en une quantité moindre sur le substrat d'où une diminution de la teneur en K.

L'étude de l'influence de la distance cible-substrat a révélé une diminution du rapport K/Nb à mesure que l'on éloigne le substrat de la cible. Cela provoque, selon la composition de la cible de dépôt, soit l'apparition de l'orientation (0 k 1) de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  au détriment de l'orientation (0 1 0) (pour une cible  $\text{KNbO}_3$ ), soit la disparition totale de ce

composé au profit de la phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  (cibles moins riches). Il a donc été conclu que le système KN est très sensible aux variations des conditions de dépôt et qu'il faut donc jouer sur ces paramètres pour obtenir des films monophasés.

Dans ce cadre, nous avons réussi à obtenir des films **monophasés** composés de la phase TTB, soit par recuit d'échantillons initialement composés ou non de cette phase, soit par augmentation de la température de dépôt. Cette étude a également montré qu'il était possible de contrôler la direction de croissance de ce composé par l'utilisation de différents substrats  $\text{SrTiO}_3$  orientés (100) et (110). Nous avons également mis en évidence que le traitement des substrats (100)  $\text{SrTiO}_3$  est nécessaire afin d'améliorer la pureté des films. Enfin, il a été souligné l'importance de la température de dépôt sur la croissance verticale ou horizontale des nanorods de TTB.

L'obtention de films monophasés de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  a été plus difficile en raison de l'existence de ce composé sur une large gamme de teneur en potassium et qu'il est souvent obtenu accompagné de la phase  $\text{KNbO}_3$  pour des teneurs élevées en potassium dans les cibles, et de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  pour des teneurs plus faibles. Cependant, cela a été possible sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  orienté (110). Le composé  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  a été obtenu sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  et saphir R mais en présence de nano-rubans non visibles sur les diagrammes de DRX, correspondant à la phase TTB. La croissance de films monophasés doit cependant être encore étudiée.

Au cours de cette étude, nous avons démontré que le système KN est très complexe, et que la coexistence de plusieurs phases rend difficile l'obtention de celles-ci séparément les unes des autres. En effet, nous avons réalisé de nombreuses expériences afin d'optimiser les conditions de dépôts pour obtenir des films monophasés et bien que nous ayons obtenu avec succès certaines phase pures, orientées, il est encore possible de les améliorer.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons plus en détails à l'influence de la stœchiométrie sur des films minces de  $\text{KNbO}_3$ . Il sera également consacré à l'étude détaillée de la croissance et de la structure de tous les composés obtenus sur les différents substrats, ainsi qu'aux différentes propriétés observées.

## **Chapitre IV**

# **Etude microstructurale, épitaxiale et propriétés des couches minces des phases du système KN**

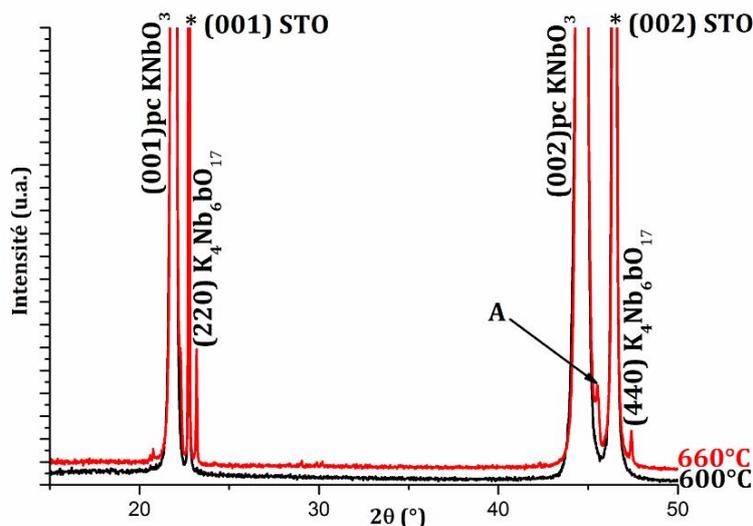


Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu différentes phases du système KN en couches minces et nous avons pu optimiser leurs conditions de synthèse. Pour chacune de ces phases, nous avons mené une étude détaillée de leurs propriétés microstructurales et de croissance, qui sera présentée dans ce chapitre qui se divise en 4 parties. Nous nous intéresserons successivement aux couches minces épitaxiées de  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et TTB.

## I. Etude de couches minces de $\text{KNbO}_3$

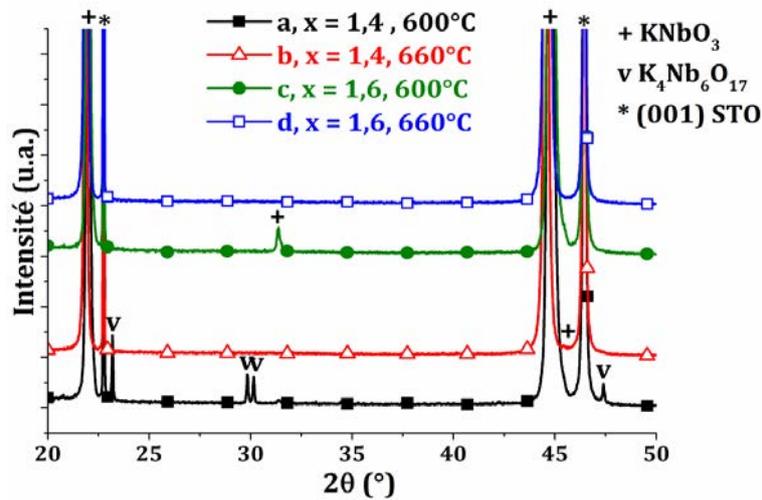
### I.1. Etude structurale et microstructurale

Les dépôts réalisés à partir de la cible  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  avec  $x = 1,4$  aux températures de  $600^\circ\text{C}$  (*Chapitre III partie I.1*) et  $660^\circ\text{C}$  (*Chapitre III partie II.1*), nous ont menés à étudier avec plus de précision l'influence de la stœchiométrie sur des couches minces de  $\text{KNbO}_3$ . Au cours de l'étude, il a été observé sur ces films minces que le pic de diffraction de ce composé  $\text{KNbO}_3$  se décalait vers les petits angles (**figure IV.1**), et qu'un deuxième pic de faible intensité (noté A) apparaissait. Afin de pouvoir comparer ces couches minces de  $\text{KNbO}_3$ , avec des couches de composition stœchiométrique (obtenues à  $600^\circ\text{C}$  à partir d'une cible enrichie à 60 % mol. en  $\text{KNO}_3$  d'après les travaux antérieurs de l'équipe [5,132]), une série de dépôts a été réalisée à partir de cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  avec  $x = 1,4$  et  $1,6$ , aux températures de  $600^\circ\text{C}$  et  $660^\circ\text{C}$ , sur des substrats (001)  $\text{SrTiO}_3$  et saphir R.



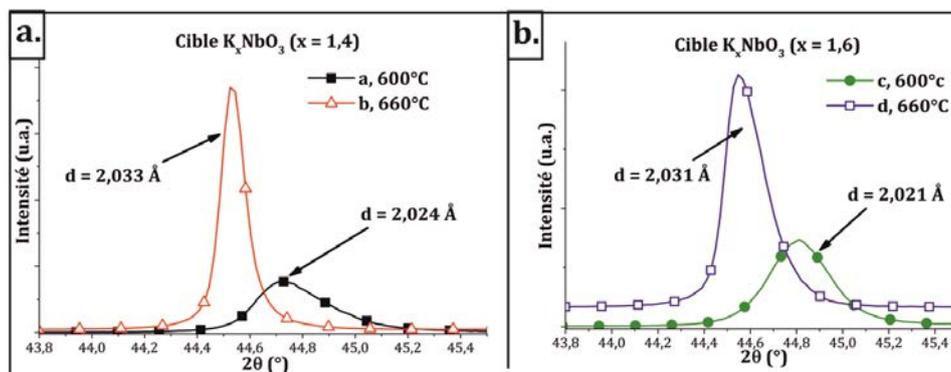
**Figure IV.1.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces de  $\text{KNbO}_3$  sur (001)  $\text{SrTiO}_3$  déposées à partir de la cible  $\text{K}_{1,4}\text{NbO}_3$  à des températures de  $600^\circ\text{C}$  et  $660^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus sur le titanate de strontium montrent une croissance majoritaire de la phase pseudo-cubique  $\text{KNbO}_3$  orientée  $(001)_{\text{pc}}$  (**figure IV.2**).



**Figure IV.2.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces de  $\text{KNbO}_3$  sur  $(001)$   $\text{SrTiO}_3$  déposées à partir de cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $x = 1,4$  et  $1,6$ ), à des températures de  $600^\circ\text{C}$  et  $660^\circ\text{C}$ .

Le film obtenu à  $600^\circ\text{C}$  à partir d'une cible enrichie à 60 % mol. en potassium ( $x = 1,6$ ) est constitué de la phase  $\text{KNbO}_3$  orthorhombique, stable à température ambiante, en accord avec les études antérieures. La couche mince est orientée préférentiellement selon  $[001]_{\text{pc}}$  ( $2\theta_{001} = 21,98^\circ$  et  $2\theta_{002} = 44,810^\circ$ ) et dans une moindre mesure selon  $[011]_{\text{pc}}$  ( $2\theta = 31,37^\circ$ ). La couche mince déposée à  $660^\circ\text{C}$  est orientée uniquement selon  $[001]_{\text{pc}}$  mais le pic de diffraction est décalé vers les petits angles ( $2\theta_{001} = 21,87^\circ$  et  $2\theta_{002} = 44,56^\circ$ ) (**figure IV.3b**), ce qui correspond à une augmentation du paramètre de maille de la valeur  $c_{\text{pc}} = 4,042 \text{ \AA}$  à  $c_{\text{pc}} = 4,062 \text{ \AA}$ . Le pic A observé précédemment n'apparaît pas pour cet échantillon.



**Figure IV.3.** Diagrammes RX montrant les pics de diffraction  $(002)_{\text{pc}}$  de films minces de  $\text{KNbO}_3$  sur  $(001)$   $\text{SrTiO}_3$  déposés aux températures de  $600^\circ\text{C}$  et  $660^\circ\text{C}$  à partir des cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  avec (a)  $x = 1,4$  et (b)  $x = 1,6$ .

Pour les films obtenus à partir d'une cible moins riche en potassium ( $x = 1,4$ ), à  $600^\circ\text{C}$ , nous observons la formation de la structure  $o\text{-KNbO}_3$  orthorhombique et du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  alors qu'à  $660^\circ\text{C}$ , on observe également un décalage du pic de diffraction  $(001)_{\text{pc}}$  de la phase  $\text{KNbO}_3$  vers les petits angles (**figure IV.3a**), correspondant à l'augmentation de la valeur de  $c_{\text{pc}}$  de  $4,048 \text{ \AA}$  à  $4,066 \text{ \AA}$ . Nous pouvons également noter l'apparition d'un pic de faible intensité (trop faible pour être vu dans la **figure IV.3a**) à  $2\theta = 45,44^\circ$ , correspondant au pic A observé lors des premiers résultats.

Pour les deux dépôts obtenus à  $660^\circ\text{C}$ , le décalage du pic de diffraction s'accompagne d'une augmentation de l'intensité et d'une diminution de la largeur à mi-hauteur. Ceci peut être dû à une meilleure cristallinité des films, à une augmentation de la taille des cristallites, et/ou à plus grande épaisseur des films. En effet, la largeur des pics de diffraction peut être corrélée à la hauteur des cristaux constituant la couche si cette hauteur est égale à l'épaisseur de la couche (autrement dit, si la couche est constituée en épaisseur d'un seul cristal, et non d'un empilement de cristaux).

La croissance de la phase  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  en conditions sous-stœchiométriques en potassium est un phénomène bien connu lorsqu'on cherche à synthétiser la phase  $\text{KNbO}_3$  à l'état massif (monocristal, poudre) [180-182] et sous forme de couche mince [132,183-184].

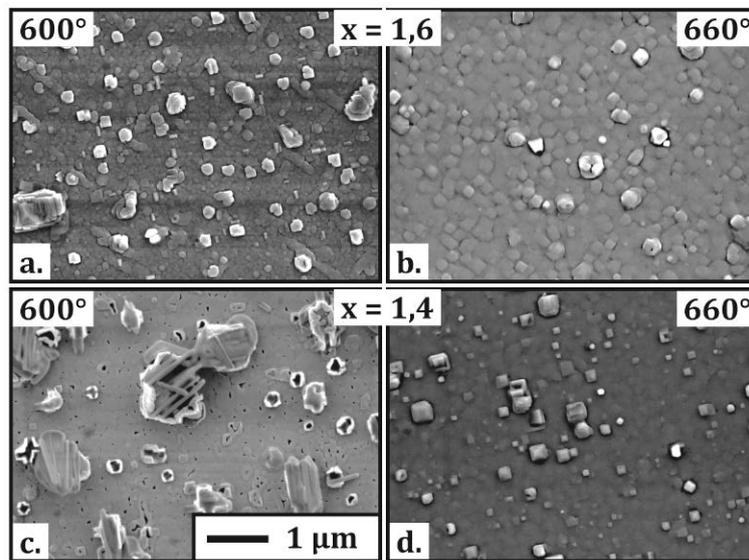
En revanche, l'augmentation du paramètre de maille hors-du-plan de couches minces de  $\text{KNbO}_3$  avec l'augmentation de la température de dépôt n'a été reportée qu'une fois à notre connaissance, par T. Arai *et al.* [185]. Ces auteurs ont synthétisé par PLD (à  $700^\circ\text{C}$ , à partir d'une cible enrichie en potassium ( $x = 2,22$ ), et sur  $\text{La}:(001)\text{SrTiO}_3$ ) un film de  $\text{KNbO}_3$  avec un ratio  $\text{K/Nb} = 0,96$ , possédant un paramètre de maille hors-du-plan de valeur  $4,07 \text{ \AA}$ . Ils ont également observé que ce film présente une rocking-curve de faible largeur ( $0,19^\circ$ ). Ces auteurs font l'hypothèse d'une possible croissance de la phase  $\text{KNbO}_3$  quadratique pour expliquer l'augmentation du paramètre de maille (les paramètres de cette phase haute température sont égaux à  $a_{\text{q}} = 3,9997 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{q}} = 4,063 \text{ \AA}$  et ce dernier est estimé à  $4,07 \text{ \AA}$  à température ambiante par extrapolation de la valeur à  $220^\circ\text{C}$  en utilisant le coefficient d'expansion thermique dans la phase quadratique). Le paramètre  $c_{\text{q}}$  est plus grand que ceux de la structure orthorhombique décrits dans la maille pseudo-cubique ( $a_{\text{pc}} = 3,971 \text{ \AA}$  et  $b_{\text{pc}} \approx c_{\text{pc}} = 4,036 \text{ \AA}$ ), d'où le déplacement du pic de diffraction.

A ce stade, il nous semble plus prudent de considérer d'une façon plus générale la formation à température ambiante d'une forme quadratique de  $\text{KNbO}_3$  possiblement sous-stœchiométrique en potassium, plutôt que la stabilisation à température ambiante de la forme quadratique haute température. Une seconde hypothèse à considérer est la contraction de la maille orthorhombique par le substrat provoquant une diminution du paramètre de maille dans le plan et une augmentation du paramètre de maille hors-du-plan. M. Tyunina *et al.* ont récemment montré qu'un film très mince de  $\text{KNbO}_3$  épitaxié sur  $\text{SrTiO}_3$  présentait un paramètre hors-du-plan  $c$  de valeur plus élevée que le matériau massif par effet de contrainte du substrat [186]. Le matériau obtenu est présenté comme étant une nouvelle phase quadratique ferroélectrique [186]. Lee *et al.* ont également obtenu une phase  $\text{KNbO}_3$  de symétrie quadratique par effet de contrainte d'un substrat  $\text{Rh}(001)$  de paramètre de maille  $a = 3,80 \text{ \AA}$ , induisant une valeur de paramètre hors-du-plan de  $\text{KN} c = 4,10 \text{ \AA}$ , donnant lieu à une augmentation des performances ferroélectrique et piézoélectrique [187]. Cependant, des études antérieures sur la croissance épitaxiale de  $\text{KNbO}_3$  sur STO ont montré qu'au-delà une épaisseur critique de quelques nanomètres, la contrainte relaxe par formation de dislocations et de microdomaines [188]. Enfin, une troisième hypothèse est la formation d'une phase orthorhombique lacunaire. Par la suite, nous désignerons cette phase  $o'$ - $\text{KNbO}_3$ .

Sur les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de l'échantillon synthétisé en conditions stœchiométriques ( $600^\circ\text{C}$ , cible  $\text{K}_{1,6}\text{NbO}_3$ ) (**figure IV.4a**), nous pouvons observer les cristaux cubiques parallèles aux côtés du substrat caractéristiques de la phase  $\text{KNbO}_3$  orientée  $(001)_{\text{pc}}$  et présentant une croissance cube-sur-cube sur le substrat ainsi que quelques cristaux rectangulaires caractéristiques de l'orientation  $(011)_{\text{pc}}$ . Les cristaux les plus nombreux, en arrière plan sont de petite taille (environ 50-100 nm). D'autres cristaux, épars dans le film sont de forme plus régulière, de plus grande taille ainsi que de plus grande hauteur. Le dépôt réalisé à partir de la même cible à plus haute température (**figure IV.4b**) est constitué de cristaux de plus grande taille (environ 200 nm), de forme plus régulière. Ce dépôt est plus homogène et de meilleure qualité cristalline que le précédent. Les cristaux sont de forme carrée et sont tournés de  $45^\circ$  par rapport aux arêtes du substrat.

Le dépôt réalisé à  $600^\circ\text{C}$  à partir de la cible  $\text{K}_{1,4}\text{NbO}_3$  est constitué de grains de phase pérovskite de forme plus irrégulière que le dépôt synthétisé à la même

température à partir de la cible  $K_{1,6}NbO_3$  (**figure IV.4c**). Cette couche pérovskite est également plus lisse; la taille des grains est d'environ 100 nm. On observe la présence de cristaux de  $K_4Nb_6O_{17}$  formant des amas de lamelles orientées verticalement ou horizontalement. Avec l'augmentation de la température de dépôt (**figure IV.4d**) nous pouvons également voir que la taille des cristaux situés en arrière-plan est plus grande (150 nm), et que leur forme est carrée. Cette meilleure qualité cristalline et cette plus grande taille de cristaux observées pour les deux dépôts synthétisés à 660°C expliquent l'affinement des pics de diffraction.

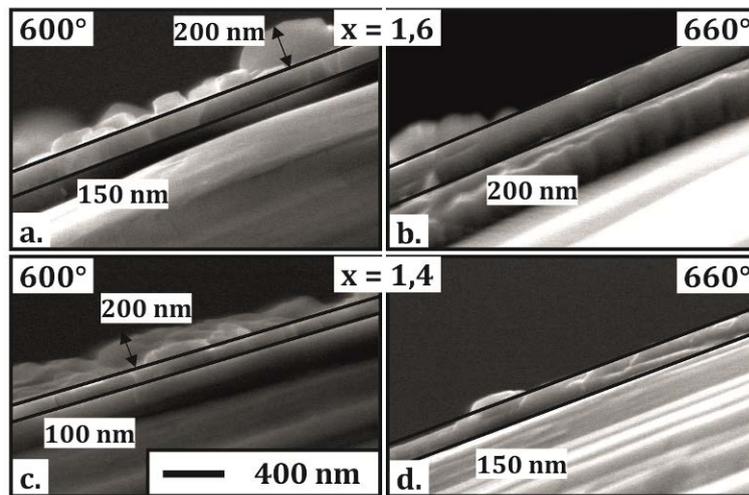


**Figure IV.4.** Micrographies MEB de films minces de  $KNbO_3$  sur  $(100) SrTiO_3$  déposés aux températures de 600°C (a) et (c) et 660°C (b) et (d) à partir des cibles  $K_xNbO_3$  ( $x = 1,4$  et  $1,6$ ).

Les clichés MEB réalisés pour mesurer l'épaisseur des films montrent pour chaque échantillon, une couche dense (**figure IV.5**). Les dépôts réalisés à 600°C à partir des cibles de composition  $K_{1,4}NbO_3$  et  $K_{1,6}NbO_3$  ont une épaisseur de 100 nm et 150 nm, respectivement. Les dépôts réalisés à 660°C correspondants ont une épaisseur de 150 nm et 200 nm.

Nous pouvons faire deux constats. Les films déposés à 600°C sont constitués de gros amas de cristaux d'une hauteur d'environ 300 nm, ce qui pourrait expliquer la différence de qualité cristalline observée entre ces films et ceux déposés à 660°C. Nous observons également que les films élaborés à partir de la cible  $K_{1,6}NbO_3$  sont un peu plus épais que ceux élaborés à partir de la cible  $K_{1,4}NbO_3$ . Cela peut être dû à une différence de densité du film ou à une différence de densité de la cible, en effet, on peut faire

l'hypothèse que la matière sera plus facile à ablater sur une cible peu dense, et donc que le dépôt sera plus épais.



**Figure IV.5.** Micrographies MEB en vue transverse de films minces de  $\text{KNbO}_3$  sur  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$  déposés aux températures de  $600^\circ\text{C}$  (a) et (c) et  $660^\circ\text{C}$  (b) et (d) à partir des cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $x = 1,4$  et  $1,6$ ).

Sur saphir R, les couches minces déposées à partir de la cible  $\text{K}_{1,4}\text{NbO}_3$  sont composées de  $\text{KNbO}_3$  et  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , alors que celles déposées à partir de la cible  $\text{K}_{1,6}\text{NbO}_3$  ne contiennent que  $\text{KNbO}_3$  (**figure IV.6**). Contrairement aux films précédents élaborés sur  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ , nous n'observons pas de décalage des pics de diffraction  $\{011\}_{\text{pc}}$  (**figure IV.7**), qui correspondent à la phase orthorhombique stable à température ambiante, avec un paramètre de maille  $c_{\text{pc}}$  compris entre  $4,024$  et  $4,032$  Å.

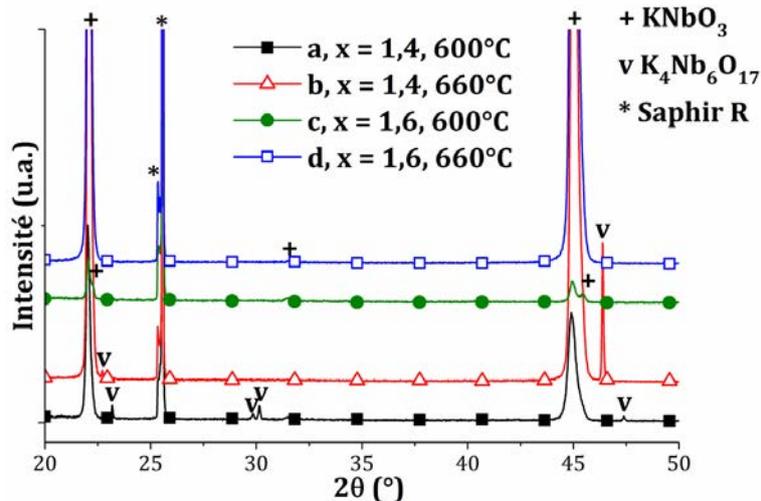
Les pics des films synthétisés à plus haute température sont plus fins et de plus grande intensité, ce qui indique une meilleure cristallinité de ces dépôts par rapport à ceux déposés à  $600^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, le film élaboré à  $600^\circ\text{C}$ , à partir de la cible  $\text{K}_{1,4}\text{NbO}_3$  présente un pic supplémentaire à environ  $2\theta = 45,45^\circ$ , correspondant au pic  $\{200\}_{\text{pc}}$  ( $d = 1,9942$  Å) de la phase orthorhombique (précédemment appelé pic A), indiquant la possible présence de domaines  $a$  dans ce film, avec  $a_{\text{pc}} = 3,99$  Å.

Parmi les travaux portant sur la croissance de films de  $\text{KNbO}_3$ , il en existe très peu indiquant la présence de domaines  $a$  et/ou de croissance préférentielle selon  $(100)$ . I.T. Weber *et al.* ont observé un pic de diffraction de très faible intensité correspondant à l'orientation  $(100)$  pour un film synthétisé par dip coating et cristallisé à  $500^\circ\text{C}$  [189]. S. Chattopadhyay *et al.* observent les deux orientations dans des films synthétisés par

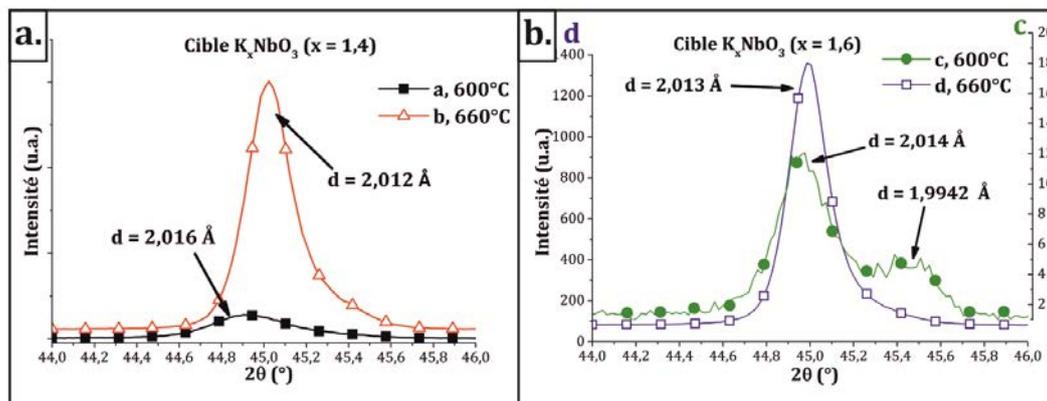
MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) à 800°C [131]. W. L. Suchanek a synthétisé par voie hydrothermale à 200°C des films de KNbO<sub>3</sub> sur SrTiO<sub>3</sub> et a montré qu'une concentration élevée du précurseur KOH dans les solutions induisait une orientation préférentielle (100), en plus de l'orientation (001)<sub>pc</sub> pour des films de grande épaisseur (3,5 µm) [184].

G.K.L. Goh *et al.* observent également les 2 orientations (001)<sub>pc</sub> et (100)<sub>pc</sub> pour des films synthétisés par la même méthode, y compris pour des films très minces [190]. Ils reportent également que la phase possède des paramètres de maille  $c_{pc} = 4,041 \text{ \AA}$  et  $a_{pc} = 3,993 \text{ \AA}$  légèrement plus élevés que ceux du matériau massif. L'augmentation de volume de la maille est associée à l'incorporation de protons dans la structure, due à la méthode de synthèse, cette expansion du réseau augmentant avec la concentration de KOH. L'augmentation des paramètres de maille induit des valeurs de mismatch comparables pour les deux orientations et permet à l'orientation (100)<sub>pc</sub> d'être compétitive par rapport à l'orientation (001)<sub>pc</sub>.

N. Kumada *et al.* ont reporté des résultats similaires pour des films synthétisés par voie hydrothermale mais ils associent les différentes positions des pics de diffraction à la formation des structures cubique, quadratique et orthorhombique qui dépend de la température de réaction et du ratio KOH/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [191]. La phase orthorhombique est obtenue pour les ratios et les températures les plus élevées, la phase cubique est obtenue pour les ratios les plus bas, la phase quadratique est obtenue dans les autres situations. Les ratios molaires K/Nb de chaque phase sont égaux à 0,91, 0,94 et 0,98, respectivement. Dans cette étude, il est démontré que les ions K<sup>+</sup> sont remplacés dans les phases cubique et quadratique, et pas dans la phase orthorhombique, par des protons et des molécules d'eau.



**Figure IV.6.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces de  $\text{KNbO}_3$  sur saphir R déposées à partir de cible  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $x = 1,4$  et  $1,6$ ), à des températures de  $600^\circ\text{C}$  et  $660^\circ\text{C}$ .



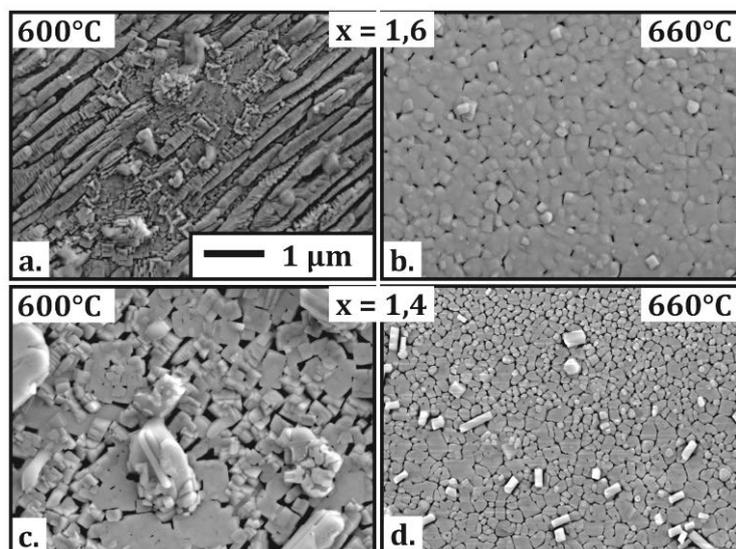
**Figure IV.7.** Pics de diffraction  $(002)_{pc}$  de films minces de  $\text{KNbO}_3$  sur saphir R déposés aux températures de  $600^\circ\text{C}$  et  $660^\circ\text{C}$  à partir des cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  avec (a)  $x = 1,4$  et (b)  $x = 1,6$ . Sur le graphe (b), l'échelle en ordonnée, choisie pour une meilleure lecture, n'est pas la même pour les deux diagrammes. L'ordonnée gauche correspond à l'échantillon d et l'ordonnée droite correspond à l'échantillon c.

Les micrographies MEB des couches minces élaborées sur saphir R montrent une morphologie différente de celle obtenue sur  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ . Bien que la croissance de  $\text{KNbO}_3$  soit orientée, nous pouvons observer un certain désordre dans le plan du substrat. La croissance en partie texturée de  $\text{KNbO}_3$  sur saphir a déjà été observée au cours d'études antérieures réalisées dans l'équipe. L'échantillon élaboré à  $660^\circ\text{C}$  à partir de la cible  $\text{K}_{1,6}\text{NbO}_3$  est le plus homogène et le plus lisse (**figure IV.8b**).

Le dépôt synthétisé à  $600^\circ\text{C}$  (**figure IV.8a**) présente plusieurs morphologies de grains, certains, majoritaires, formant des chaînes de cristaux alignés selon une des arêtes de la maille de saphir R (orientée à  $45^\circ$  des côtés du substrat), d'autres grains de très petites tailles de forme rectangulaire pouvant être associés à l'orientation  $\langle 110 \rangle_{pc}$ .

Enfin, d'autres cristaux de forme triangulaire, en faible nombre, peuvent correspondre à une orientation  $\{111\}_{pc}$  non détectée par DRX.

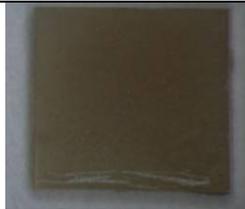
Le film synthétisé à 660°C à partir de la cible moins riche en potassium (**figure IV.8d**) présente une croissance de grains isotropes dans le plan comme le film élaboré à partir de la cible  $K_{1,6}NbO_3$  (**figure IV.8b**) mais une plus grande distribution de taille de grains, les cristaux les plus grands étant possiblement les cristaux lamellaires  $K_4Nb_6O_{17}$  orientés selon [010]. Les cristaux rectangulaires correspondent quant à eux à d'autres orientations de la même phase, telles que [110] et [001]. Le 4<sup>ème</sup> dépôt (**figure IV.8c**) est constitué de grains de pérovskite désorientés dans le plan, de grains cristaux de  $K_4Nb_6O_{17}$  orientés selon [010] et de lamelles de la même phase formant des amas.



**Figure IV.8.** Micrographies MEB de films minces de  $KNbO_3$  sur saphir R déposés aux températures de 600°C (a) et (c) et 660°C (b) et (d) à partir des cibles  $K_xNbO_3$  ( $x = 1,4$  et  $1,6$ ).

Nous avons déterminé les paramètres de maille dans le plan et hors-du-plan de 3 des films synthétisés sur  $SrTiO_3$ , en utilisant la méthode présentée au *Chapitre II paragraphe II.2.e*. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le **tableau IV.1**, ainsi que les résultats portant sur les dépôts sur saphir R.

Sur  $SrTiO_3$ , le paramètre de maille  $a_{pc}$  déterminé pour la phase orthorhombique  $o-KNbO_3$  est proche de la valeur du cristal à l'état massif ( $a_{pc} = 3,971 \text{ \AA}$ ), alors que le paramètre hors-du-plan est un peu plus élevé (pour le matériau massif,  $c_{pc} = 4,036 \text{ \AA}$ ). En tenant compte de l'erreur de mesure, la valeur de ce paramètre pour les dépôts sur saphir correspond en revanche à la valeur du matériau massif.

<b>Echantillon / (100) SrTiO<sub>3</sub></b>	<b>a1</b>	<b>b1</b>	<b>c1</b>	<b>d1</b>
Cible K <sub>x</sub> NbO <sub>3</sub>	x = 1,4	x = 1,4	x = 1,6	x = 1,6
T de dépôt	600°C	660°C	600°C	660°C
Phases	o-KNbO <sub>3</sub> + K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	o-KNbO <sub>3</sub> + domaines a	o-KNbO <sub>3</sub>	o-KNbO <sub>3</sub>
EDS MEB (K/Nb)	1,27	1	1	1
Photographies				
c <sub>pc</sub> (Å)	4,048	4,066	4,041	4,062
(c/a) <sub>rc</sub>	-	1,02	1,01	1,02
a <sub>rc</sub> (Å)	-	3,984	3,979	3,982
a <sub>2θ</sub> (Å)	-	3,951	3,953	3,984
<b>Echantillon /Saphir R</b>	<b>a2</b>	<b>b2</b>	<b>c2</b>	<b>d2</b>
Cible K <sub>x</sub> NbO <sub>3</sub>	x = 1,4	x = 1,4	x = 1,6	x = 1,6
T de dépôt	600°C	660°C	600°C	660°C
Phases	o-KNbO <sub>3</sub> + K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	o'-KNbO <sub>3</sub> + K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	o-KNbO <sub>3</sub> + domaines a	o'-KNbO <sub>3</sub>
EDS MEB (K/Nb)	1,7	1	1	1,1
Photographies				
c (Å)	4,032	4,024	4,028	4,026

**Tableau IV.1.** Phases en présence, valeurs des paramètres de maille *a* et *c* et composition des phases pérovskites dans les couches minces de KNbO<sub>3</sub> déposées à 600°C et 660°C à partir de cibles K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (*x* = 1,4 et 1,6) sur des substrats (100) SrTiO<sub>3</sub> et saphir R.

Cette différence de résultats entre les deux substrats peut être due, soit à une différence de mismatch sur SrTiO<sub>3</sub> entraînant une déformation de la maille, soit à la formation d'une phase pérovskite différente, en lien avec une possible différence de stœchiométrie. En effet, on peut supposer que la température de surface des deux types de substrat est différente (température plus faible sur saphir que sur SrTiO<sub>3</sub>) et soit à l'origine d'une différence de composition des films déposés. Cette même hypothèse expliquerait que la phase o'-KNbO<sub>3</sub> ne soit pas observée sur saphir. Par ailleurs, nous

constatons que les films obtenus à 600°C sont de moins bonne qualité cristalline que des films synthétisés antérieurement dans les mêmes conditions, cela pouvant être dû à une différence de température réelle, le système de chauffage étant moins performant au fur et à mesure de son utilisation.

Les analyses EDS des films minces constitués uniquement de  $\text{KNbO}_3$  donnent un ratio K/Nb de 1, indiquant une bonne stœchiométrie globale des films. Ceux constitués de  $\text{KNbO}_3$  et  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  ont un ratio supérieur à 1, excepté celui élaboré sur saphir R à 660°C à partir de la cible  $\text{K}_{1,4}\text{NbO}_3$ . Il semblerait donc que dans certains films, une partie du potassium forme le composé  $\text{KNbO}_3$ , alors que l'autre partie, même infime, forme le composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , souvent sous-stœchiométrique, comme il l'a été précisé précédemment.

Nous avons observé que les couches minces de  $\text{KNbO}_3$  présentaient des couleurs différentes en fonction de leurs conditions de dépôts (**tableau IV.1**) : les dépôts réalisés à 600°C sont blancs, ceux réalisés à 660°C, prennent une teinte brune sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ , et des teintes bleue et rose sur saphir R, selon la composition de la cible de départ.

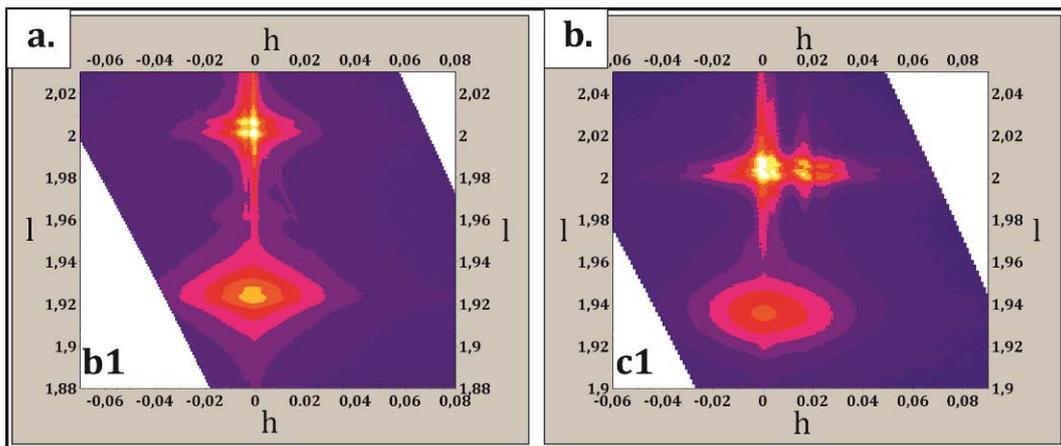
Des changements de couleur similaires ont déjà été observés par K. Kudo *et al.* lors de travaux portant sur la croissance de monocristaux de  $\text{KNbO}_3$  [180]. Cette étude a démontré que le composé  $\text{KNbO}_3$  pouvait prendre différentes couleurs en fonction de la teneur en potassium de la matière fondue (melt) à partir de laquelle croît le cristal. Sur le cristal élaboré par solidification directionnelle, il a été mis en évidence la formation d'une phase  $\text{KNbO}_3$  stœchiométrique séparée en trois régions le long du cristal : une zone de couleur rouge pâle dont la composition de fusion a été calculée comme étant égale à 51-52 % mol. en  $\text{K}_2\text{O}$ , une région de couleur blanc laiteux pour une composition de fusion calculée à 52-57 % mol., et région de couleur bleue pour une composition de fusion de 57-67 % mol. Nous obtenons donc des résultats proches de ceux de Kudo *et al.*, à savoir des films de composition stœchiométrique de couleur blanche et des films probablement sous-stœchiométriques de couleur rose sur saphir et marron sur STO.

Il est cependant impossible à ce stade de déterminer avec exactitude la stœchiométrie de chaque phase présente sur les films minces multiphasés. Des analyses par EDS couplées à la microscopie électronique en transmission sont en perspective afin de connaître la composition des films de  $\text{KNbO}_3$ .

## I.2. Cartographie de l'espace réciproque

Afin de déterminer si les films présentant un paramètre  $c$  plus élevé étaient contraints ou non par le substrat, nous avons réalisé des cartographies de l'espace réciproque (002) (**figure IV.9**) et (-103) sur les films b1 (o'-KNbO<sub>3</sub>) et c1 (o-KNbO<sub>3</sub>) (**figure IV.10**) déposés sur (100) SrTiO<sub>3</sub>.

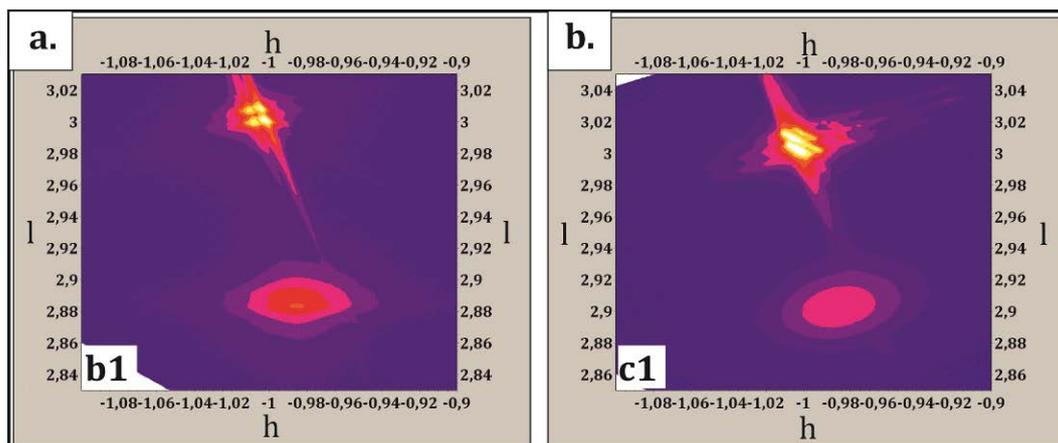
Les cartographies (002) montrent une tache alignée sur  $h = 0$  et  $l = 2$  et qui correspond au substrat, et une seconde tache située à  $l = 1,923$  soit 4,06 Å pour l'échantillon c1, correspondant à la phase KNbO<sub>3</sub>. Nous pouvons également observer sur la cartographie de l'échantillon b1, la présence d'une petite tache située à  $l = 1,935$ , soit 4,04 Å, qui pourrait correspondre à la réflexion (200) de la structure quadratique de KNbO<sub>3</sub>, donc due à la présence de domaines  $a$ . Ceci est en accord avec l'observation d'un pic A sur le scan  $\theta/2\theta$  de la **figure IV.2**.



**Figure IV.9.** Cartographies symétriques (002) des films b1 (a) et c1 (b) sur (100) SrTiO<sub>3</sub>.

Sur les cartographies asymétriques (-103) des échantillons la tache située à  $h = -1$  et  $l = 3$  correspond au substrat, et la tache située à  $h = -0,985$  et  $l = 2,884$  (c1) et  $h = -0,983$  et à  $l = 2,9022$ , correspond à la couche mince. Dans le cas d'un film contraint par le substrat, la tache de diffraction du film est alignée verticalement avec celle du substrat.

Pour les deux échantillons la tache de la couche mince n'est pas alignée avec celle de SrTiO<sub>3</sub>. De ces informations nous pouvons dire que les couches minces de KNbO<sub>3</sub> sur (100) SrTiO<sub>3</sub> élaborées au cours de ce travail ne sont pas contraintes par le substrat.

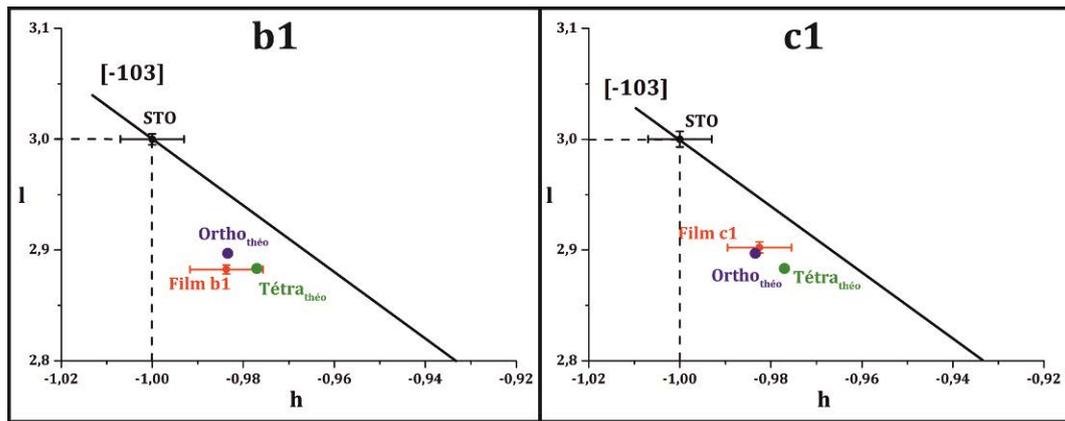


**Figure IV.10.** Cartographies asymétriques (-103) des échantillons b1 (a) et c1 (b) sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ .

A partir de ces cartographies, nous sommes remontés aux paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase  $\text{KNbO}_3$  et nous les avons comparées aux valeurs déterminées à partir des rocking-curves et des  $2\theta/\omega$  asymétriques de la *partie I.1* précédente. Ces paramètres de maille sont donnés dans le **tableau IV.2**. Nous pouvons observer que pour les deux échantillons, les valeurs correspondent à celles déterminées précédemment. Nous avons reproduit la cartographie asymétrique (-103) des échantillons b1 et c1 sur laquelle nous avons ajouté les positions théoriques des pics de la structure orthorhombique et quadratique haute température afin de comparaison (**figure IV.11**). Nous pouvons observer que le pic du film o- $\text{KNbO}_3$  (c1) coïncide avec celui de la structure orthorhombique, confirmant la présence d'une phase orthorhombique de  $\text{KNbO}_3$ . Nous pouvons également observer que le pic du film o'- $\text{KNbO}_3$  (b1) est plus proche de celui de la phase orthorhombique et que l'on a une expansion du paramètre de maille  $c$  (proche de celui de la structure quadratique), alors que le paramètre  $a$  reste très proche de celui de la structure orthorhombique.

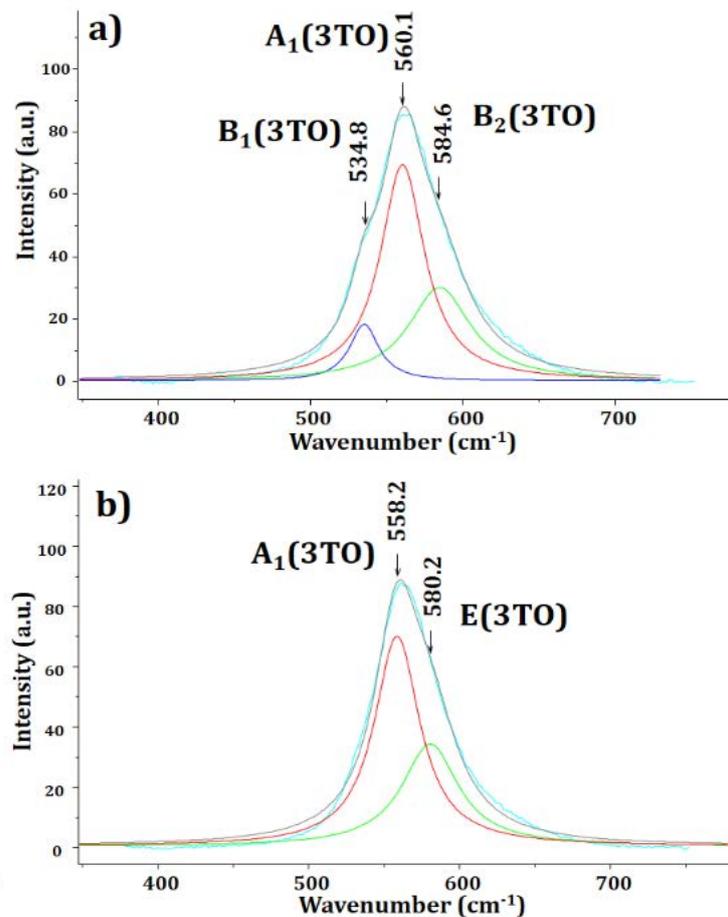
Echantillon	b1	c1
$a_{\text{carto}} (\text{Å})$	$3,96 \pm 0,02$	$3,97 \pm 0,02$
$c_{\text{carto}} (\text{Å})$	$4,06 \pm 0,02$	$4,04 \pm 0,02$

**Tableau IV.2.** Paramètres  $a$  et  $c$  déterminés à partir des cartographies asymétriques (-103).



**Figure IV.11.** Représentation de la cartographie  $[-103]$  des échantillons b1 et c1.

Les films de  $o\text{-KNbO}_3$  et  $o'\text{-KNbO}_3$  ont été étudiés par spectroscopie Raman par les Dr S. Margueron et A. BartasYTE. Les résultats ont été comparés aux résultats obtenus lors de l'étude des transitions de phase en température d'un film mince de  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  (KTN) déposés sur  $\text{MgO}(100)$  [192]. La **figure IV.12** montre une partie des spectres Raman du film de KTN à l'état orthorhombique, et à l'état quadratique.

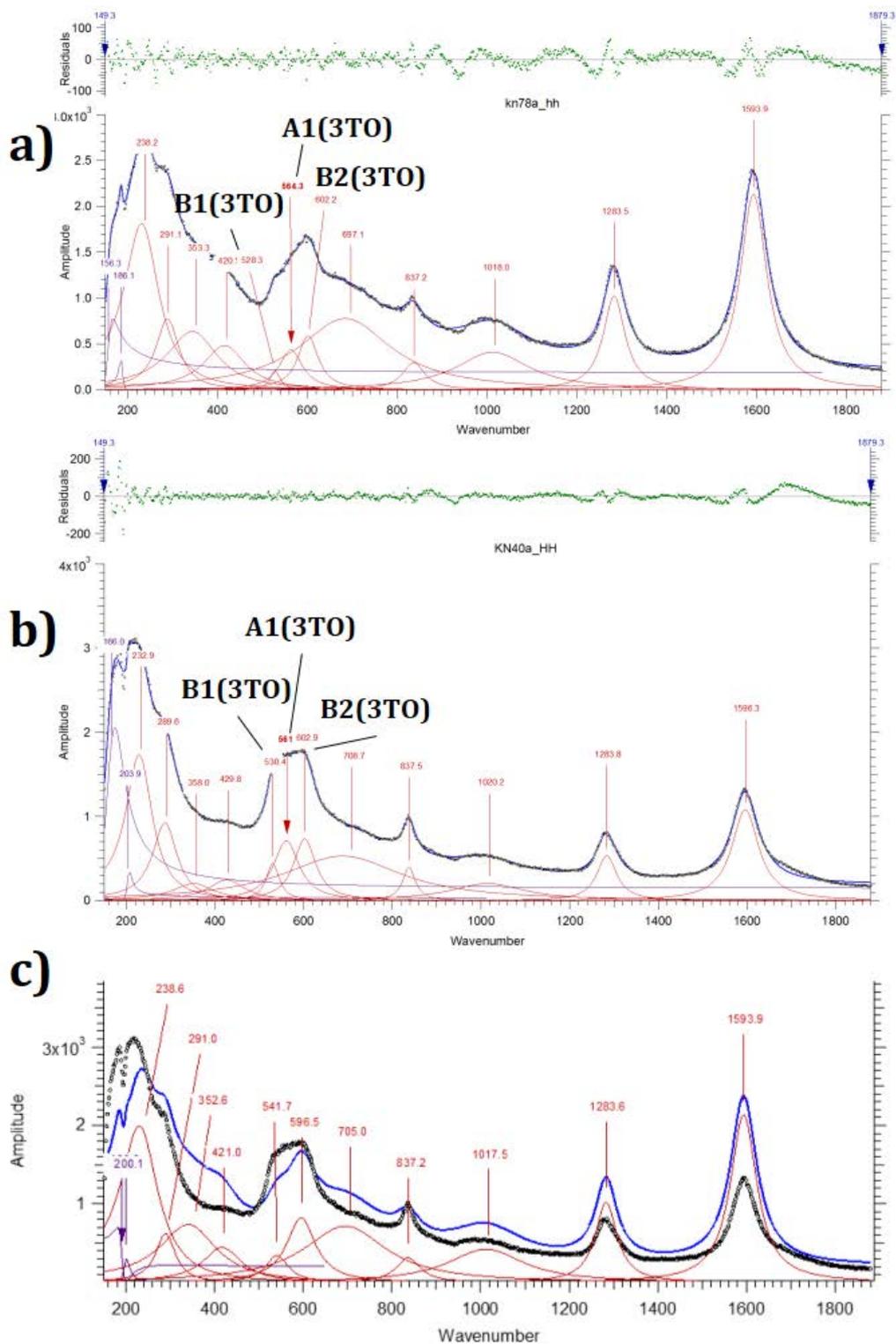


**Figure IV.12.** Spectres Raman et simulations associées d'un film mince de  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  dans la phase orthorhombique à 263 K (a), et dans la phase quadratique à 273 K (b) [192].

Lors de la transition orthorhombique-quadratique, les pics correspondants aux modes  $B_1(3TO)$  et  $B_2(3TO)$  disparaissent. Un pic correspondant au mode  $E(3TO)$  apparaît à peu près à la même longueur d'onde que le mode  $B_2(3TO)$ . Ainsi, les spectres des deux phases se distinguent essentiellement par la présence ou l'absence de l'épaule correspondant au mode  $B_1(3TO)$  situé à gauche du pic principal  $A_1(3TO)$ , à environ  $530\text{ cm}^{-1}$ .

La **figure IV.13** présente les spectres obtenus pour les films minces de  $o\text{-KNbO}_3$  et  $o'\text{-KNbO}_3$  sur  $STO(100)$  dans une large gamme spectrale. Le spectre de  $o\text{-KNbO}_3$  dans la région spectrale  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  est similaire au spectre de KTN orthorhombique, avec la présence de 3 pics à  $528$ ,  $564$  et  $602\text{ cm}^{-1}$  (**figure IV.13a**). Le spectre de  $o'\text{-KNbO}_3$  dans la même région est plus ambigu, néanmoins, il est nécessaire de considérer 3 modes ( $B_1(3TO)$  à  $530\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1(3TO)$  à  $561\text{ cm}^{-1}$  et  $B_2(3TO)$  à  $602\text{ cm}^{-1}$ ), et non deux pour obtenir une simulation satisfaisante du spectre (**figure IV.13b**). La structure de la phase  $o'\text{-KNbO}_3$  est donc orthorhombique et non quadratique. Il est à noter que les deux spectres ne sont pas identiques, ainsi que le montre la **figure IV.13c** qui est une superposition des deux spectres. En particulier, l'intensité du pic correspondant au mode  $B_1(3TO)$  est plus importante pour la phase  $o'\text{-KNbO}_3$  que pour la phase  $o\text{-KNbO}_3$ . Lors de l'étude du film de KTN, il a été montré que l'intensité de ce pic augmentait au fur et à mesure que la température du film était abaissée, donc au fur et à mesure que la transition orthorhombique/rhomboédrique s'approchait [192]. En comparant ce résultat au notre, la phase orthorhombique  $o'\text{-KNbO}_3$  serait plus proche structuralement de la phase rhomboédrique que de la phase quadratique.

D'après ces résultats, la phase  $o'\text{-KNbO}_3$  pourrait être une phase orthorhombique contenant des défauts, conduisant à l'augmentation de la valeur de son paramètre de maille  $c$ . La présence de ces défauts seraient également à l'origine des domaines  $a$  observés conjointement à l'augmentation de  $c$ , ainsi que cela a été observé par Goh *et al.* pour des films synthétisés par voie hydrothermale [190]. Dans notre cas, la nature des défauts reste à être identifiée mais est probablement liée à la stœchiométrie des films. Les travaux de Kumada *et al.* démontrent d'ailleurs un lien entre la formation de phases  $\text{KNbO}_3$  de paramètres de mailles différents de ceux du massif, la non-stœchiométrie en potassium de ces phases, et la présence de défauts (eau et protons) dans leur structure [191].

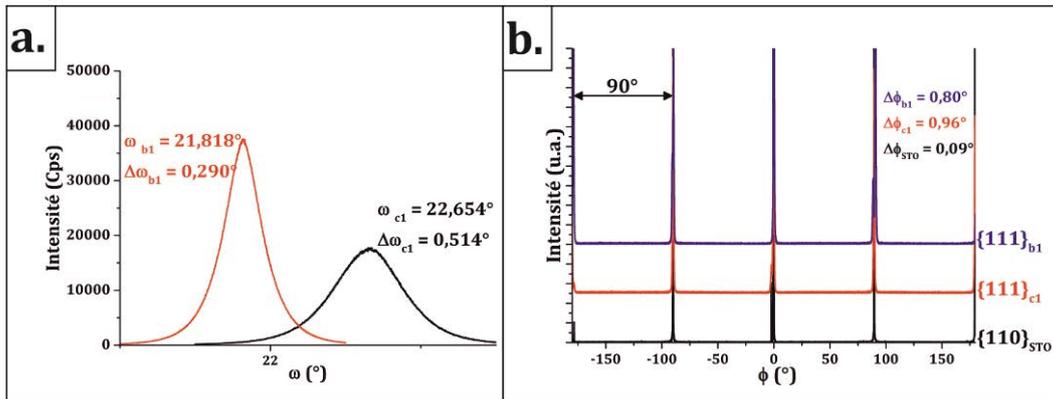


**Figure IV.13.** Spectres Raman d'un film mince de *o*-KNbO<sub>3</sub> (a) et d'un film mince de *o'*-KNbO<sub>3</sub> (cercles noirs : spectre expérimental; courbes rouges : simulations; courbe bleue : somme des courbes de simulation; courbe verte : soustraction de la courbe expérimentale de la courbe simulée). c) Superposition des deux spectres expérimentaux (courbe noire : *o'*-KNbO<sub>3</sub>, courbe bleue : *o*-KNbO<sub>3</sub>).

### I.3. Épitaxie et structure des couches minces de KNbO<sub>3</sub>

L'épitaxie de couches minces de KNbO<sub>3</sub> sur (100) SrTiO<sub>3</sub> a déjà été étudiée au laboratoire [5,132], c'est pourquoi nous ferons une description rapide de celle-ci. L'étude a été réalisée les échantillons b1 et c1 de la *partie I.1* de ce chapitre. Nous avons sondé les plans {111} en se plaçant à un angle  $\chi_{\text{exp}}$  de 44,896° pour l'échantillon b1 et de 45,264° pour l'échantillon c1.

Les rocking-curves des pics {022} de KNbO<sub>3</sub> sur les deux échantillons montrent que la mosaïcité de la phase sur le substrat est assez faible ( $\Delta\omega_{200} = 0,290^\circ$ ) et  $\Delta\omega_{022} = 0,514^\circ$ ) (**figure IV.14a**), et donc que la croissance est très bien ordonnée. Les phi-scans obtenus (**figure IV.14b**) pour chaque orientation montrent 4 pics séparés de 90°, situés aux mêmes azimuts que les pics des plans {110} caractéristiques du substrat, indiquant une croissance épitaxiale de KNbO<sub>3</sub> sur (100) SrTO<sub>3</sub>.



**Figure IV.14.** (a) Rocking-curves des pics {022} et (b)  $\phi$ -scan des réflexions {111} du composé KNbO<sub>3</sub> sur les échantillons b1 et c1.

Les désaccords de maille avec le substrat sont donnés dans le **tableau IV.3**. Nous pouvons observer que le mismatch avec le substrat pour chaque échantillon est similaire (légèrement inférieur pour l'échantillon c1).

Echantillon	Désaccords de maille
b1	$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{STO}} - a_{b1}}{a_{\text{STO}}} * 100 = -2\%$
c1	$\frac{\Delta a}{a} = \frac{2a_{\text{STO}} - a_{c1}}{2a_{\text{STO}}} * 100 = -1,9\%$

**Tableau IV.3.** Désaccords de maille des croissances  $(200)_q$  et  $(022)_o$  de la phase KNbO<sub>3</sub> sur (100) SrTiO<sub>3</sub>, avec  $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$ ,  $a_{b1} = 3,984 \text{ \AA}$  et  $a_{c1} = 3,979 \text{ \AA}$ .

Nous pouvons conclure de cette analyse que la présence de 2 variétés cristallines proches l'une de l'autre, ne détériore pas la qualité épitaxiale des films présentant des caractéristiques très proches des études antérieures [5,132]. Pour la phase o'-KNbO<sub>3</sub>, les processus menant à la rotation des cristaux de 45° restent à être élucidés.

#### I.4. Mesures optiques

Des mesures optiques ont été effectuées par A. Fouchet du laboratoire GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée) de l'Université de Versailles, sur les échantillons c1 et d1 élaborés sur (100) SrTiO<sub>3</sub> et sur les échantillons b2, c2 et d2 élaborés sur saphir R.

Pour l'échantillon d1, nous pouvons observer une petite différence de transmission par rapport à l'échantillon c1 (**figure IV.15a**). Nous ne pouvons cependant pas déterminer de band gap puisque celui du substrat empêche l'observation du band gap des films. Nous ne pouvons pas non plus observer de différence entre les films sur la réflexion et l'absorption en raison des ondulations liées à l'épaisseur des couches (**figure IV.15b**).

Sur saphir R, les résultats obtenus en réflexion et absorption ont mené aux mêmes conclusions que sur SrTiO<sub>3</sub>, les ondulations dues à l'épaisseur empêchant d'observer une différence entre les films. Les mesures de transmission et d'absorbance réalisées sur les échantillons b2, c2 et d2 élaborés sur saphir R ont permis de déterminer le band gap de chacun des films étudiés. Le calcul approximatif de ce dernier a donné les valeurs de 4,4 eV, 4,46 eV et 4,34 eV pour les échantillons b2, c2 et d2 respectivement. Ces valeurs sont plus élevées que la valeur du band gap pour des micro-cubes de o-KNbO<sub>3</sub> (3,15 eV) déterminée par T. Zhang *et al.* [193].

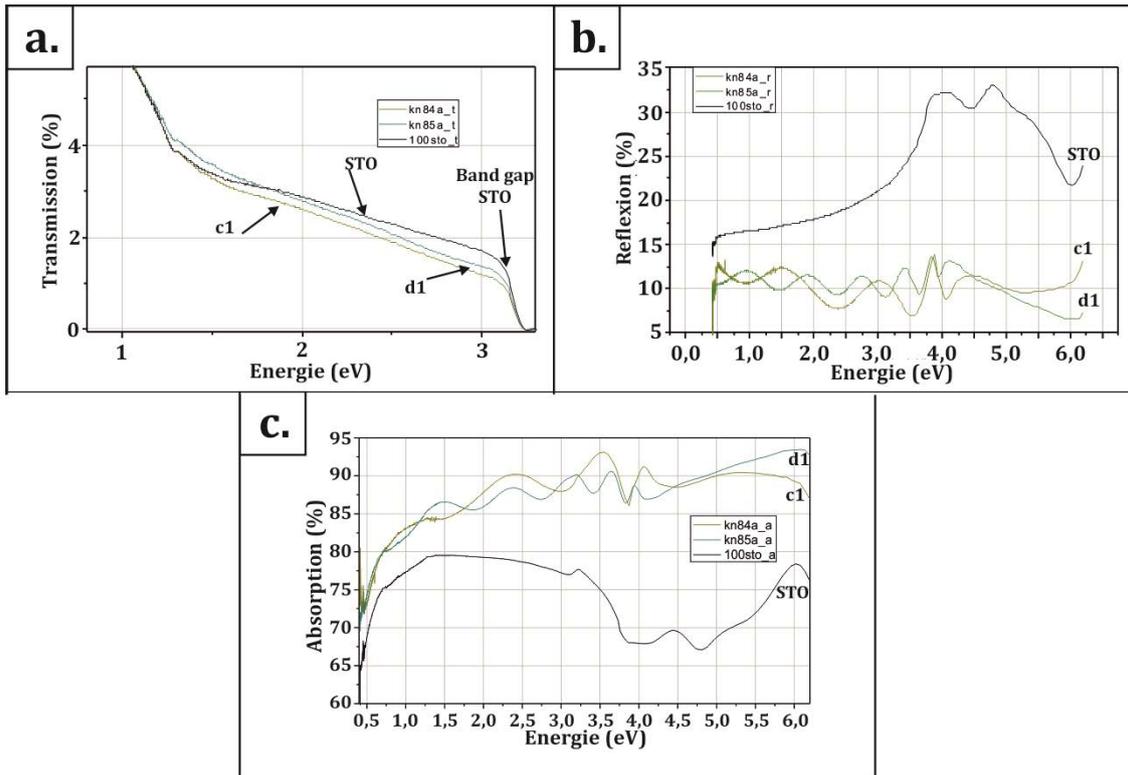


Figure IV.15. Courbe de (a) transmission, (b) de réflexion et (c) d'absorption des échantillons c1 et d1 déposées sur (100) SrTiO<sub>3</sub>.

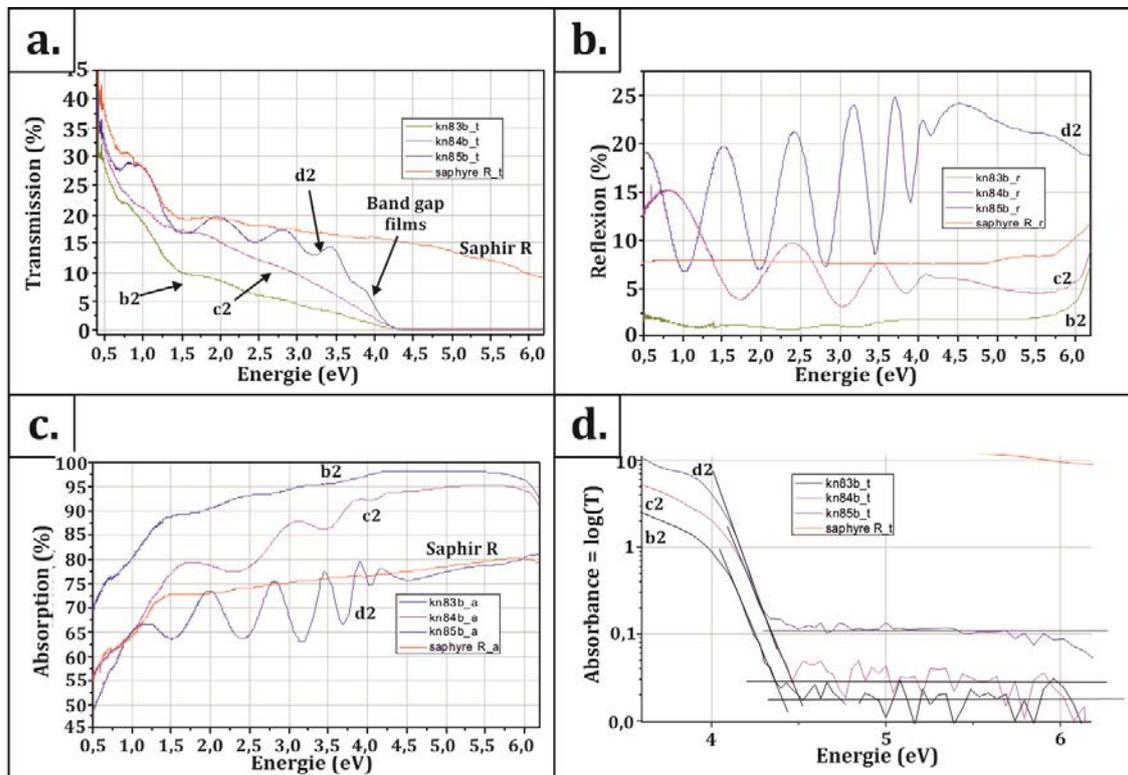


Figure IV.16. Courbe de (a) transmission, (b) de réflexion, (c) d'absorption et (d) absorbance des échantillons b2, c2 et d2 déposées sur saphir R.

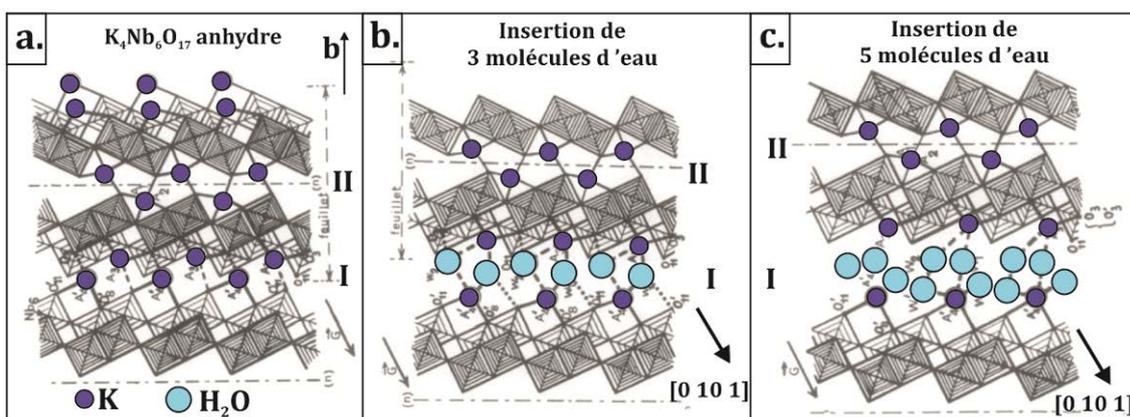
## II. Etude des couches minces de $K_4Nb_6O_{17}$

### II.1. Intercalation/désintercalation de molécules d'eau

Au cours de ce travail, nous avons obtenu des couches minces contenant le composé  $K_4Nb_6O_{17}$ , souvent en présence de sa forme trihydratée  $K_4Nb_6O_{17},3H_2O$ .

M. Gasperin et M.T. Le Bihan ont illustré au cours de leurs travaux le mécanisme d'hydratation de ce composé  $K_4Nb_6O_{17}$ , ainsi que  $Rb_4Nb_6O_{17}$  et  $Cs_4Nb_6O_{17}$  [90]. Elles ont démontré que l'hydratation était réversible mais qu'elle était beaucoup plus rapide pour  $Rb_4Nb_6O_{17}$  et instantanée pour  $Cs_4Nb_6O_{17}$ , en raison de liaisons avec des atomes d'oxygène plus faibles.

Le mécanisme d'hydratation de ces composés est donné dans la **figure IV.17**.



**Figure IV.17.** Mécanisme d'hydratation du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  (a) par l'insertion de 3 (b) et 5 (c) molécules d'eau [90].

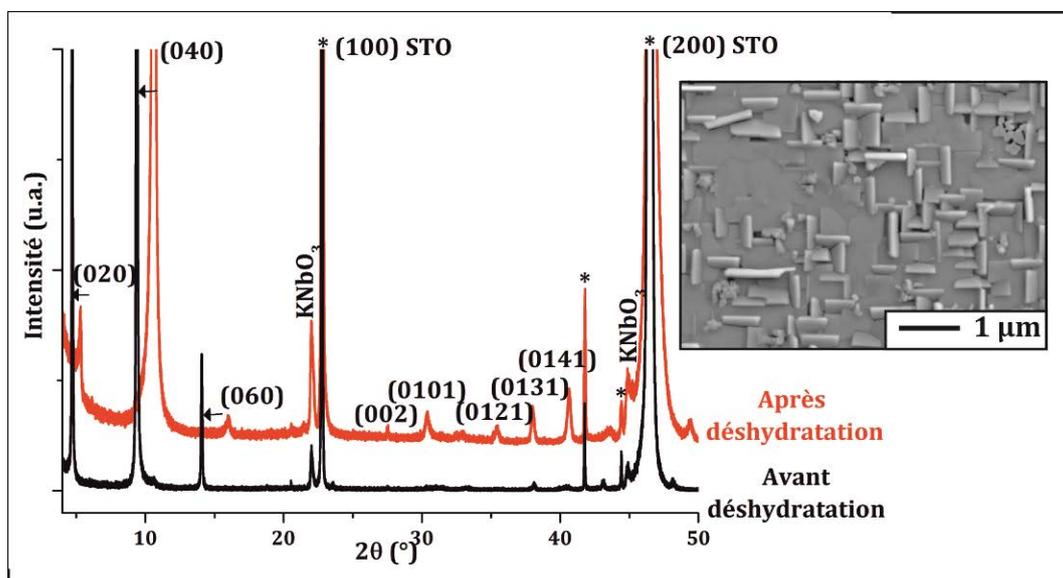
Comme il a été décrit dans le chapitre I, il existe deux régions interlamellaires I et II dans la structure de  $K_4Nb_6O_{17}$ . Dans la région I, il est possible d'intercaler des molécules d'eau ou des cations, alors que dans la région II il n'y a pas d'intercalation possible. Pour que les molécules d'eau puissent s'insérer entre les feuillets, des liaisons K-ONb<sub>6</sub> vont se rompre provoquant un allongement du paramètre de maille b et un glissement du feuillet selon la direction [0 10 1].

Dans le but d'étudier l'influence de l'hydratation de ce composé sur l'orientation des couches minces de  $K_4Nb_6O_{17}$ , nous sommes partis d'un échantillon initialement composé des deux formes anhydre (minoritaire) orientée (020) et (002), et tri-hydratée

(majoritaire) orientée (020). La micrographie MEB de la couche mince est donnée en encart dans la **figure IV.18**. Le substrat utilisé pour le dépôt de la couche mince est le (100) SrTiO<sub>3</sub> et nous avons observé le même phénomène sur saphir R.

L'échantillon est placé à l'étuve à une température de 86°C pendant 1 h. A la sortie, il est immédiatement analysé par diffraction des rayons X, afin de limiter le risque de réhydratation. Les résultats ont montré un décalage des pics (020) vers les grands angles ainsi que l'apparition des pics (002) et (0k1) avec la déshydratation (**figure IV.18**).

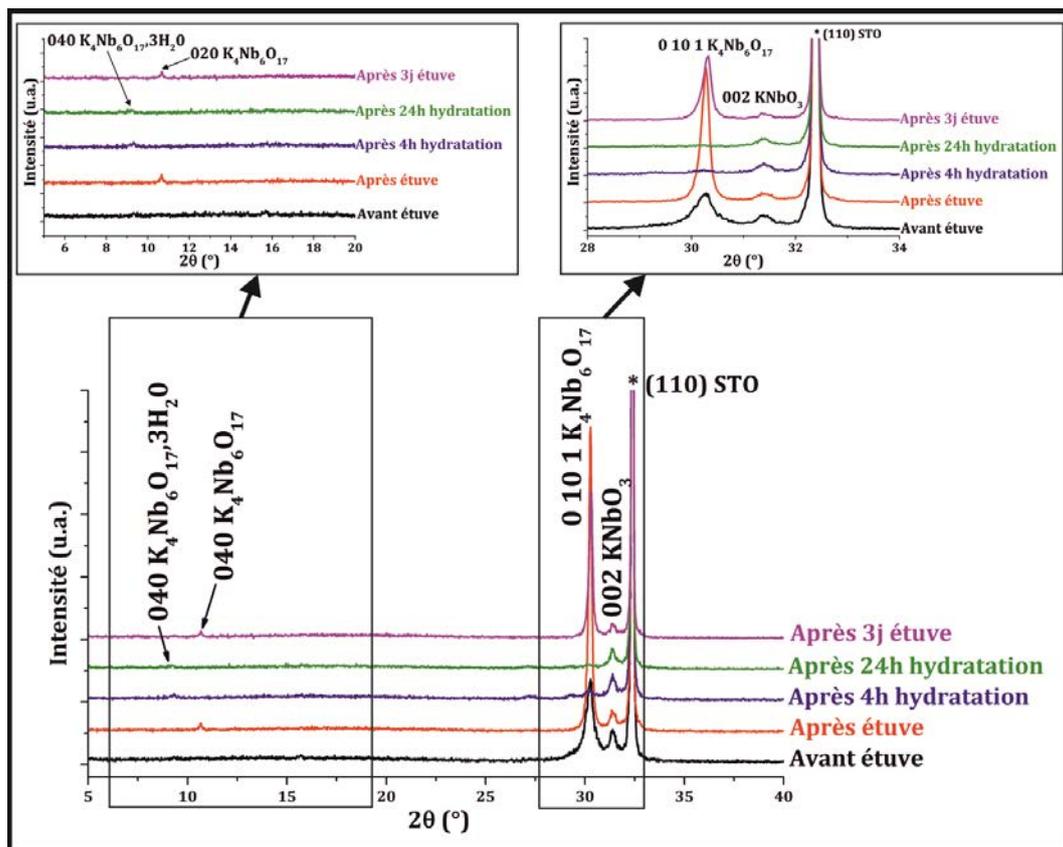
La déshydratation d'un film mince hydraté a été obtenue de deux façons différentes. La première, décrite ci-dessus, qui consiste à placer le film dans une étuve pendant 1 ou 2 h. La seconde consiste à placer l'échantillon dans une atmosphère sèche (boîte sèche par exemple) pendant quelques heures. Enfin, il est à noter que la caractérisation de la forme hydratée par des techniques sous vide, telles que les microscopies électroniques, qui provoquent l'évaporation des molécules d'eau, est impossible.



**Figure IV.18.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces de  $K_4Nb_6O_{17}$  (a) avant mise à l'étuve et (b) après 1h de mise à l'étuve à 86°C.

Sur un diagramme de DRX, l'hydratation du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  se traduit par le décalage de la famille de pics (020) vers les petits angles, en accord avec l'allongement du paramètre de maille b, et de la disparition des pics des familles de plan (0k1), phénomène inverse de celui observé sur la **figure IV.18**.

Ophélie Ndzoumba au cours de son stage de Master 1 a confirmé la réversibilité de l'hydratation sur plusieurs couches minces de  $K_4Nb_6O_{17}$  de compositions et d'orientations préférentielles différentes et son influence sur les différentes orientations (040) et  $\{0\ 10\ 1\}$  du composé anhydre (anh). Ainsi, un échantillon constitué du composé anhydre majoritairement orienté  $\{0\ 10\ 1\}$  et minoritairement (040) sur (110)  $SrTiO_3$ , a été successivement placé dans une étuve à  $125^\circ C$  pour la déshydratation puis dans une atmosphère humide pour l'hydratation. Les résultats sont donnés dans la **figure IV.19**.



**Figure IV.19.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  d'une couche mince de  $K_4Nb_6O_{17}$  déposée sur (110)  $SrTiO_3$  soumise à des conditions d'hydratation et de déshydratation.

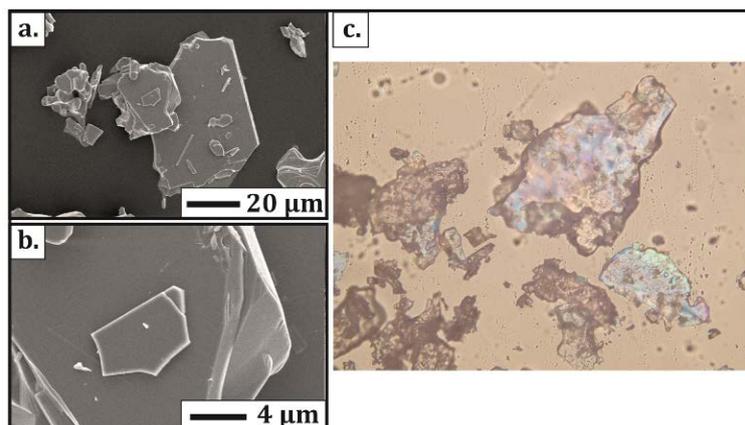
Nous pouvons voir l'alternance des pics (040) des composés anhydre et hydraté au cours de l'étude et l'apparition/disparition de l'orientation  $\{0\ 10\ 1\}$ .

En accord avec les résultats obtenus par M. Gasperin et M. T. Le Bihan, nous avons montré dans cette étude sur l'hydratation et la déshydratation de couches minces de  $K_4Nb_6O_{17}$  que ce phénomène était réversible et assez lent. Le phénomène d'hydratation provoque l'éloignement des feuillets le long du paramètre b et leur glissement le long de la direction  $[0\ 10\ 1]$ , ce qui induit le décalage des pics (0k0) vers les petites valeurs

d'angles, et la disparition des pics de diffraction (0 k 1), qui ne sont plus en position de diffraction, car plus parallèles à la surface de l'échantillon.

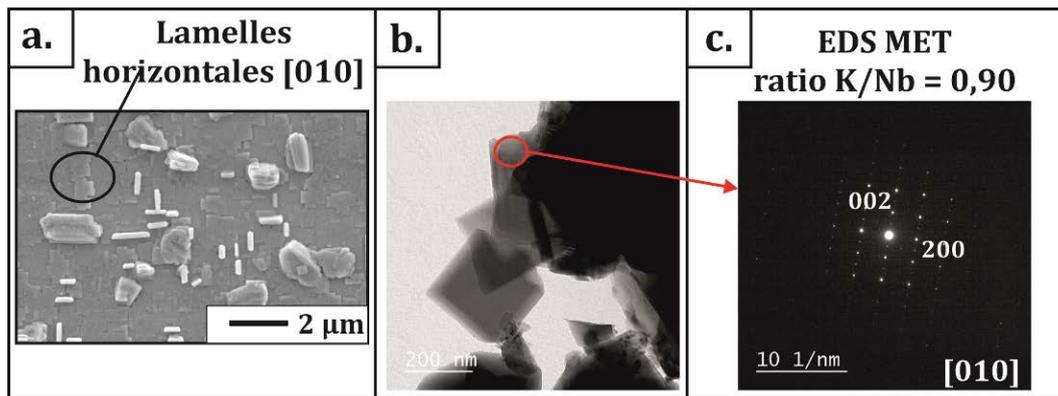
## II.2. Etude structurale

La **figure IV.20** montre les résultats de la caractérisation par MEB de la poudre de  $K_4Nb_6O_{17}$ . Les cristaux ont une forme de plaquettes, dont les dimensions latérales peuvent dépasser plusieurs millimètres. Les plaquettes sont de forme irrégulière mais peuvent présenter des arêtes rectilignes. Cette morphologie est similaire à celle observée par F. Madaro *et al.* et K. Teshima *et al.* sur des cristaux de poudre de  $K_4Nb_6O_{17}$  [95,143] (*cf. Chapitre 1*). Nous avons également observé sur ces poudres que l'insertion de molécules d'eau dans la structure de  $K_4Nb_6O_{17}$  rendait le composé beaucoup plus friable et fragile à la manipulation.

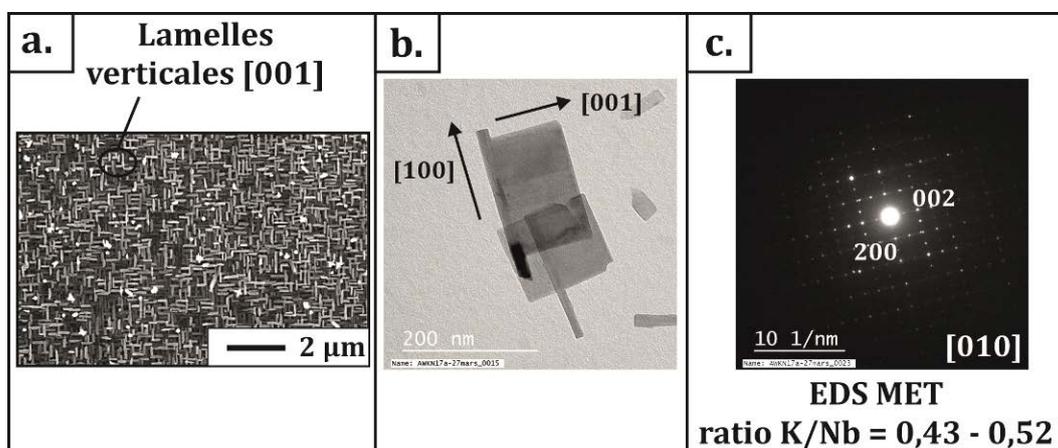


**Figure IV.20.** (a), (b) micrographies MEB et (c) micrographie optique de cristaux de  $K_4Nb_6O_{17}$ .

Les **figures IV.21** et **IV.22** montrent les résultats de la caractérisation par MET de cristaux prélevés sur une couche mince constituée majoritairement de  $K_4Nb_6O_{17}$  selon les orientations (010) (lamelles horizontales) et (001) (lamelles verticales), respectivement. Nous pouvons constater que les lamelles croissent perpendiculairement à la direction (010) et que les arêtes de la plaquette sont parallèles aux directions [100] et [001], conformément à la description de K. Teshima *et al* [153]. Cette régularité des cristaux peut être induite par les relations d'épitaxie entre la phase et le substrat.



**Figure IV.21.** (a) micrographie MEB en vue plane d'un film de  $K_4Nb_6O_{17}$  majoritairement orienté (010), (b) micrographies MET (champ clair) de lamelles de  $K_4Nb_6O_{17}$  issues d'un film mince et (c) diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant.



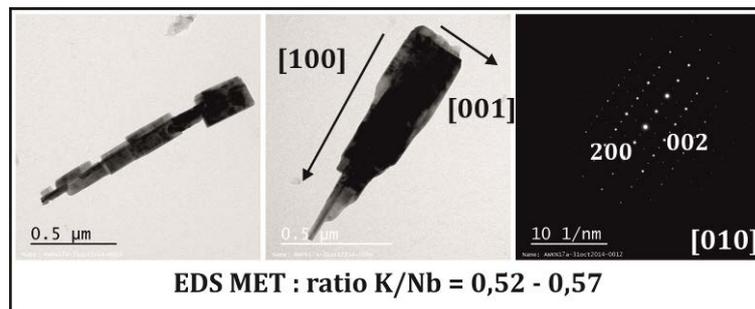
**Figure IV.22.** (a) micrographie MEB en vue plane d'un film de  $K_4Nb_6O_{17}$  majoritairement orienté (001) (b) micrographie MET (champ clair) de lamelles de  $K_4Nb_6O_{17}$  issues d'un film mince et (c) diagramme de diffraction électronique en aire sélectionnée correspondant.

Les analyses EDS réalisées sur des cristaux orientés (010) et (001) ont donné des ratios K/Nb de 0,9 et 0,42 - 0,53, respectivement pour chaque orientation. Nous pouvons ainsi déduire que la teneur en potassium a une influence importante sur la croissance et l'orientation de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$ , comme nous l'avons suggéré dans le *chapitre III*. La croissance des lamelles perpendiculairement à la direction (010) observée au cours de l'étude est, selon F. Madaro *et al.*, due au fait que l'énergie de surface dans les directions [100] et [001] est plus faible que dans la direction (010), ce qui justifie la croissance et la forme des cristaux. Les lamelles verticales croissent sur un autre cristal qui a une forme de bâtonnet (**figure IV.22b**). L'identification de la phase constituant le bâtonnet, et les relations de croissance entre les deux types de cristaux reste à réaliser.

Les micrographies et clichés de diffraction MET nous ont permis d'identifier l'orientation des "sapins" (**figure IV.23**). Sur l'image en champ clair, nous pouvons

observer que ces "sapins" sont constitués de plusieurs cristaux en forme de lamelles. Les clichés de diffraction nous indiquent que les lamelles sont disposées de manière à croître dans la direction  $[100]$ , cette rangée systématique étant parallèle au sens de croissance des "sapins". On observe également au cœur des "sapins" un long bâtonnet sur lequel s'appuient les lamelles. La relation d'orientation des lamelles sur ce bâtonnet est la même que celle observée pour les lamelles verticales de la **figure IV.22b**.

On peut donc faire l'hypothèse que les lamelles de  $K_4Nb_6O_{17}$  ont la possibilité de croître sur la tranche sur des bâtonnets de TTB horizontaux (donnant lieu aux lamelles verticales) et sur des bâtonnets de TTB verticaux (donnant lieu à des "sapins"). Cette hypothèse reste à confirmer par MET. Si elle est validée, cela pourrait également expliquer la transformation des "sapins" en bâtonnets de TTB observée lors des recuits des films minces. L'analyse EDS réalisée sur plusieurs cristaux indique que le ratio K/Nb est compris entre 0,52 et 0,57 et donc une disparité de composition entre différentes lamelles.

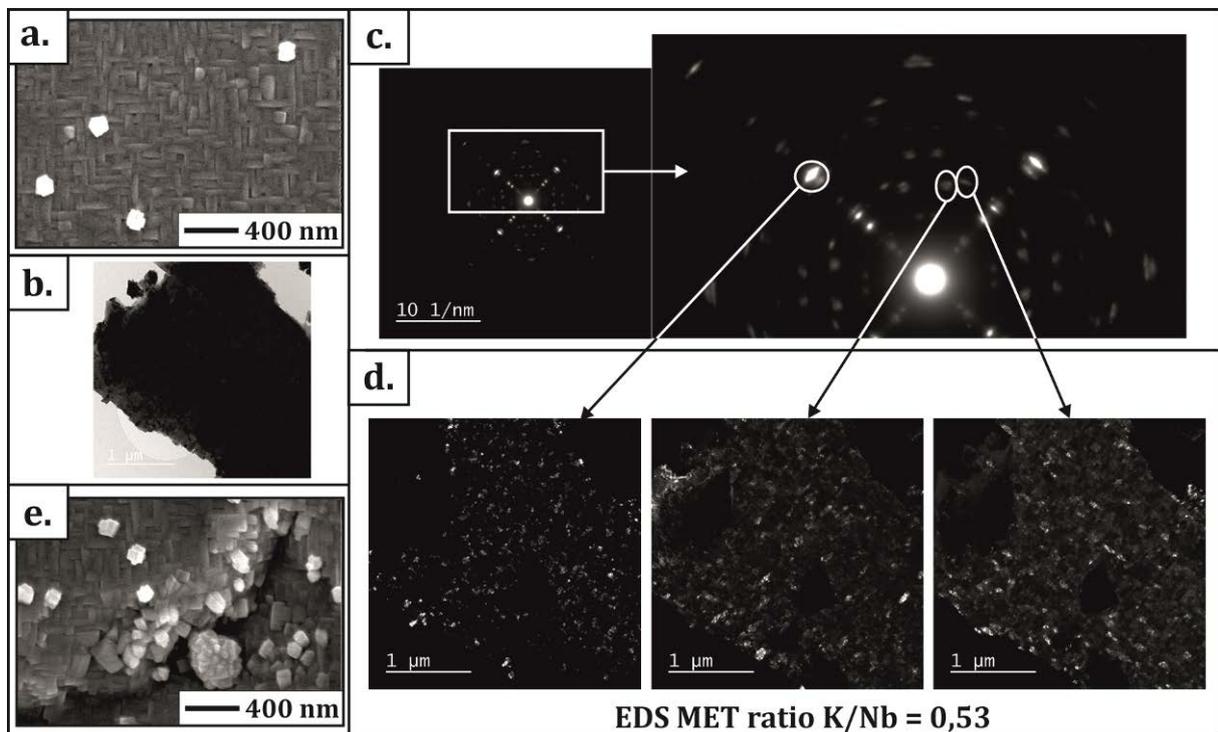


**Figure IV.23.** Micrographies MET en champ clair et cliché de diffraction électronique de cristaux de  $K_4Nb_6O_{17}$  orientés  $(h00)$  formant un « sapin ».

Sur la **figure IV.24a**, nous pouvons observer la micrographie MEB en vue plane du film mince de  $K_4Nb_6O_{17}$  orienté  $\{0\ 10\ 1\}$  ainsi que la micrographie MET en champ clair d'un morceau du même film (**figure IV.24b**). Celui-ci est constitué de cristaux approximativement rectangulaires de petite taille (environ 50 - 100 nm de large et 100 - 150 nm de long) disposés à  $90^\circ$  les uns des autres. Le cliché de diffraction électronique en axe de zone correspondant montre un dédoublement des taches de diffraction (**figure IV.24c**). Les micrographies en champ sombre obtenues en sélectionnant deux taches de diffraction différentes mettent en contraste deux familles de cristaux rectangulaires, disposés à  $90^\circ$  les uns des autres. Afin de séparer les contributions des deux familles, des clichés de diffraction électronique en mode nanodiffraction ont été

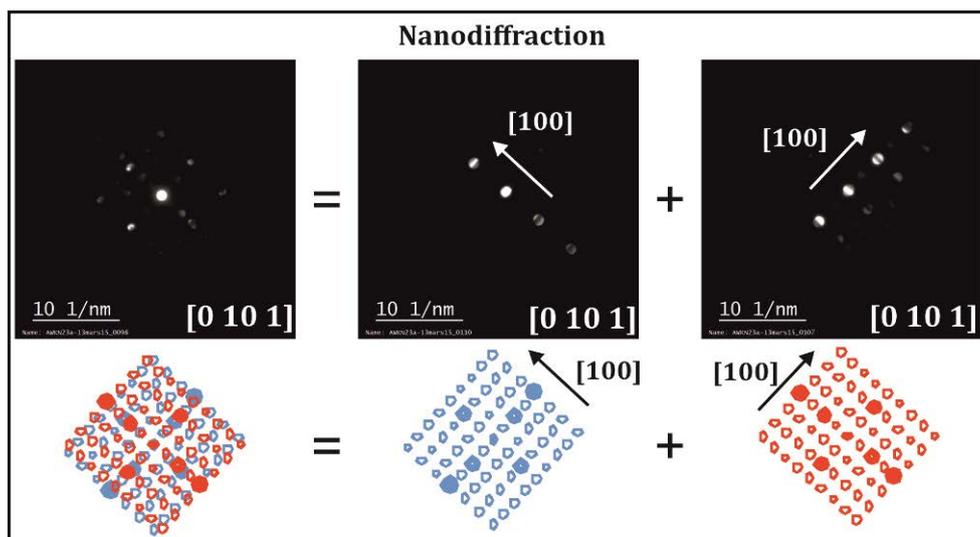
obtenus sur un cristal de chaque famille (**figure IV.25**). Il apparaît que le cliché de diffraction en aire sélectionnée de la figure IV.18 résulte de la contribution de deux variants orientés hors-du plan selon  $[0\ 10\ 1]$  et tournés à  $90^\circ$  l'un de l'autre dans le plan. L'analyse EDS de cette orientation de  $K_4Nb_6O_{17}$  a révélé une sous-stœchiométrie en potassium avec un ratio K/Nb de 0,53. Cette valeur comparable à celle de l'orientation des lamelles verticales (001) peut expliquer leur apparition simultanée dans les couches minces obtenues dans le *chapitre III*.

Cette étude structurale a permis de voir que le composé  $K_4Nb_6O_{17}$  avait un domaine d'existence assez large, pour un ratio K/Nb compris entre 0,4 et 0,9, influençant l'orientation du composé sur le substrat. Nous avons pu observer au cours de ces travaux que les lamelles horizontales orientées (0k0) avaient une croissance privilégiée pour  $0,7 < K/Nb < 0,9$ . La croissance des pavés orientés (0k1) formant des cristaux ressemblant à des "toits d'usine" est, quant à elle, privilégiée pour un ratio K/Nb inférieur à 0,7, jusqu'au cas ultime où seule l'orientation  $\{0\ 10\ 1\}$  existe pour un ratio K/Nb de 0,53.



**Figure IV.24.** (a) Micrographie MEB en vue plane d'un film de  $K_4Nb_6O_{17}$  orienté (0 10 1). (b) Micrographie MET d'un fragment du film. (c) Cliché de diffraction électronique en sélection d'aire correspondant. (d) Micrographies en champ sombre et taches de diffraction sélectionnées correspondantes, (e) micrographie MEB montrant le délaminage du film de la figure (a).

Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse d'un basculement des lamelles allongées selon les plans (010) vers les plans {0 10 1} avec la disparition du potassium dans la structure dans les zones interlamellaires I, de façon similaire aux mécanismes d'hydratation. Nous avons également observé par MEB (**figure IV.24e**) que les films majoritairement orientés {0 10 1} se délaminaient, phénomène dû à l'absence des ions potassium liant entre eux les octaèdres formant les lamelles.



**Figure IV.25.** Clichés de diffraction électronique en mode nanodiffraction d'un film de  $K_4Nb_6O_{17}$  orienté (0 10 1).

### II.3. Croissance épitaxiale

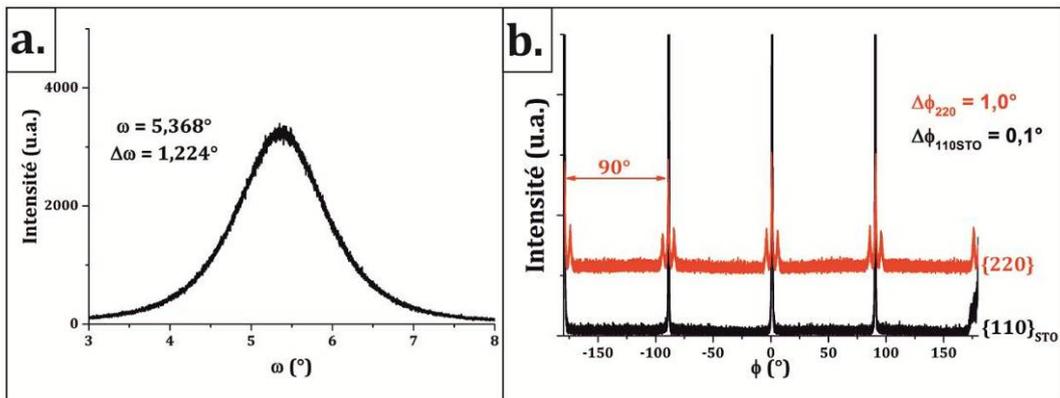
Nous présentons ici l'étude complète menée sur un seul échantillon présentant les 3 orientations (020), (002) et {0 10 1}, de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  anhydre (même échantillon que **figure IV.18**) (les résultats sont reproductibles sur d'autres films minces de  $K_4Nb_6O_{17}$ , notamment les films purement orientés {0 10 1}, mais les intensités des pics des diagrammes phi-scans sont très faibles). Les informations concernant les réflexions sondées pour l'étude sont données dans le **tableau IV.4**, sur les substrats (100) et (110)  $SrTiO_3$ .

Plan de croissance	Réflexions sondées	Angle $\chi_{exp}$
(020)	{220}	76,734°
(002)	{022}	11,34°
{0 10 1}	{220}	78,224°
	{020}	27,21°

**Tableau IV.4.** Tableau regroupant les données pour l'étude épitaxiale des orientations (020) et {0 10 1} du composé  $K_4Nb_6O_{17}$ .

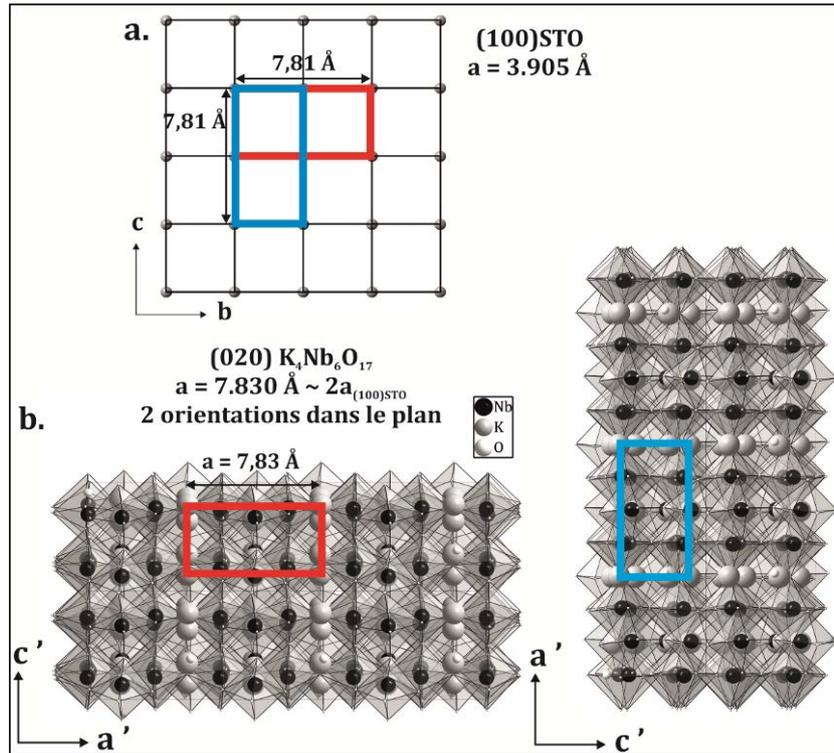
### II.3.a. Croissance (010)

Comme nous l'avons déjà vu, la croissance de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  selon (010) conduit à la formation de lamelles horizontales parallèles à la surface du substrat. La rocking-curve de la réflexion {040} montre une croissance bien ordonnée de cette phase sur le substrat en raison de la faible valeur de la mosaïcité ( $\Delta\omega = 0,8^\circ$ ) (**figure IV.26a**). Le  $\phi$ -scan montre 4 pics séparés de  $90^\circ$  situés aux mêmes azimuts que ceux du substrat (**figure IV.26b**). Ces 4 pics correspondent à deux familles d'orientation dans le plan dont la première diffracte à  $0^\circ$  et  $180^\circ$ , et la seconde à  $-90^\circ$  et  $90^\circ$ . Nous pouvons cependant observer la présence de pics supplémentaires de part et d'autre de ces 4 pics, correspondant à la l'orientation {0 10 1} de  $K_4Nb_6O_{17}$ . Cela est dû aux valeurs proches des angles  $\chi$  ( $76,734^\circ$  et  $78,224^\circ$ ) formés par les directions de croissance (020) et {0 10 1} avec la réflexion sondée {220}.



**Figure IV.26.** (a) Rocking-curve du pic (040) de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  et (b)  $\phi$ -scan de la réflexion {220} du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  sur (100)  $SrTiO_3$ .

Cette croissance épitaxiale est schématisée dans la **figure IV.27** où est représentée la coïncidence de la structure de  $K_4Nb_6O_{17}$  avec le réseau du substrat (100)  $SrTiO_3$  menant à deux orientations dans le plan pour lesquelles le mismatch entre le substrat et  $K_4Nb_6O_{17}$  est égal à  $\frac{\Delta a}{a} = \frac{2a_{STO} - a_{K_4Nb_6O_{17}}}{2a_{STO}} * 100 = -0,26\%$  et les axes **a'** et **c'** de  $K_4Nb_6O_{17}$  sont parallèles aux deux axes principaux **c** et **b** du substrat.



**Figure IV.27.** (a) Représentation du réseau cubique de (100)  $\text{SrTiO}_3$ , (b) coïncidence de la structure de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  vue selon l'axe  $\mathbf{b}$  avec le réseau cubique de (100)  $\text{SrTiO}_3$ .

La croissance est régie par les relations d'épitaxie suivantes :

$$[010] \text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} // [100] \text{STO}$$

$$(100) \text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} // (010) \text{STO}$$

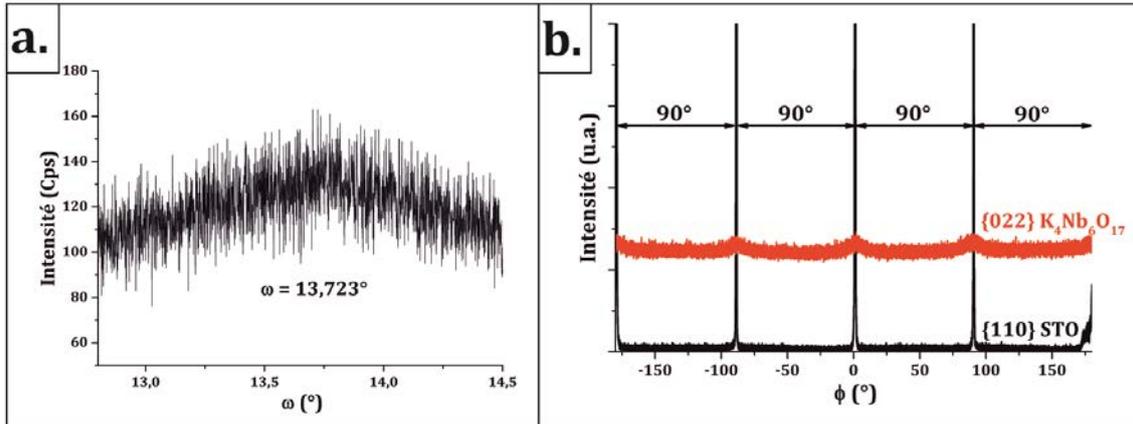
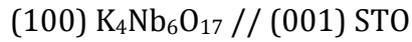
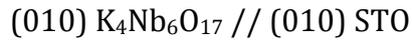
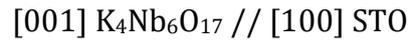
$$(001) \text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} // (001) \text{STO}$$

### II.3.b. Croissance (001)

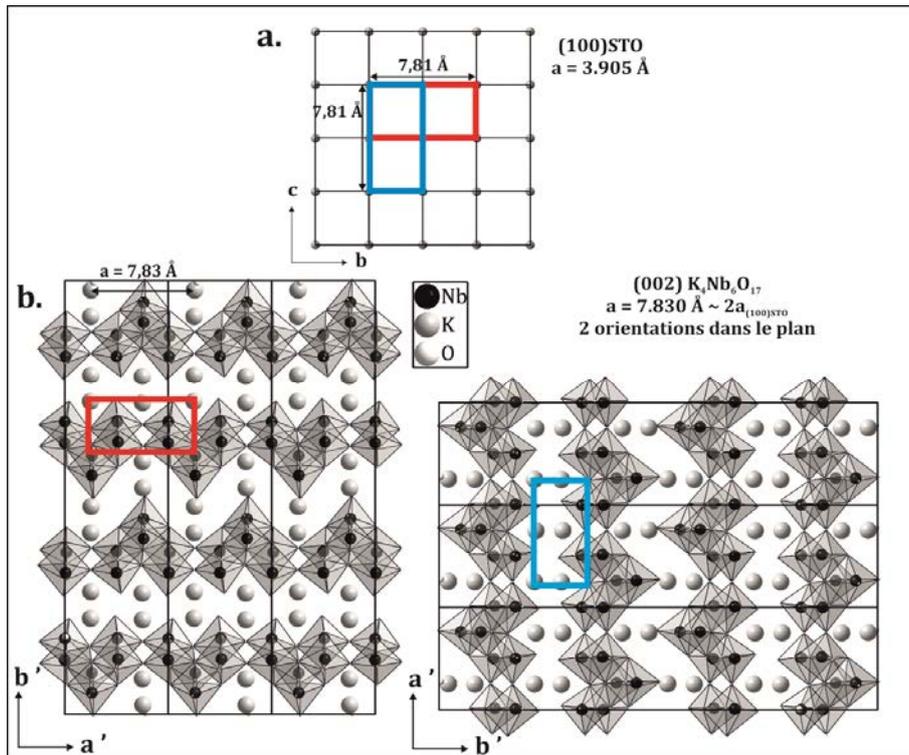
La faible intensité de la rocking-curve du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  orienté (001), (formant des lamelles verticales par rapport à la surface du substrat) probablement due à la faible quantité de cristaux, ne permet pas de déterminer la mosaïcité mais nous pouvons cependant observer sur le  $\varphi$ -scan 4 pics séparés de  $90^\circ$ , indiquant une croissance épitaxiale sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  (**figure IV.28**).

Dans la **figure IV.29**, nous pouvons voir comment la structure du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  s'oriente sur le substrat, dans deux orientations perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Comme pour l'orientation (010), une maille de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  s'aligne sur 2 mailles du substrat, avec le même mismatch  $\frac{\Delta a}{a} = -0,26\%$ , excepté que dans ce cas, ce sont les axes  $\mathbf{a}'$  et  $\mathbf{b}'$  qui sont parallèles aux deux axes principaux  $\mathbf{c}$  et  $\mathbf{b}$  du substrat.

L'épitaxie pour cette orientation est régie par les relations suivantes :



**Figure IV.28.** (a) Rocking-curve du pic (002) de la phase  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  et (b)  $\phi$ -scan de la réflexion {022} du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ .

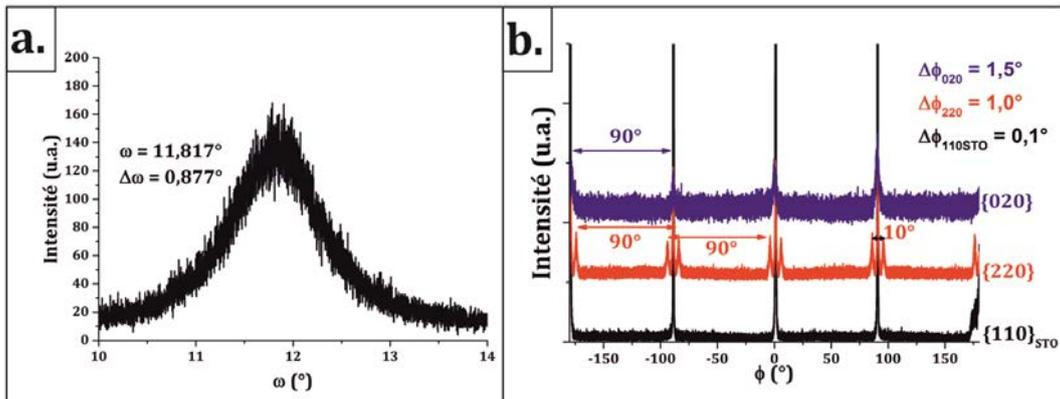


**Figure IV.29.** (a) Représentation du réseau cubique de (100)  $\text{SrTiO}_3$ , (b) coïncidence de la structure de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  vue selon l'axe  $c$  avec le réseau cubique de (100)  $\text{SrTiO}_3$ .

### II.3.c. Croissance $\{0\ 10\ 1\}$

Les cristaux d'orientation  $\{0\ 10\ 1\}$  sont désorientés sur le substrat avec une valeur  $\Delta\omega$  de  $1,213^\circ$  (**figure IV.30a**). Le  $\phi$ -scan (**figure IV.30b**) montre 4 pics séparés de  $90^\circ$  correspondant à l'orientation (020) comme expliqué précédemment, et 8 pics supplémentaires situés à  $5^\circ$  des précédents. 4 de ces pics séparés de  $90^\circ$  sont donnés par la réflexion {220} et correspondent à deux familles d'orientation dans le plan dont la première diffracte à  $-5^\circ$  et  $-175^\circ$ , et la seconde à  $-95^\circ$  et  $85^\circ$ . Les 4 autres pics sont donnés par la réflexion {-220}, et correspondent à deux familles d'orientation dans le plan dont la première diffracte à  $-175^\circ$  et  $5^\circ$ , et la seconde à  $-85^\circ$  et  $95^\circ$ .

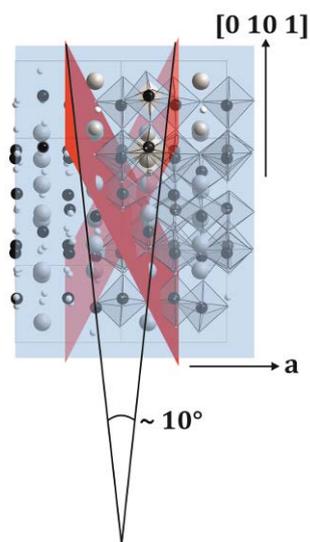
L'écart de  $10^\circ$  observé entre les deux familles s'explique par le fait que selon la direction  $[0\ 10\ 1]$ , les plans (220) et (-220) forment un angle d'environ  $10^\circ$  (**figure IV.31**), et ne sont pas parfaitement alignés dans le plan  $\{0\ 10\ 1\}$ . L'étude a également été réalisée en sondant la réflexion {040}, afin de s'affranchir de la contribution de l'orientation (020) sur le  $\phi$ -scan. Ce dernier montre 4 pics séparés de  $90^\circ$  et confirme la croissance épitaxiale du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  orienté  $\{0\ 10\ 1\}$  sur le substrat (100)  $SrTiO_3$ .



**Figure IV.30.** (a) Rocking-curve du pic  $\{0\ 10\ 1\}$  de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  et (b)  $\phi$ -scan des réflexions {220} et {040} du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  sur (100)  $SrTiO_3$ .

L'épitaxie se justifie par le même faible désaccord de maille existant entre le paramètre de maille du substrat et le paramètre  $a$  de  $K_4Nb_6O_{17}$ . Ces résultats sont en accord avec les résultats de la caractérisation par MET. La croissance épitaxiale est régie par les relations d'épitaxie suivantes :

$$\begin{aligned}
 & [0\ 10\ 1] K_4Nb_6O_{17} // [100] STO \\
 & \sim (100) K_4Nb_6O_{17} // (010) STO \\
 & \sim (001) K_4Nb_6O_{17} // (001) STO
 \end{aligned}$$

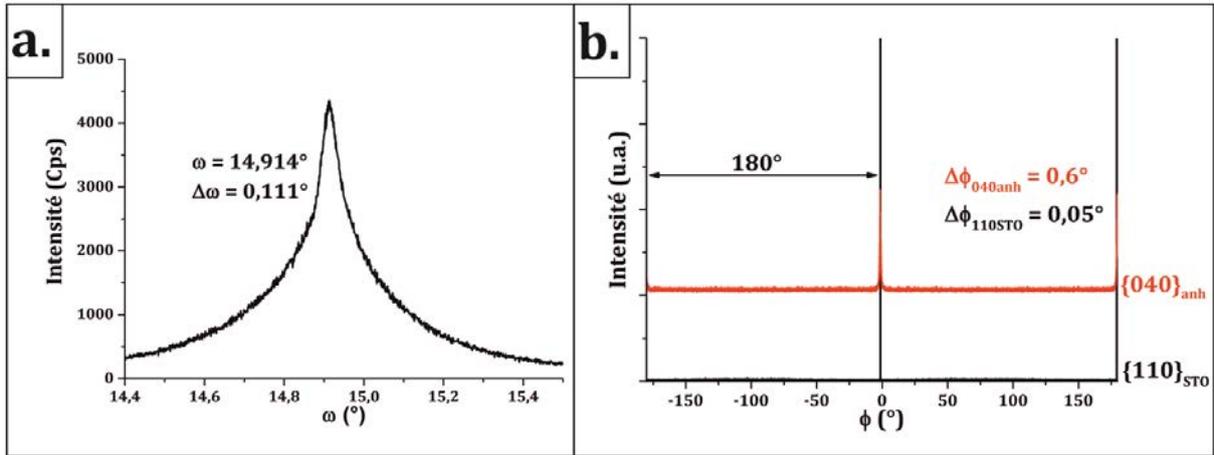


**Figure IV.31.** Représentation de l'angle formé par les plans (220) et (-220) (en rouge) selon la direction [0 10 1].

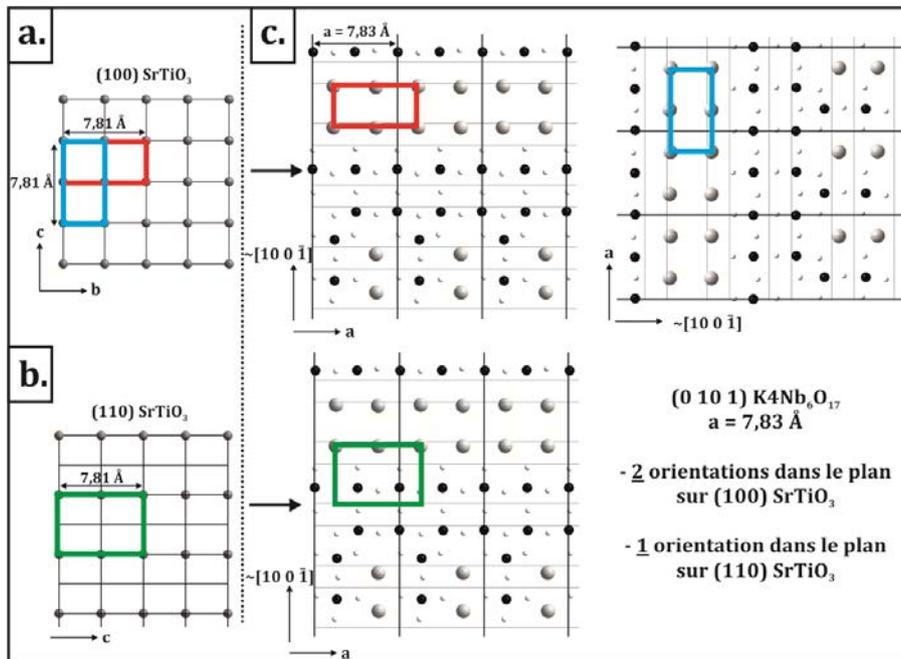
Nous avons également réalisé une étude épitaxiale d'un film mince du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  déposé sur (110)  $SrTiO_3$ . Cet échantillon présentait les orientations  $\{0\ 10\ 1\}_{anh}$  ( $2\theta_{exp} = 30,39^\circ$ ) du composé anhydre (et dans une moindre mesure de l'orientation (110) ( $2\theta_{exp} = 31,42^\circ$ ) de  $KNbO_3$ ). La faible mosaïcité donnée par la rocking-curve du pic  $\{0\ 10\ 1\}_{anh}$  ( $\Delta\omega = 0,111^\circ$ ) (**figure IV.32a**), indique une bonne organisation des cristaux dans le plan du substrat.

Les  $\varphi$ -scans ont été obtenus en sondant les réflexions (040) de la phase anhydre et de la phase hydratée (conjointement présentes) aux angles  $2\theta_{exp} = 10,62^\circ$  et  $2\theta_{exp} = 9,36^\circ$ . Le  $\varphi$ -scan montre deux pics séparés de  $180^\circ$  situés aux mêmes azimuts que ceux du substrat correspondant à une famille d'orientation dans le plan (**figure IV.32b**). Cela nous confirme une croissance épitaxiale des formes anhydre et tri-hydratée de  $K_4Nb_6O_{17}$  sur (110)  $SrTiO_3$ .

La **figure IV.33** représente la coïncidence entre les substrats (100) et (110)  $SrTiO_3$ , et la structure du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  orienté  $\{0\ 10\ 1\}$ . L'épitaxie a lieu en raison du faible désaccord de maille  $\Delta a/a = -0,26\%$ . Comme pour l'orientation (020), on peut observer deux orientations dans le plan sur le substrat (100)  $SrTiO_3$  alors qu'il n'en existe qu'une seule sur (110)  $SrTiO_3$ . Cette unicité dans le plan associée au faible désaccord de maille peuvent expliquer la valeur très faible de la rocking-curve.



**Figure IV.32.** (a) Rocking-curve du pic  $\{0\ 10\ 1\}$  et (b)  $\phi$ -scan de la réflexion  $\{040\}$  du composé  $K_4Nb_6O_{17}$  sur  $(110)\ SrTiO_3$ .



**Figure IV.33.** (a) et (b) Représentation du réseau de  $SrTiO_3$  vue selon les directions  $[100]$  et  $[110]$  respectivement, et (c) coïncidence de la structure de  $K_4Nb_6O_{17}$  vue selon la direction  $[0\ 10\ 1]$  avec le réseau de  $(100)\ SrTiO_3$  et (d) avec  $(110)\ SrTiO_3$ .

## II.4. Conclusions sur $K_4Nb_6O_{17}$

Au cours de l'étude sur les couches minces du composé  $K_4Nb_6O_{17}$ , nous avons montré que le phénomène d'hydratation et de déshydratation était réversible comme à l'état massif. L'étude structurale a permis de mettre en évidence et de confirmer que la croissance des lamelles se faisait perpendiculairement à la direction  $(010)$ , ce qui explique la forme des cristaux. Nous avons également observé que ce composé avait 4

croissances différentes sous forme de lamelles horizontales, verticales, de "sapins" par l'accumulation de lamelles les unes sur les autres et de "toits d'usines" (ou gros pavés).

Les analyses EDS nous ont permis de déterminer des domaines d'existences pour les orientations (010), (001) et  $\{0\ 10\ 1\}$ . La première existe sur un large domaine K/Nb allant de 0,4 à 0,9, la seconde existe surtout pour des teneurs assez faibles entre 0,4 et 0,6, et la troisième se forme pour un ratio K/Nb généralement inférieur à 0,7. Nous avons également observé une délamination des cristaux de poudre sous l'effet de l'hydratation et des films minces en raison de la diminution de leur teneur en K avec la diminution de la teneur de cet élément dans les cibles.

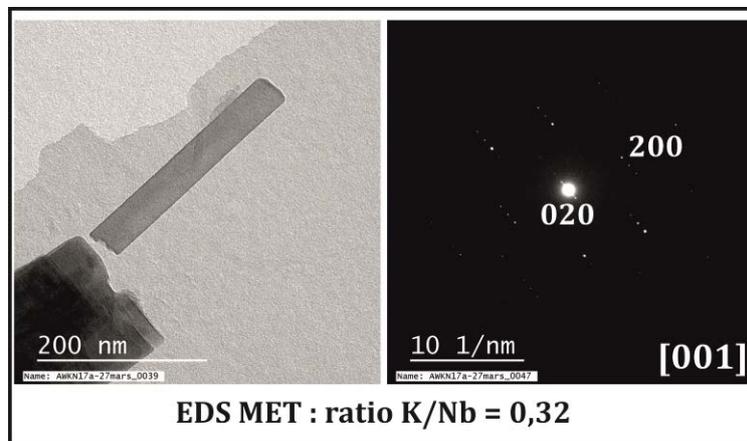
L'étude de la croissance de couches minces composées de la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  orientée dans les directions (010), (001) et  $\{0\ 10\ 1\}$  nous a montré une croissance épitaxiale sur les substrats (100) et (110)  $SrTiO_3$ .

### III. Etude des couches minces de $\text{KNb}_3\text{O}_8$

#### III.1. Etude structurale

Des cristaux ont été prélevés sur une couche mince de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , et caractérisés par MET (**figure IV.34**). Nous pouvons voir sur l'image en champ clair qu'il s'agit d'un monocristal de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , et que le cliché de diffraction indique que la direction d'élongation de ce monocristal est  $[200]$ . Ce résultat est cependant différent de celui observé par F. Madaro *et al.* au cours d'une étude sur des poudres de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  qui démontrent que la croissance des cristaux a lieu dans la direction  $[001]$ . D'autres analyses par microscopie électronique en transmission sont envisagées afin de confirmer ou non les résultats.

L'analyse EDS par MET d'un monocristal de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  donne un ratio K/Nb de 0,32, proche de celui déterminé par analyse EDS par MEB (*cf. Chapitre III*). Il s'agit d'un composé de structure lamellaire (*cf. Chapitre II*) dont le comportement diffère totalement de celui du composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  puisqu'il ne s'hydrate pas.

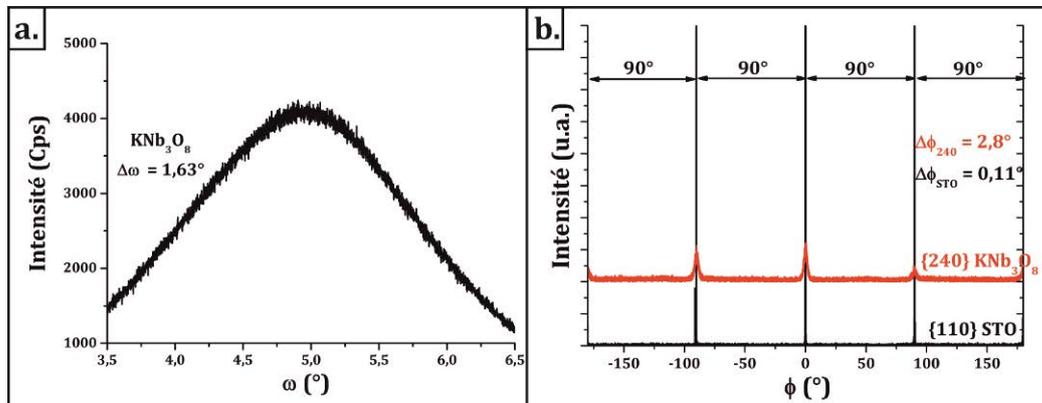


**Figure IV.34.** Images en champ clair et cliché de diffraction MET pour l'étude d'un cristal de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  dont la direction d'élongation est  $[200]$ .

#### III.2. Etude épitaxiale

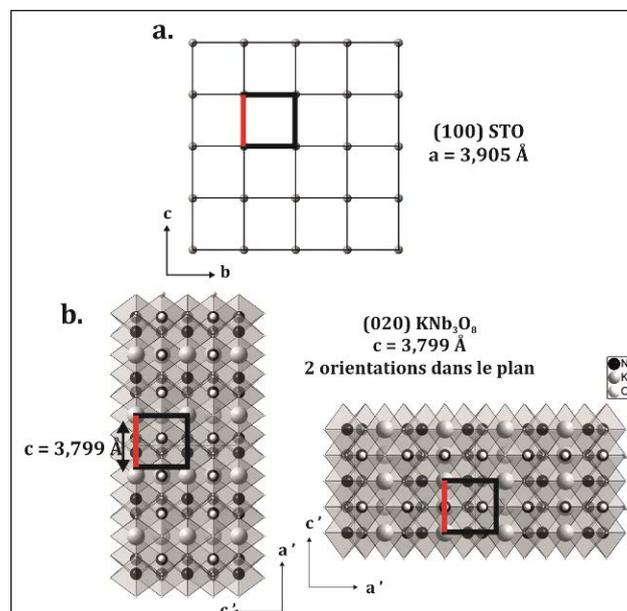
La faible valeur de mosaïcité donnée par l'  $\omega$ -scan du pic  $\{020\}$  ( $\Delta\omega = 1,63^\circ$ ) indique une croissance bien ordonnée des cristaux sur le substrat (**figure IV.35a**). Le  $\varphi$ -scan réalisé sur la réflexion  $\{240\}$  de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  ( $\chi = 50,418^\circ$ ) montre 4 pics séparés de  $90^\circ$  (**figure IV.35b**), situés aux mêmes azimuts que ceux du substrat. Comme dans le cas du

composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , ces 4 pics correspondent à deux familles d'orientation dans le plan dont la première diffracte à  $0^\circ$  et  $180^\circ$ , et la seconde à  $-90^\circ$  et  $90^\circ$ .



**Figure IV.35.** (a) Rocking-curve du pic  $\{020\}$  de la phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et (b)  $\phi$ -scan de la réflexion  $\{240\}$  du composé  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  sur  $(100) \text{SrTiO}_3$ .

Pour mémoire,  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  cristallise dans une maille orthorhombique avec les paramètres de maille  $a = 8,903 \text{ \AA}$ ,  $b = 21,160 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,799 \text{ \AA}$  (GE : Amam). Dans la **figure IV.36** est représentée la coïncidence de la structure de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  avec celle du substrat  $(100) \text{SrTiO}_3$ .



**Figure IV.36.** (a) Représentation du réseau cubique du substrat  $(100) \text{SrTiO}_3$  et (b) coïncidence entre le réseau cubique du substrat et la maille du composé  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ .

La maille de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  peut s'orienter de deux façons sur le substrat, en accord avec les résultats obtenus sur le  $\phi$ -scan précédent, et pour lesquelles les axes  $a'$  et  $c'$  de la  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  sont parallèles aux deux principales directions du substrat  $(100) \text{SrTiO}_3$ . Le

calcul du mismatch entre le paramètre de maille  $c$  de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et le paramètre de maille du substrat est  $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{STO}} - c_{\text{KNb}_3\text{O}_8}}{a_{\text{STO}}} * 100 = 2.7\%$  et l'épitaxie est gouvernée par les relations suivantes :

[010]  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  // [100] STO

(100)  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  // (010) STO

(001)  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  // (001) STO

### III.3. Conclusions sur $\text{KNb}_3\text{O}_8$

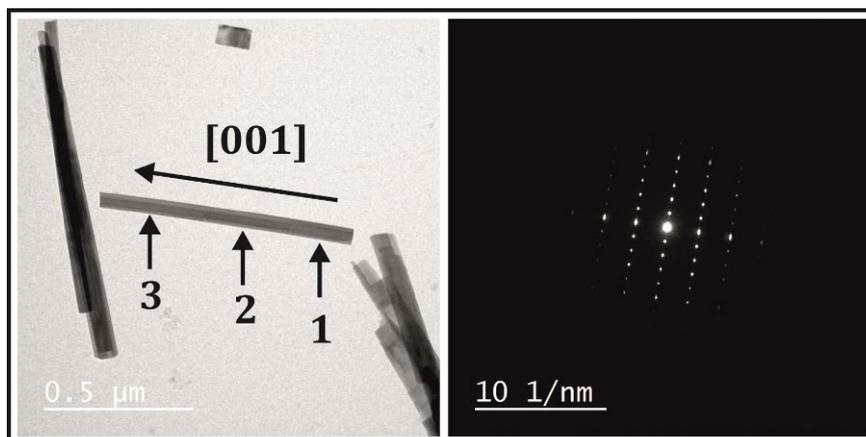
L'étude de couches minces de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  nous a permis d'observer une similitude entre les cristaux obtenus par F. Madaro *et al.* sous forme de poudre et ceux obtenus dans nos couches minces. En effet, la direction de croissance des cristaux, due à l'anisotropie de la structure induite par le grand paramètre de maille  $b$ , est similaire selon les deux méthodes de synthèse. L'analyse EDS a montré que la phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  est généralement obtenue pour un ratio  $\text{K/Nb}$  proche de sa valeur théorique de 0,33. Nous avons mis en évidence lors de l'étude de la croissance de l'orientation (020) de la phase  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , une croissance épitaxiale sur le substrat (100)  $\text{SrTiO}_3$ .

## IV. Etude des couches minces de TTB

### IV.1. Etude structurale

Afin d'étudier la structure des nanorods de TTB, nous avons en prélevés sur un film mince, et nous les avons analysés par MET. Les résultats sont présentés dans la **figure IV.37**. Le cliché de diffraction électronique nous indique que la croissance du nanorod a lieu selon la direction [001], la direction d'élongation des octaèdres, comme il a été rapporté par F. Madaro *et al.* et Q. Simon *et al.* au cours de leur travaux [45,143].

Les analyses EDS réalisées en différents points du nanorod ont révélé une teneur en potassium non homogène suivant la longueur. En effet, nous pouvons voir que le taux de potassium diminue du point 1 au point 3. Nous ne sommes pas en mesure de dire ici, quelle extrémité du nanorod est en contact avec la couche, cela demande une étude complémentaire.



**Figure IV.37.** Micrographie en champ clair et cliché de diffraction MET d'un cristal de TTB dont la direction d'élongation est [001]. Des analyses EDS ont été réalisées aux points 1, 2 et 3 :

1 :  $K/Nb = 0,606$ ; 2 :  $K/Nb = 0,592$ ; 3 :  $K/Nb = 0,533$ .

### IV.2. Etude épitaxiale

Des études réalisées dans l'équipe antérieurement à ces travaux ont montré que les couches minces de TTB KTN étaient constituées de cristaux verticaux orientés selon (001) et de cristaux horizontaux orientés {310} [45]. L'étude épitaxiale a été réalisée sur les directions de croissance (001) (nanorods verticaux) et {310} (nanorods horizontaux) de la phase TTB KN. Les réflexions sondées pour chaque étude sont données dans le

**tableau IV.5.** Pour rappel, la maille de la phase quadratique TTb étudiée ici présente les paramètres de mailles suivants  $a = b = 12,582 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,992 \text{ \AA}$ .

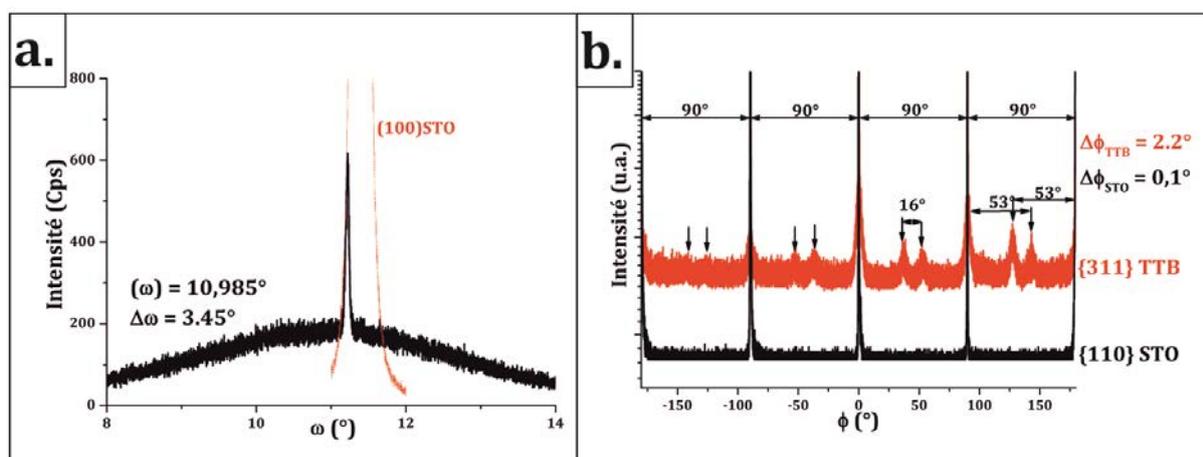
Direction de croissance	Réflexions sondées	Angle $\chi_{\text{exp}}$
(001)	{311}	45,107°
(310)	{210}	45,012°

**Tableau IV.5.** Tableau regroupant les données pour l'étude épitaxiale des orientations (001) et (310) du composé TTb.

#### IV.2.a. Nanorods verticaux (001)

La rocking-curve du pic (001) de la phase TTb montre une large mosaïcité ( $\Delta\omega = 3,45^\circ$ ) ce qui indique une épitaxie de qualité moyenne et, en raison de la proximité du pic (100) du substrat et de celui de la TTb, le pic de la rocking-curve du substrat est présent simultanément sur le scan avec celui de la couche (**figure IV.38a**).

Le  $\phi$ -scan obtenu en sondant le plan {311} pour étudier la croissance de l'orientation (001) montre 4 pics séparés de  $90^\circ$  situés aux mêmes azimuts que ceux du substrat, ainsi que 8 pics d'intensités plus faibles situés à  $53^\circ$  des précédents (**figure IV.38b**).

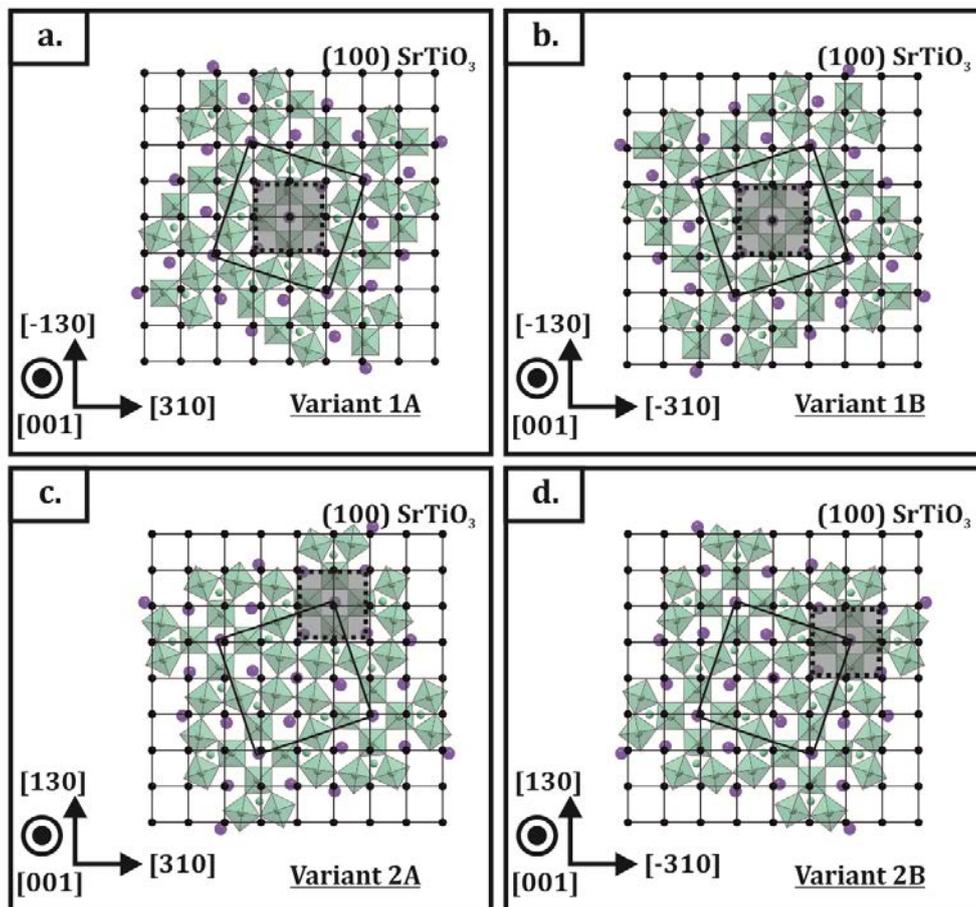


**Figure IV.38.** (a) Rocking-curve du pic (001) de la TTb et (b)  $\phi$ -scan de la réflexion {311} du composé TTb sur (100) SrTiO<sub>3</sub>. On peut noter la présence de la rocking-curve du substrat dans celle du film.

Dans la **figure IV.39** sont représentés les 4 variants possibles de la structure TTb, correspondant chacun à un des pics du  $\phi$ -scan. Dans le cas du variant 1A (**39a**), les directions [-130] et [310] sont parallèles aux directions [001] et [010] de SrTiO<sub>3</sub>, respectivement. Le motif carré central dessiné par les atomes de potassium représenté

en pointillé est lui aussi parallèle aux directions principales du substrat. Le variant 1B (**39b**) est obtenu en appliquant un miroir vertical au variant 1A, les deux variants sont équivalents par symétrie et équiprobables. Le motif central est en effet toujours parallèle à la maille cubique de  $\text{SrTiO}_3$ . Cette orientation est à l'origine d'un pic sur le  $\varphi$ -scan situé à la même valeur d'angle  $\varphi$  que le cristal 1A. Ces deux variants correspondent à 2 domaines d'anti-phase.

En tournant le cristal 1A de  $\varphi = 53,13^\circ$  dans le sens horaire, on obtient le variant 2A (**39c**). A cette orientation correspond un pic du  $\varphi$ -scan, et les directions  $[130]$  et  $[3-10]$  sont parallèles aux directions **b** et **c** du substrat. Le motif carré situé au sommet de la maille est à son tour parallèle à ces mêmes directions. L'orientation 2A est également équiprobable aux 2 précédentes orientations 1A et 1B. En appliquant un miroir vertical au variant 2A, on obtient un autre domaine d'anti-phase 2B (**39d**). Cette orientation peut également être obtenue en tournant le cristal 1B de  $\varphi = 36,87^\circ$  dans le sens horaire (en tournant dans le sens trigonométrique, on obtient une orientation équivalente pour  $\varphi = -53,17^\circ$  ( $-(90^\circ - 36,87^\circ)$ )).



**Figure IV.39.** Modélisation de l'orientation des nanorods verticaux sur  $(100) \text{SrTiO}_3$ .

L'application de miroirs horizontaux aboutirait aux mêmes variants. Il y a donc au total 4 variants possibles pour la croissance des nanorods verticaux : 2 domaines, dont la direction de croissance est [001], et tournés l'un par rapport à l'autre de 57,13°, correspondant pour l'un des domaines à l'orientation cube-sur-cube du motif central, et pour l'autre domaine, du motif au sommet, sur le motif du substrat. Les deux autres domaines sont les domaines d'anti-phase correspondants et dont la direction de croissance est [00-1].

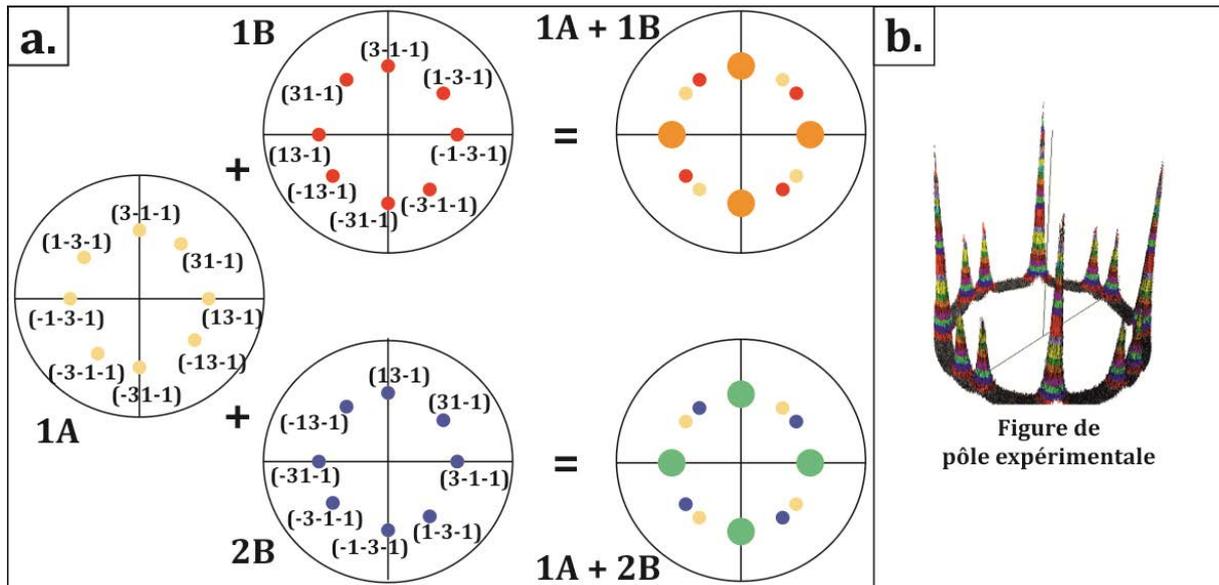
Cette interprétation peut être validée en modélisant les figures de pôles {311} pour chaque orientation. La **figure IV.40a** présente la figure de pôle de l'orientation 1A, superposée à celle du domaine 1B (superposition des domaines orientés [001] uniquement), ainsi qu'à celle du domaine 2B (superposition des domaines orientés [001] et [00-1]). Ces superpositions 2 à 2 conduisent au même résultat, avec la présence de 12 pôles : 4 à  $\varphi = 90^\circ$  les uns des autres et dont l'intensité est double de celle des 8 autres pics situés à  $\varphi = 57,13^\circ$  et  $\varphi = 36,87^\circ$  de chacun des pics précédents, ce qui correspond bien à la figure de pôle expérimentale (**figure IV.40b**) et au  $\varphi$ -scan {311} de la **figure IV.38**.

Lorsque l'on superpose le variant 1A sur le substrat, nous pouvons observer une désorientation entre les 2 mailles égale à  $\arctan(a_{\text{STO}}/3a_{\text{STO}}) = \arctan(1/3) = 18,43^\circ$ . Dans le plan, chaque domaine correspond à une désorientation des axes **a** et **b** de la phase TTB de  $\pm 18,4^\circ$  par rapport aux axes **b** et **c** du substrat. La coïncidence entre les 2 réseaux correspond à  $a_{\text{TTB}}^2 \approx a_{\text{STO}}^2 + (3a_{\text{STO}})^2$ , soit  $a_{\text{TTB}} \approx \sqrt{10}a_{\text{STO}}$ .

Le calcul du mismatch entre les 2 réseaux est  $\frac{\Delta a}{a} = (a_{\text{TTB}} - \sqrt{10}a_{\text{STO}})/\sqrt{10}a_{\text{STO}} * 100 = 1,98\%$ . Si les réseaux étaient superposés cube-sur-cube (à l'échelle de 1 maille de TTB sur 1 maille de SrTiO<sub>3</sub>), le mismatch serait égal à  $\frac{\Delta a}{a} = (a_{\text{TTB}} - 3a_{\text{STO}})/3a_{\text{STO}} * 100 = 7,5\%$ , correspondant à une situation beaucoup moins favorable.

Cette épitaxie est régie par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \{001\} \text{ TTB} // \{001\} \text{ STO} \\ \langle 001 \rangle \text{ TTB} // \langle 001 \rangle \text{ STO} \\ \langle 310 \rangle \text{ TTB} // \langle 010 \rangle \text{ STO} \\ \langle \bar{1} 30 \rangle \text{ TTB} // \langle 100 \rangle \text{ STO.} \end{aligned}$$



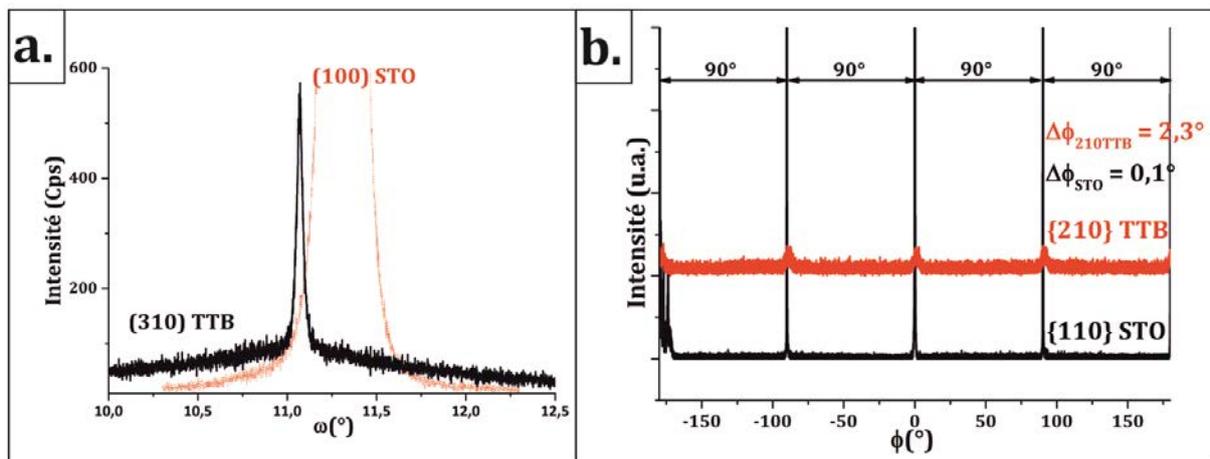
**Figure IV.40.** (a) Modélisation des figures de pôles de la phase TTB orientée selon les domaines 1A, 1B et 2B et superposition des figures de pôles deux à deux, (b) figure de pôle expérimentale des plans {311} selon l'orientation  $\langle 001 \rangle$ .

La croissance de nanorods verticaux de TTB est également gouvernée par d'autres phénomènes. En effet, S. Schwyn Thöny *et al.* rapportent que pour la croissance de la phase TTB  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  sur  $\text{MgO}(100)$ , trois types de domaines ont été identifiés avec des orientations dans le plan de  $0^\circ$ ,  $\pm 18,43^\circ$  et  $\pm 30,96^\circ$  par rapport à la maille du substrat, indépendamment de la méthode d'élaboration des films [194]. Ces auteurs indiquent que, bien que le désaccord de maille entre le substrat et la couche mince joue un rôle important, la charge de surface libre pour des structures cristallines complexes est un facteur important. Ils ont démontré que, en dépit du faible mismatch pour une croissance cube-sur-cube ( $\langle 100 \rangle_{\text{TTB}} // \langle 100 \rangle_{\text{MgO}}$ ) de -1,1 %, la croissance est de type  $\langle 100 \rangle_{\text{TTB}} // \langle 310 \rangle_{\text{MgO}}$  (domaines dans le plan à  $\pm 18,43^\circ$ ), pour laquelle le désaccord de maille est de -6,2 %. L'existence d'un conflit de charges à plusieurs positions du réseau lors de la croissance cube-sur-cube ne favorise pas ce type de croissance. La croissance en domaines  $\pm 18,43^\circ$  est considérée comme une configuration d'énergie électrostatique minimale.

### IV.2.b. Nanorods horizontaux {310}

Comme le cas précédent de la croissance des nanorods verticaux, l'étude de la croissance de l'orientation {310} de la phase TTB des nanorods horizontaux ne nous permet pas de déterminer la mosaïcité des cristaux en raison d'une rocking-curve de faible intensité, perturbée par la présence de celle du substrat (**figure IV.41a**).

Le  $\varphi$ -scan obtenu en sondant le plan {210} pour étudier la croissance de l'orientation {310} montre 4 pics séparés de  $90^\circ$  situés aux mêmes azimuts que ceux du substrat (**figure IV.41b**).

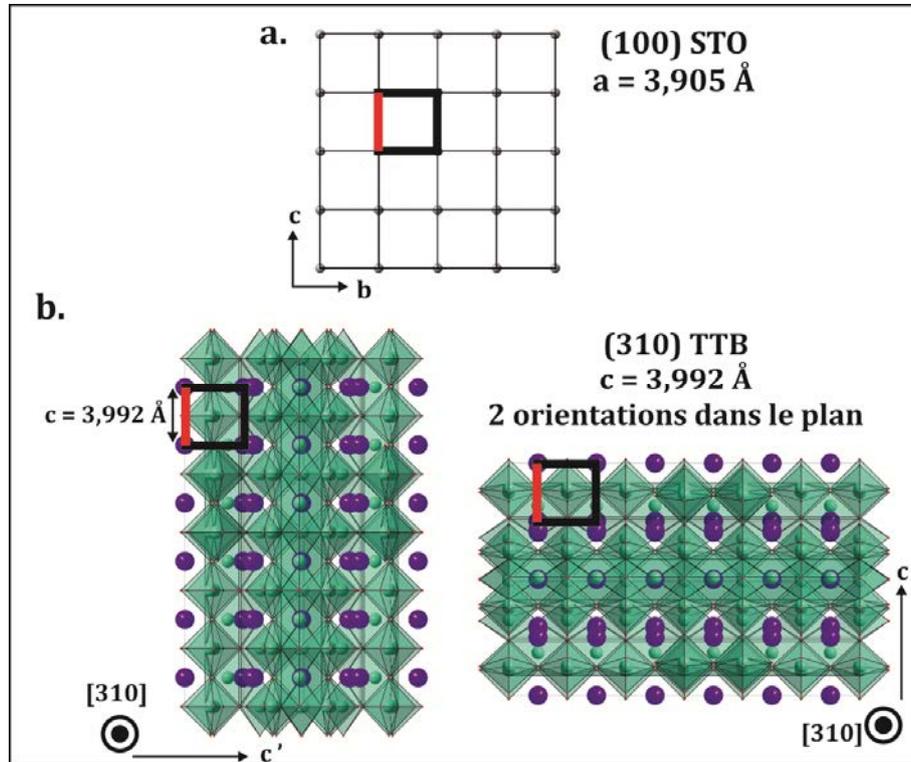


**Figure IV.41.** (a) Rocking-curve du pic (310) de la TTB et (b)  $\varphi$ -scan de la réflexion {210} du composé TTB sur (100) SrTiO<sub>3</sub>. On peut noter la présence de la rocking-curve du substrat dans celle du film.

La **figure IV.42** nous montre la coïncidence entre la maille cubique du substrat (100) SrTiO<sub>3</sub> et la structure du composé TTB orienté {310}, pour laquelle le paramètre c de la TTB est toujours parallèle à une des directions principales du substrat. Le mismatch correspond alors à  $\Delta c/a = (c_{TTB} - a_{STO})/a_{STO} * 100 = 1,82\%$ . Pour cette orientation, les relations d'épitaxie sont les suivantes :

$$\begin{aligned} &\{310\} \text{ TTB} // (001) \text{ STO} \\ &\langle 3310 \rangle \text{ TTB} // [001] \text{ STO} \\ &\langle 001 \rangle \text{ TTB} // \langle 100 \rangle \text{ STO} \\ &\langle 1-30 \rangle // [010] \text{ STO}. \end{aligned}$$

Il est à noter que, au cours de la mesure du  $\varphi$ -scan des nanorods verticaux, les nanorods horizontaux peuvent également diffracter en raison de l'angle  $\chi$  entre les plans  $\{311\}$  et  $\{310\}$ , très proche de celui des plans  $\{311\}$  et  $\{001\}$ , d'environ  $45^\circ$ .



**Figure IV.42.** (a) Représentation du réseau cubique du substrat (100) SrTiO<sub>3</sub> et (b) coïncidence entre le réseau cubique du substrat et la maille du composé TTB orienté (310).

### IV.3. Mesures piézoélectriques

Le but de ce travail étant l'élaboration de couches minces d'oxyde piézoélectrique, nous avons réalisé des mesures PFM (Piezoelectric Force Microscopy) de façon à évaluer la présence ou non d'une activité piézoélectrique essentiellement de couches minces de TTB. En effet, comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, les phases TTB sont particulièrement prometteuses dans ce domaine. Des mesures préliminaires sur un échantillon multiphasé sur un substrat de silicium recouvert d'une électrode de Pt ont montré une activité piézoélectrique pour certains grains, démontrant que nous avons bien obtenu au moins une phase piézoélectrique. A partir de l'optimisation des conditions de dépôt dont les résultats sont exposés dans le chapitre 3, nous avons pu obtenir des films purs de la phase TTB, ainsi que pour comparaison des échantillons riches en KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sur des substrats conducteurs de SrTiO<sub>3</sub> dopés Nb. Ces couches minces

ont été déposées sur des substrats (100) et (110) SrTiO<sub>3</sub> dopés avec un pourcentage atomique de 2 % et 1 %, respectivement, en niobium. Les caractéristiques des échantillons sont fournies dans le **tableau IV.6**.

Echantillon	1	2	3	4
Substrat	(100) SrTiO <sub>3</sub>	(110) SrTiO <sub>3</sub>	(100) SrTiO <sub>3</sub>	(110) SrTiO <sub>3</sub>
Phases	KNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + (hk0) TTB	(hk0) TTB	(hk0) TTB	(hk0) TTB

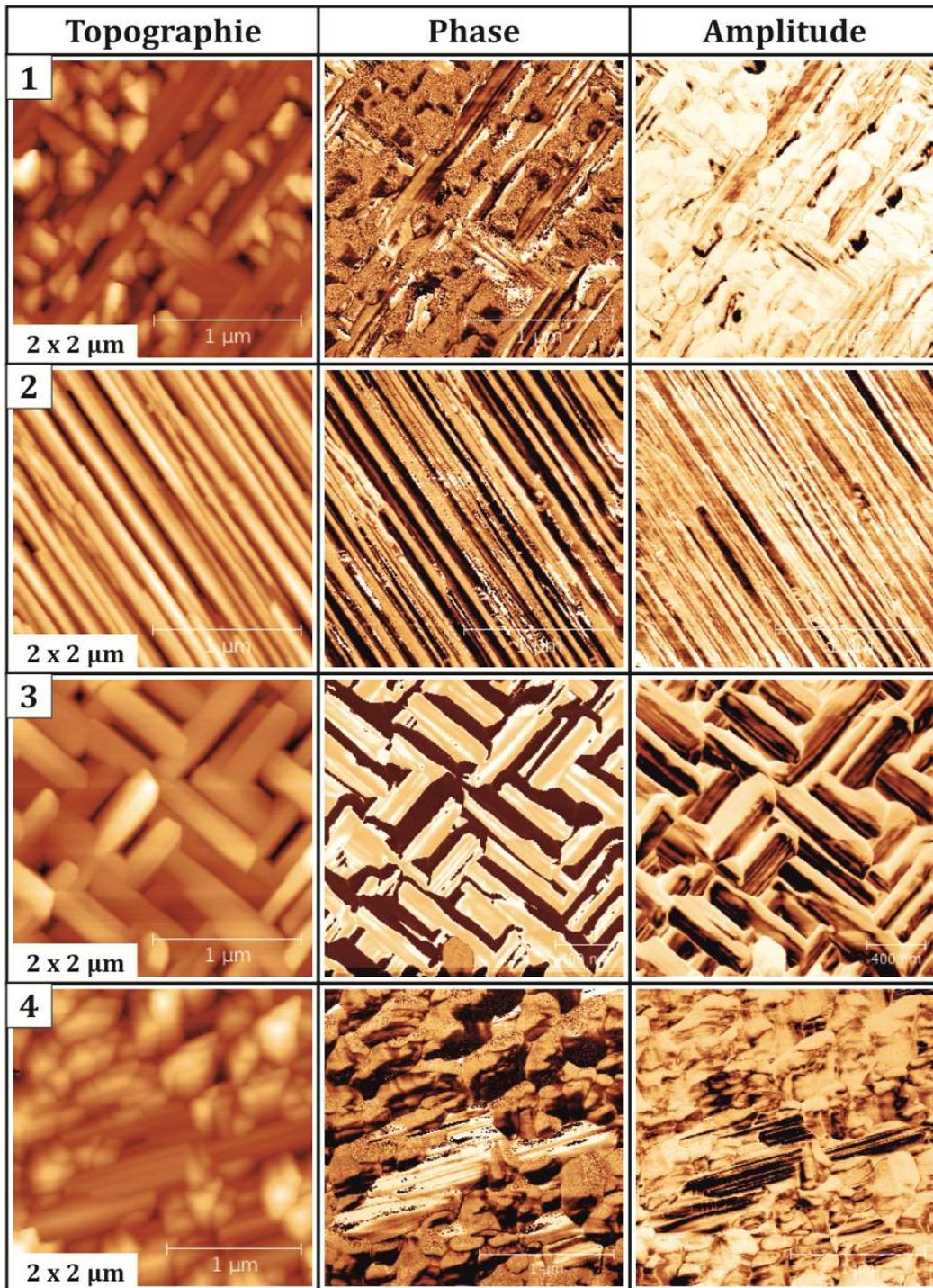
**Tableau IV.6.** Tableau résumant les caractéristiques des échantillons étudiés par PFM.

Toutes ces mesures ont été réalisées à l'INL en collaboration avec le Prof. B. Gautier et P. Hamamou.

Au regard du groupe d'espace (P4/mbm) donné pour la structure TTB de composition K<sub>6</sub>Nb<sub>10,88</sub>O<sub>30</sub> sur laquelle nous nous sommes basés, nous ne devrions pas observer de réponse piézoélectrique puisqu'il s'agit d'un groupe centrosymétrique. Cependant, les résultats obtenus sous forme des images reportées sur la **figure IV.43**, montrent que nous avons une réponse de certains cristaux, exprimée par le contraste "blanc/noir". Sur les images en phase, une différence de 180° correspond à la différence entre le blanc et le noir, et sur les images en amplitude, le noir correspond à une réponse piézoélectrique.

Les mesures PFM de l'échantillon 1 ont mis en évidence très peu d'activité piézoélectrique : seule une réponse piézoélectrique de certains grands bâtonnets allongés, apparaissant contrastés. KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> étant une phase non piézoélectrique, les bâtonnets allongés donnant une réponse piézoélectrique peuvent être attribués à la phase TTB.

Les images de l'échantillon 2, uniquement composé de cristaux de TTB orientés hors-du-plan dans plusieurs directions [hk0], et alignés dans une seule direction dans le plan en raison de l'orientation du substrat (110) SrTiO<sub>3</sub>, nous confirment que nous sommes en présence d'une phase TTB piézoélectrique. Nous pouvons observer que tous les nanorods horizontaux ne répondent pas de la même façon. Ceci peut être dû aux différentes orientations sur le substrat, parfois en relation avec des effets de facettage. Cela sous-entend que les familles (hk0) ne donnent pas toutes de réponse piézoélectrique sous un champ électrique appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon.



**Figure IV.43.** Images PFM en topographie, phase et amplitude des échantillons 1, 2, 3 et 4, composés de TTB (minoritaire dans l'échantillon 1 formé essentiellement de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ).

La différence dans les réponses est également observée sur les images PFM de l'échantillon 3. La couche étant déposée sur un substrat (100)  $\text{SrTiO}_3$ , les cristaux sont organisés perpendiculairement les uns par rapport aux autres et nous sommes en

présence du composé TTB orienté dans plusieurs directions [hk0]. Là encore nous pouvons voir que tous les cristaux de TTB n'ont pas la même réponse piézoélectrique. Il est cependant important de noter que la réponse des cristaux est sans ambiguïté car les images en phase sont en accord avec les images en amplitude. En effet, sur une même image, tous les cristaux ayant une réponse piézoélectrique ont une phase identique alors que ceux qui ne répondent pas sont en opposition de phase avec les précédents.

Sur l'image en amplitude de l'échantillon 3, il est mis en évidence que les nanorods de TTB présentent des facettes, dont les réponses piézoélectriques sont différentes. Ces facettes ont pu être observées par microscopie électronique à balayage sur des cristaux de poudre (**figure IV.44**). Ces facettes sont également visibles sur les images PFM de l'échantillon 4.



**Figure IV.44.** Micrographie MEB mettant en évidence le facettage des nanorods de TTB.

La réponse piézoélectrique observée pour la TTB alors que le groupe d'espace initialement envisagé est centrosymétrique nous laisse supposer que la présence d'une activité piézoélectrique pour ce composé est peut-être due à une variation de composition, un effet de taille ou d'épitaxie, un dopage que l'on ne connaît pas par des atomes de Na (contamination lors du dépôt par exemple malgré un nettoyage de l'enceinte) ou Ag (laque utilisée pour le collage des substrats sur le support), voire des résultats erronés dans la littérature. En effet des résultats contradictoires sont parfois rencontrés au niveau des groupes spatiaux pour ces phases complexes dont la qualité des cristaux n'est pas toujours optimale.

#### IV.4. Conclusions sur la phase TTB

Au cours de l'étude de la croissance de la phase TTB en couches minces, nous avons pu observer par microscopie électronique en transmission un nanorod de TTB prélevé sur un film, dont la composition en potassium diminuait tout au long du cristal. Nous n'avons cependant pas pu déterminer quelle extrémité était en contact avec le substrat. Nous avons également mis en évidence la croissance épitaxiale de nanorods de TTB verticaux et horizontaux sur (100) SrTiO<sub>3</sub>. Cette étude a montré que les nanorods verticaux de TTB pouvaient s'orienter dans différentes directions dans le plan du substrat. Nous avons également étudié la croissance des nanorods horizontaux sur un substrat (110) SrTiO<sub>3</sub> et avons démontré l'épitaxie de ces nanorods sur le substrat.

Nous avons mis en évidence au cours de mesures par PFM la présence d'une activité piézoélectrique dans des films minces composés de TTB orientés (hk0) sur les substrats (100) et (110) SrTiO<sub>3</sub>, révélant également l'existence de facettes à la surface des cristaux, dont la réponse piézoélectrique est différente. Ces facettes ont également été observées par microscopie électronique à balayage sur des cristaux obtenus par la synthèse de poudre de TTB.

## Conclusions

Dans ce quatrième chapitre, nous avons étudié plus en détail les couches minces de  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et TTB. Au cours de l'étude sur des films de  $\text{KNbO}_3$ , nous avons mis en évidence la croissance de la structure orthorhombique. L'étude de la croissance de  $\text{KNbO}_3$  sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ , déjà connue dans la littérature, a confirmé une croissance épitaxiale cube-sur-cube de  $\text{KNbO}_3$  sur le substrat. Nous avons également observé la deuxième forme de ce composé à température ambiante, présentant un paramètre  $c$  plus élevé et de valeur proche du paramètre de la forme quadratique haute température de  $\text{KNbO}_3$ .

La caractérisation structurale par cartographie du réseau réciproque et par spectroscopie Raman a montré que cette phase est probablement une forme lacunaire de la phase orthorhombique et non une stabilisation de la phase quadratique à température ambiante. Au cours de l'étude, nous avons observé un changement dans la couleur des couches minces en fonction de la stœchiométrie, phénomène déjà observé à l'échelle du massif, permettant d'établir un lien entre la teneur en potassium et la couleur des couches minces.

Nous nous sommes ensuite intéressés au composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , à structure lamellaire, et nous avons observé un phénomène d'hydratation et de déshydratation réversible dans les films, déjà mis en évidence par M. Gasperin et M. T. L. Bihan sur des poudres. L'hydratation de ce composé provoque une modification dans la disposition des feuillets les uns par rapport aux autres, entraînant la disparition des pics de diffraction de la famille de plans  $\{0k1\}$  sur le diagramme de DRX.

Nous avons pu déterminer que les différentes orientations  $(0k0)$ ,  $(00l)$  et  $\{0k1\}$  avaient une croissance épitaxiale sur les substrats (100) et (110)  $\text{SrTiO}_3$ . Sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ , les cristaux croissent dans deux directions perpendiculaire l'une par rapport à l'autre, alors que sur (110)  $\text{SrTiO}_3$ , ils croissent tous dans la même direction. L'étude par microscopie électronique en transmission nous a permis d'identifier les "sapins" comme étant le composé  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , constitués de lamelles déposées les unes sur les autres, dont la croissance s'oriente dans la direction  $[100]$ . Un lien entre la forme des cristaux et la structure fortement anisotrope de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  a été établie, basé sur l'étude de F. Madaro et *al.* sous forme de poudre, en relation avec la morphologie lamellaire du composé. En

effet, la croissance de  $K_4Nb_6O_{17}$  a majoritairement lieu dans les directions [100] et [001], formant ainsi des feuillets.

Nous avons réalisé une étude similaire sur les couches minces de  $KNb_3O_8$ . Elle a révélé une croissance épitaxiale de ce composé sur (100)  $SrTiO_3$ . La forte anisotropie de la structure mène à la croissance en forme de longs parallélépipèdes.

La même étude menée sur la phase TTB a montré une croissance épitaxiale des nanorods verticaux et horizontaux. L'étude épitaxiale des nanorods verticaux mène à un  $\varphi$ -scan assez complexe en relation directe avec la complexité de la structure qui donne au composé plusieurs possibilités d'orientation dans le plan du substrat. Nous avons pu modéliser l'ensemble des variants correspondant aux différents pics de diffraction. Les nanorods horizontaux cependant ont une croissance perpendiculaire les uns par rapport aux autres sur (100)  $SrTiO_3$ , et dans une seule direction sur (110)  $SrTiO_3$ .

De la même manière que pour  $K_4Nb_6O_{17}$  et  $KNb_3O_8$ , l'étude par microscopie électronique en transmission a montré une croissance des nanorods dans la direction [001], due à la forte anisotropie de la structure. Cela explique la forme allongée en nanorods de la TTB. F. Madaro et *al.* avaient également eu les mêmes conclusions au cours de leur étude sur poudre.

Nous avons également réalisé des mesures PFM sur des couches minces de TTB pures, épitaxiées sur (100) et (110) Nb :  $SrTiO_3$ . Les résultats ont révélé une réponse piézoélectrique de certains cristaux de TTB, prouvant que le matériau que nous avons élaboré est bien piézoélectrique. Ce résultat correspond à un objectif majeur de ce travail de thèse concernant les piézoélectriques sans plomb.

Le chapitre suivant consacré à des couches minces du système Na-K-Nb-O, système complexe connu pour ses excellentes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, est une partie prospective de ce travail au cours de laquelle nous avons cherché à étendre notre savoir-faire sur la croissance de nanorods dans les couches minces de niobates déposées par PLD.

## **Chapitre V**

# **Couches minces de phases pérovskites et TTB dans le système Na-K-Nb-O**



Au cours de ce travail, nous avons obtenu des couches minces pures de nanorods verticaux et horizontaux de TTb dans le système K-Nb-O à une température de 780°C. Il a cependant été observé au laboratoire au cours des stages de Master 2 de C. Leballeur [195] et A. Diallo [196], la formation de cette phase TTb dans le système Na-K-Nb-O (NKN), à plus basse température. C'est pourquoi, nous avons décidé d'introduire l'élément sodium dans la composition de cibles. Le système NKN étant déjà très connu pour ses excellentes propriétés piézoélectriques et surtout ferroélectriques, l'ajout du sodium dans la structure de la TTb pourrait permettre d'abaisser la température de formation de celle-ci, d'améliorer les propriétés piézoélectriques de ce composé et d'apporter également des propriétés ferroélectriques.

Ce cinquième chapitre se divise en 3 parties. La première sera dédiée à l'élaboration des couches de NKN. La seconde sera consacrée à l'étude de la croissance de ces films minces sur les différents substrats utilisés. Enfin dans la dernière partie, nous présenterons les premiers résultats obtenus sur l'étude des propriétés piézoélectriques des couches minces du système NKN.

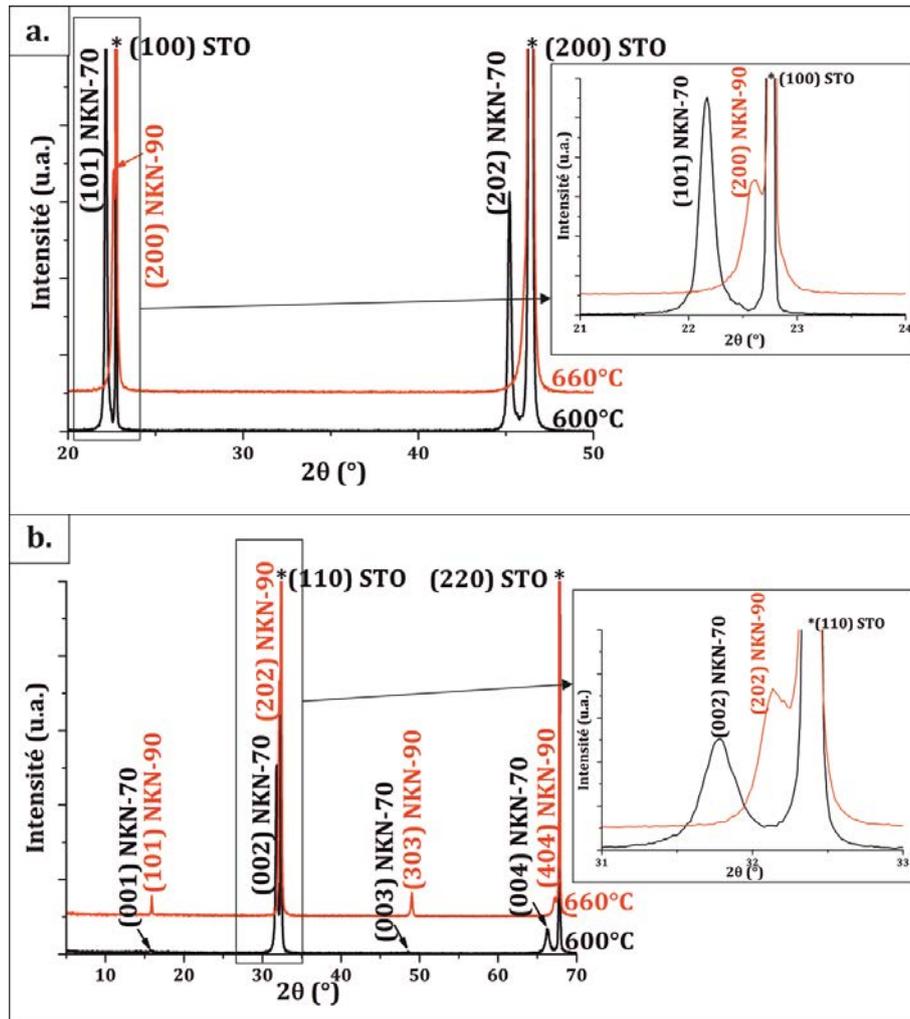
## **I. Elaboration des couches minces de NKN par PLD**

Le diagramme de phase du système NKN est assez complexe. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I, il existe une grande quantité de composés de structures et de compositions différentes. La présence de zones morphotropiques pour lesquelles la structure est difficilement identifiable, rend la stabilisation de certaines compositions difficile. Pour ce travail, nous avons utilisé des cibles de composition  $\text{Na}_y\text{K}_y\text{NbO}_3$  avec  $y = 0,5$  et  $0,35$ ).

### **I.1. Cible $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$**

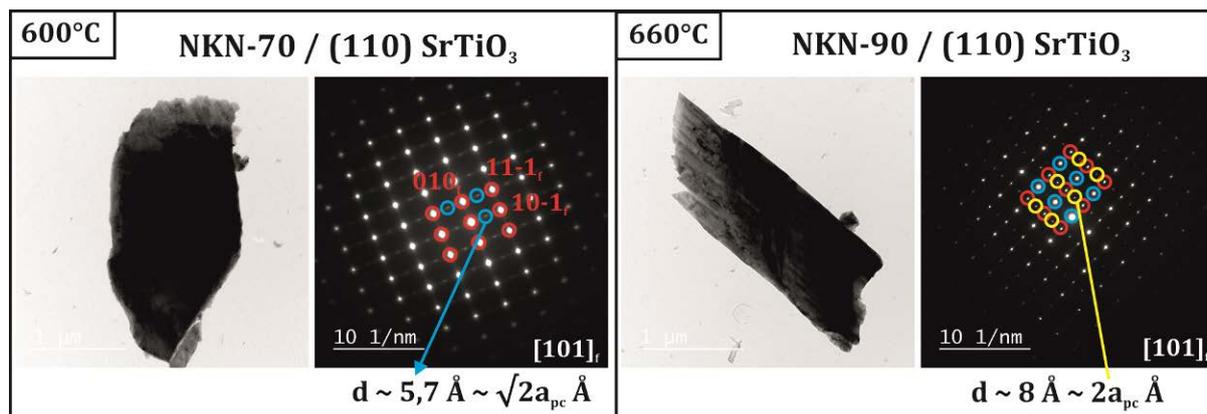
Au cours de l'étude, nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces de  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ , une cible de même composition, cependant synthétisée au moins 2 ans avant ce travail. Les films minces ont été déposés sur les deux substrats (100) et (110)  $\text{SrTiO}_3$ , aux températures de 600°C et 660°C, avec une distance cible-substrat de 55 mm.

Les premiers résultats ont montré la formation d'une phase correspondant au composé  $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{NbO}_3$  (que l'on notera NKN-70) orienté (101) à 600°C (**figure V.1a**).



**Figure V.1.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces déposées sur (a) (100) et (b) (110)  $\text{SrTiO}_3$  aux températures de 600°C et 660°C à partir d'une cible  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  (synthétisée 2 ans avant la thèse).

Il s'agit d'une phase de structure monoclinique, correspondant à une maille orthorhombique légèrement déformée dont les paramètres de maille sont  $a = 5,64 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,91 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,61 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89,91^\circ$  (GE : Pm) et pouvant être décrite dans une maille pseudo-cubique ( $a_{pc} = 3,990 \text{ \AA}$ ,  $b_{pc} = 3,932 \text{ \AA}$  et  $c_{pc} = 3,969 \text{ \AA}$ ) [121]. Ce résultat a été confirmé par diffraction électronique. Sur le cliché de diffraction présenté **figure V.2**, les taches fondamentales du réseau pseudo-cubique sont entourées en rouge, et les taches de surstructure du réseau pseudo-orthorhombique sont entourées en bleu. Les analyses EDS ont montré les compositions  $(\text{K}_{0,4}\text{Na}_{0,6})_{1,13}\text{NbO}_3$  et  $(\text{K}_{0,14}\text{Na}_{0,86})_{0,79}\text{NbO}_3$  pour les films élaborés à 600°C et 660°C, respectivement.



**Figure V.2.** Micrographies en champ clair et clichés de diffraction électronique des films déposés sur (110) SrTiO<sub>3</sub>, à 600°C et 660°C, respectivement.

Quand on augmente la température de dépôt, nous pouvons observer un décalage du pic initialement situé à  $2\theta = 22,159^\circ$  vers les grands angles  $2\theta = 22,649^\circ$ , également observé sur le substrat (110) SrTiO<sub>3</sub> (**figure V.1b**). Cela correspond à la formation de la phase Na<sub>0,9</sub>K<sub>0,1</sub>NbO<sub>3</sub> (notée NKN-90) de structure également monoclinique mais dont les paramètres de maille  $a_m = 7,87 \text{ \AA}$ ,  $b_m = 7,79 \text{ \AA}$ , et  $c_m = 7,86 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,48^\circ$  (GE : Pm) sont environ 2 fois égaux aux paramètres de maille de la structure pseudo-cubique décrite précédemment [122]. Sur le cliché de diffraction électronique correspondant les taches de surstructure associées sont entourées en jaune.

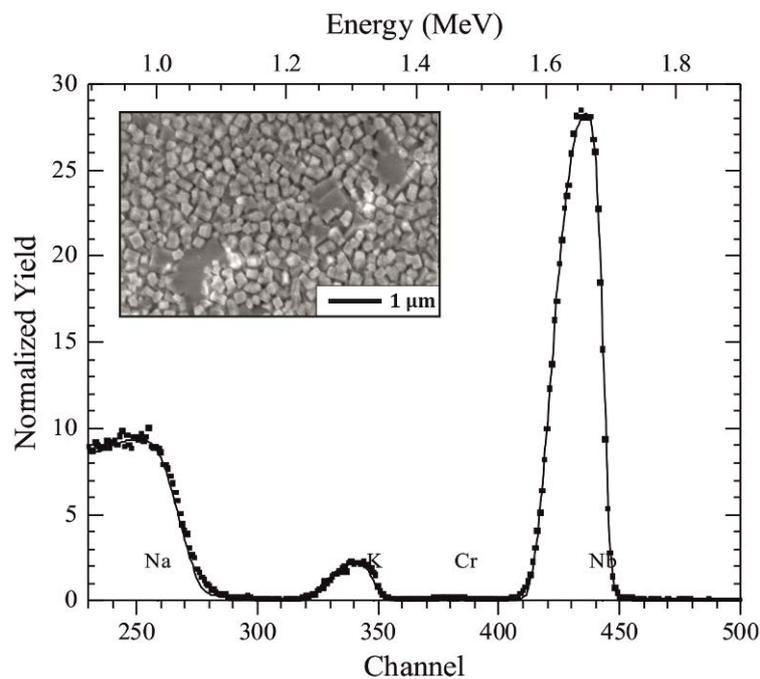
Les compositions des couches minces élaborées ont été déterminées par analyses EDS réalisées avec le MEB et sont données dans le **tableau V.1**. La différence de composition observée entre les deux échantillons et en accord avec la formation des phases NKN-70 à 600°C et NKN-90 à 660°C. Ces valeurs ont été confirmées par les analyses EDS réalisées avec le MET. Nous pouvons également observer une différence de morphologie des couches minces selon la phase NKN en présence (**figure V.4**).

Température de dépôt	% atomique en Na	% atomique en K
600°C	60	40
660°C	86	14

**Tableau V.1.** Résultats des analyses EDS/MEB des couches minces élaborées à 600°C et 660°C.

Des analyses RBS ont été réalisées par le Dr. J. Perrière afin de confirmer la composition des couches minces déposées à 600°C (**figure V.3**) Pour cela des couches minces d'une centaine de nanomètres d'épaisseur ont été déposées sur saphir R afin de ne pas avoir la présence dominante du Sr sur le spectre compliquant l'analyse des

éléments plus légers. Les résultats ont montré que la couche mince étudiée avait une composition  $\text{Na}_{0,52}\text{K}_{0,35}\text{NbO}_3$ , en assez bon accord avec les résultats d'EDS. La possibilité d'une légère pollution en chrome, dont l'origine n'est pas définie, est suggérée par le spectre RBS. Il faut noter également que la simulation permettant de déterminer la composition a nécessité l'introduction d'une couche de diffusion en raison de la forte rugosité de la couche sur saphir. De plus la couche sur saphir présente une porosité par endroit conduisant à la détection d'aluminium en surface.

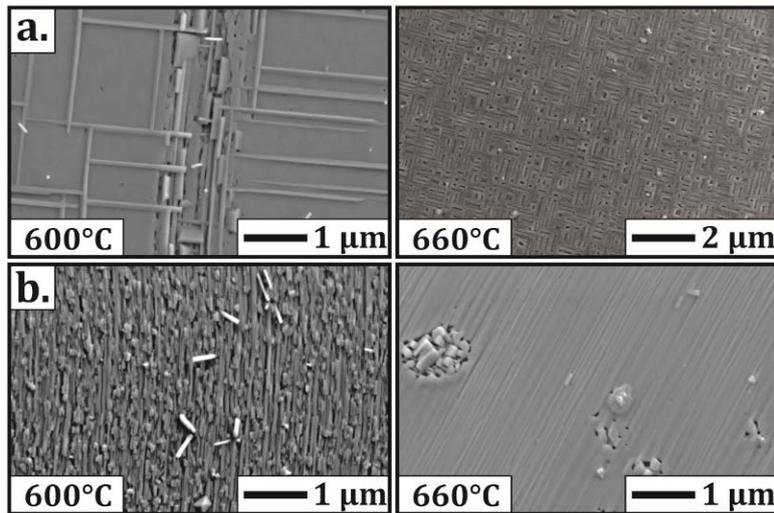


**Figure V.3.** Analyse RBS d'une couche mince déposée à 600°C, à partir d'une cible de composition  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  ( $x = 0,5$ ) sur saphir R. La morphologie de la couche observée par MEB est reportée en encart.

Le film mince déposé sur le substrat (100)  $\text{SrTiO}_3$  à 600°C présente 3 types de cristaux (**figure V.4a**). Des cristaux formant une couche très dense correspondant à la structure pseudo-cubique sont détectés par DRX, des cristaux très allongés perpendiculaires les uns par rapport aux autres, et des cristaux en forme de gros pavés. Les deux derniers types de cristaux sont assez parsemés dans le film ce qui expliquerait pourquoi seuls les cristaux de structure pseudo-cubique sont détectés par DRX. Le film déposé à 660°C montre une morphologie différente, principalement constituée de cristaux allongés, disposés perpendiculairement les uns par rapport aux autres

Sur le substrat (110)  $\text{SrTiO}_3$  (**figure V.4b**), les couches minces élaborées à ces deux températures présentent également une microstructure différente. A 600°C, nous

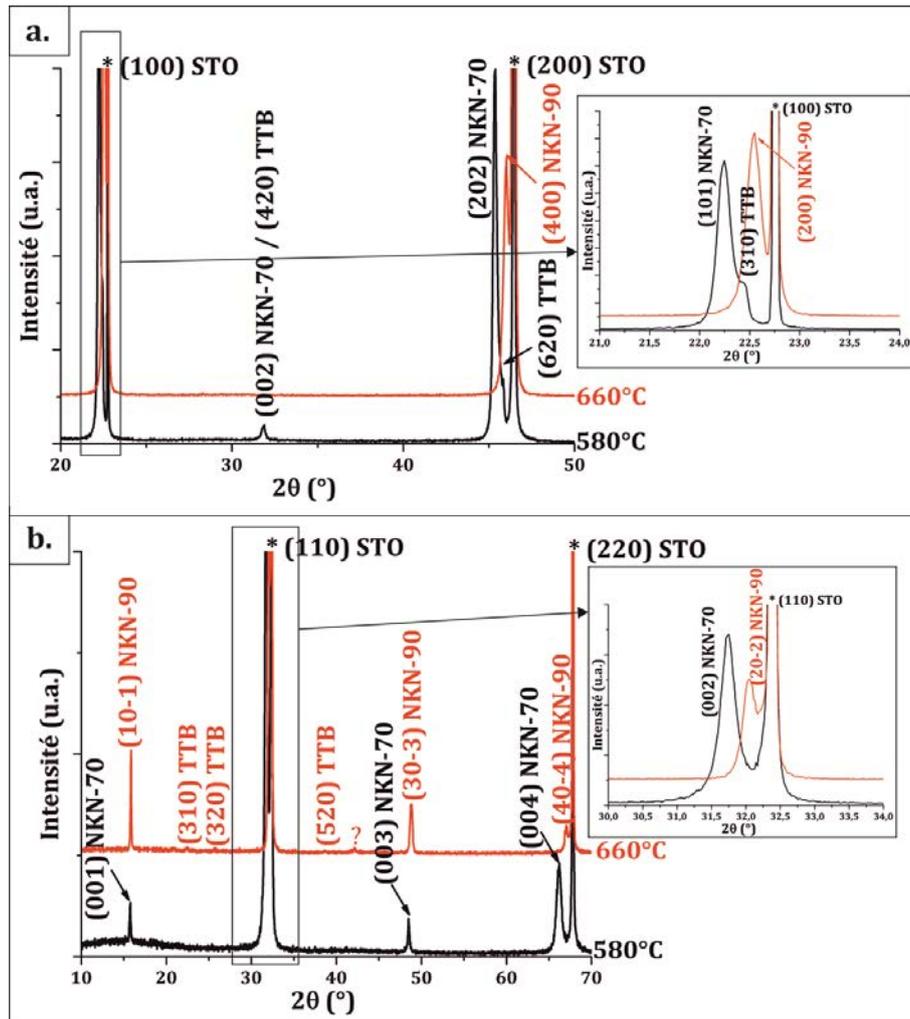
observons de nouveau plusieurs types de cristaux : de petits cristaux, des cristaux allongés et quelques rares bâtonnets. A 660°C, le film mince est essentiellement composé de longs cristaux allongés formant une couche beaucoup plus lisse qu'à 600°C. Nous pouvons cependant noter la présence de "trous" dans la couche où ressortent de petits cristaux.



**Figure V.4.** Micrographies MEB de couches minces déposées sur (a) (100) et (b) (110)  $\text{SrTiO}_3$  aux températures de 600°C et 660°C à partir d'une cible  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  (synthétisée 2 ans avant la thèse).

Une autre série de dépôts a été réalisée à partir d'une cible de même composition que la précédente mais préparée au cours de l'étude. Les films minces ont été déposés à 660°C (2 mois après les précédents dépôts) et 580°C (8 mois après les précédents dépôts et avec une température de consigne du four identique que pour le dépôt à 600°C mais le dispositif de chauffage a été changé dans les 6 mois qui séparent les deux dépôts).

Sur les diagrammes de DRX donnés dans la **figure V.5**, nous observons la formation des phases NKN-70 et NKN-90 à 580°C et 660°C, respectivement, comme précédemment. La phase NKN-70 croît avec une orientation (101) sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  et (001) sur (110)  $\text{SrTiO}_3$ , alors que la phase NKN-90 croît avec les orientations (200) et (101) respectivement sur chaque substrat. Cependant, nous pouvons noter la présence de pics de diffraction supplémentaires, correspondant à la phase TTB, sur l'échantillon élaboré à 580°C sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  et sur celui élaboré à 660°C sur (110)  $\text{SrTiO}_3$ .



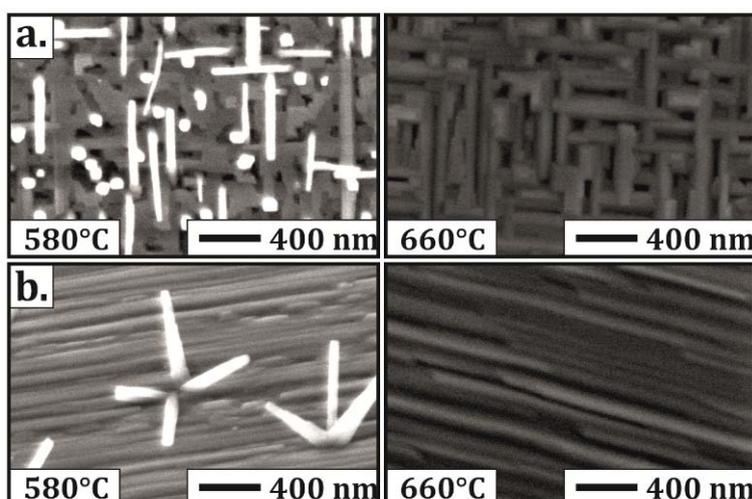
**Figure V.5.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces déposées sur (a) (100) et (b) (110)  $\text{SrTiO}_3$  aux températures de 600°C et 660°C à partir d'une cible  $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$  (synthétisée au cours de la thèse).

Nous ne pouvons cependant qu'émettre des hypothèses sur l'obtention de résultats différents entre les deux séries de dépôts. L'une d'elle suppose que la densité des deux cibles et leur méthode de synthèse ne sont pas rigoureusement les mêmes et donc que l'ablation par le laser sur chacune des cibles est différente. Plus probablement, la formation de la phase TTB à 580°C sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  est certainement due au changement du dispositif de chauffage, bien qu'un étalonnage par pyromètre soit fait après la modification.

Ces résultats sont confirmés par les images obtenues par microscopie électronique à balayage (**figure V.6**) où l'on peut voir la présence de nanorods verticaux et horizontaux sur le film déposé à 600°C sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ , qui justifie les pics de diffraction de la TTB. Sur le même substrat à 660°C, nous pouvons observer que le film

mince à la même morphologie que le précédent, ainsi que les mêmes diagrammes de DRX.

Les images des couches minces élaborées sur (110) SrTiO<sub>3</sub> montre des cristaux allongés dans une seule direction pour les deux températures. A 660°C, la morphologie obtenue est la même que dans la première série de dépôt, bien que l'on ait la présence de TTB non identifiable sur l'image. A 580°C, la morphologie reste très proche de celle obtenue pour le film élaboré à partir de l'ancienne cible, seuls quelques nanorods clairsemés sur la couche font la différence.



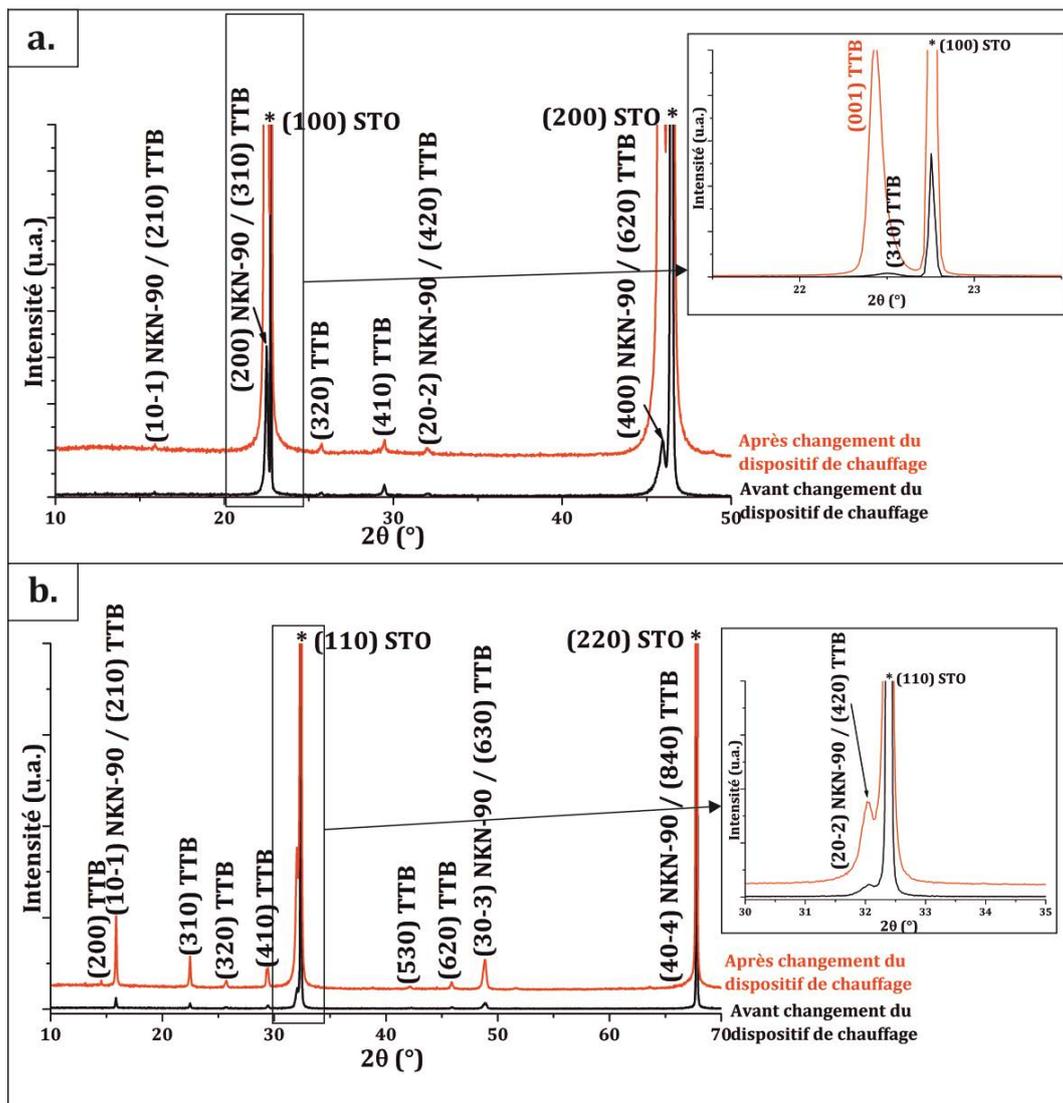
**Figure V.6.** Micrographies MEB de couches minces déposées sur (a) (100) et (b) (110) SrTiO<sub>3</sub> aux températures de 580°C et 660°C à partir d'une cible Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (avec x = 0,5) (synthétisée au cours de la thèse).

## I.2. Cible Na<sub>0,35</sub>K<sub>0,35</sub>NbO<sub>3</sub>

La teneur x en potassium et sodium a été choisie en s'inspirant des résultats obtenus dans le système KN. En effet, pour une cible de composition K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (avec x = 0,7) nous avons pu obtenir des nanorods verticaux à une température relativement peu élevée (660°C), bien que l'échantillon fut multiphasé.

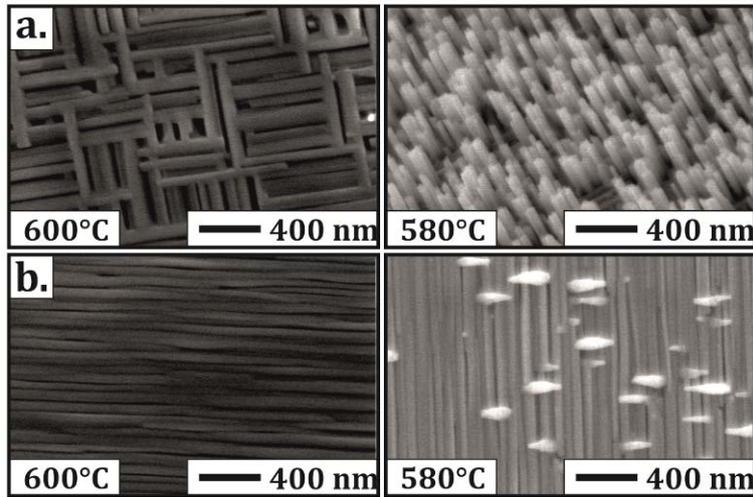
Au cours de l'étude, le dispositif de chauffage a été changé. Ainsi pour une même température de consigne du four (370°C), la température réelle n'est pas exactement la même avant (600°C) et après (580°C) modification. Nous avons donc réalisés deux dépôts dans les mêmes conditions expérimentales, l'un avant le changement de dispositif de chauffage et le second après. Les diagrammes de DRX des dépôts réalisés

sur (100) SrTiO<sub>3</sub> (**figure V.7a**) montrent la formation du composé NKN-90 orienté (10-1) et (200) et/ou la formation de la phase TTB orientée (hk0).



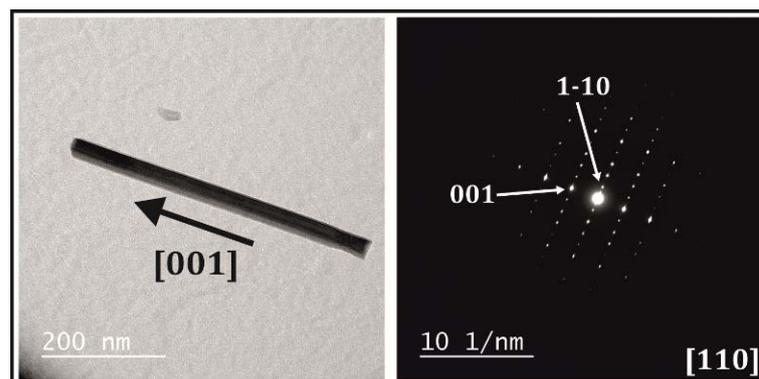
**Figure V.7.** Diagrammes de DRX  $\theta/2\theta$  de couches minces déposées sur (a) (100) et (b) (110) SrTiO<sub>3</sub> avant et après changement du dispositif de chauffage à partir d'une cible Na<sub>0,35</sub>K<sub>0,35</sub>NbO<sub>3</sub>.

Les pics des deux échantillons, situés entre 22° et 23°, ne sont pas exactement à la même valeur de 2θ. Après changement du dispositif de chauffage, le pic se décale vers les petits angles, supposant la formation de la TTB orientée (001) (nanorods verticaux). Cela est confirmé par les images MEB données en **figure V.8a**, sur lesquelles nous pouvons observer des cristaux allongés dans le plan du substrat pour l'échantillon élaboré avant le changement, alors que sur celui élaboré après nous avons une grande quantité de nanorods verticaux.



**Figure V.8.** Micrographies MEB de couches minces déposées sur (a) (100) et (b) (110)  $\text{SrTiO}_3$  avant (600°C) et après (580°C) changement du dispositif de chauffage à partir d'une cible  $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{NbO}_3$ .

Sur (110)  $\text{SrTiO}_3$ , nous avons la formation des mêmes phases que précédemment (**figure V.7b**). Les images MEB montrent des cristaux allongés dans la même direction dans le plan du substrat (**figure V.8b**). Cependant, les nanorods verticaux observés après changement du dispositif de chauffage sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  sont beaucoup plus rares dans ce cas. L'étude par diffraction électronique en transmission d'un de ces nanorods obtenu lors d'un dépôt de NKN (**figure V.9**) montre une croissance des nanorods selon l'axe c. La composition d'un nanorod déterminée par analyse EDS avec le MET est  $(\text{K}_{0,68}\text{Na}_{0,32})_{0,64}\text{NbO}_3$ .



**Figure V.9.** Micrographie en champ clair et cliché de diffraction électronique d'un nanorod de NKN.

Bien que nous ne puissions connaître l'origine de cette différence de morphologie, cela montre une importance, une fois de plus, de la température dans la formation de la phase TTB, mais surtout de la composition de la cible sur la croissance horizontale ou

verticale de cette phase. Nous avons tout de même réussi à former le composé TTB dans le système NKN, seule la microscopie électronique en transmission nous permettra de déterminer les phases réellement présentes dans les films, à savoir si la TTB est pure ou coexiste avec la phase NKN-90, une étude est actuellement en cours.

## II. Etude épitaxiale

L'étude de la croissance des composés NKN-70 et NKN-90 a été réalisée sur les substrats (100) et (110) SrTiO<sub>3</sub> par diffraction des rayons X (diffractomètre 4-cercles de texture). Dans le **tableau V.2** ci-dessous sont données les réflexions sondées et les valeurs de  $\chi_{\text{exp}}$  pour chacune des phases et orientations étudiées.

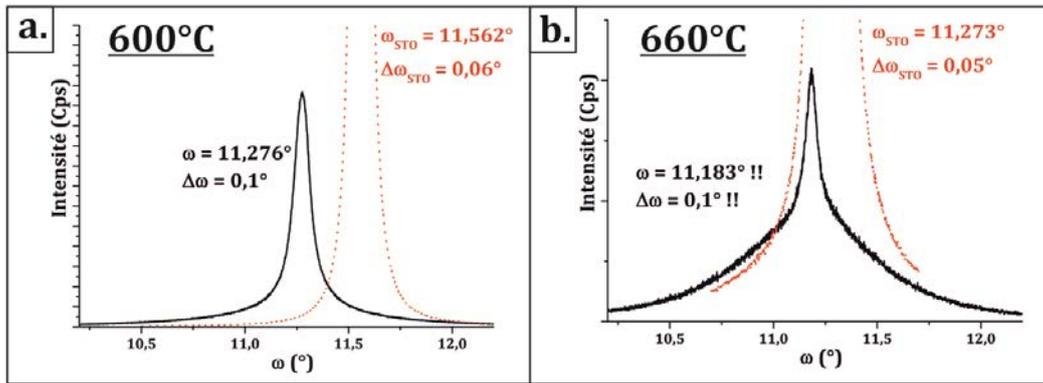
Direction de croissance	Réflexions sondées	Angle $\chi_{\text{exp}}$
(101) NKN-70	{004}	45,872°
(002) NKN-70	{101}	46,136°
(200) NKN-90	{202}	45,804°
(101) NKN-90	{200}	45,853°

**Tableau V.2.** Tableau regroupant les données pour l'étude épitaxiale des orientations (101) et (002) NKN-70 et (200) et (101) NKN-90.

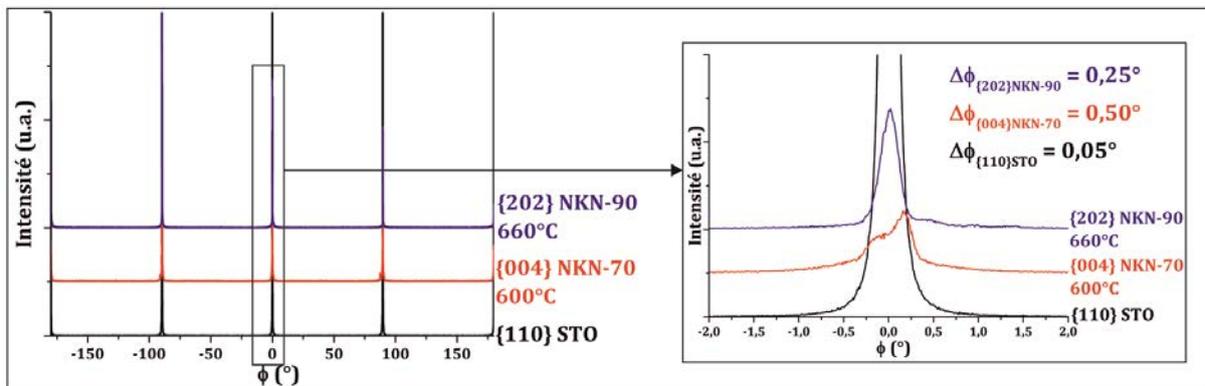
### II.1. Croissance sur (100) SrTiO<sub>3</sub>

A 600°C et 660°C nous avons obtenu deux phases NKN de structure différente, mais présentant une croissance orientée sur (100) SrTiO<sub>3</sub>. La rocking-curve présentée dans la **figure V.10a** montre une très bonne organisation de la phase NKN-70 à 600°C sur le substrat illustrée par la faible mosaïcité  $\Delta\omega = 0,1^\circ$ . A 660°C, il est difficile de déterminer la mosaïcité car la contribution du substrat à la rocking-curve perturbe la mesure (**figure V.10b**). La présence de la rocking-curve du substrat (de très forte intensité) dans celle du composé NKN-90 est due au fait que les pics de diffraction sur le diagramme  $\theta/2\theta$  sont très proches ( $2\theta_{\text{STO}} = 22,754^\circ$ ,  $2\theta_{\text{NKN-90}} = 22,585^\circ$ ).

Les  $\varphi$ -scans réalisés pour chacune de ces phases montrent 4 pics séparés de 90°, situés aux mêmes azimuts que les pics {110} du substrat (**figure V.10**). Ces 4 pics correspondent à deux familles d'orientations dans le plan dont la première diffracte à 0° et 180°, et la seconde à -90° et 90°.

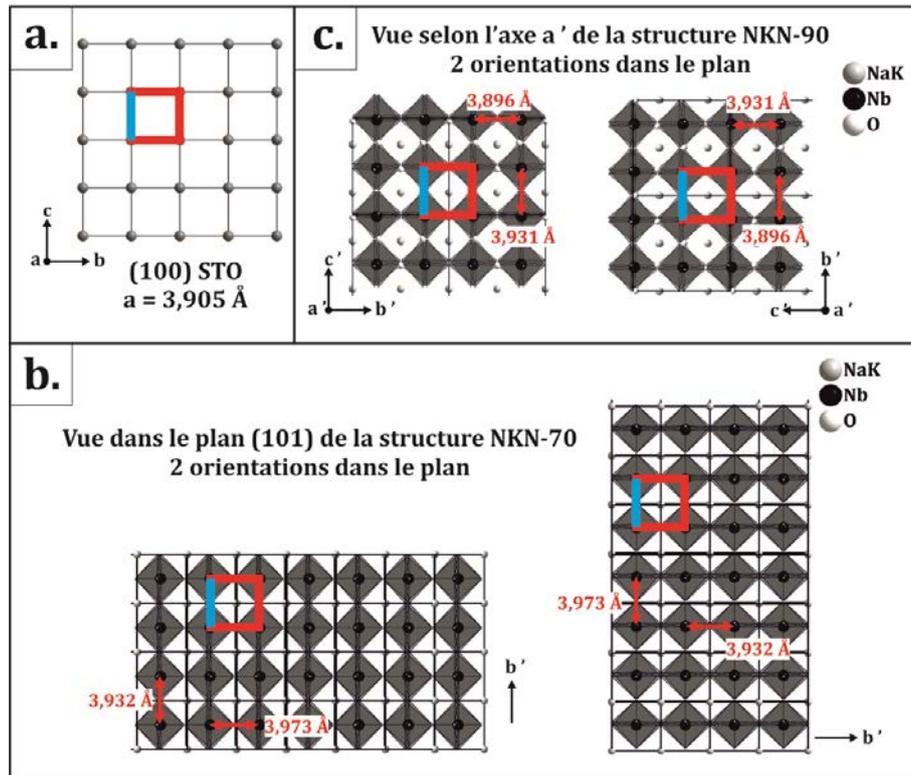


**Figure V.10.** Rocking-curves des pics (a) {101} NKN-70 et (b) {200} NKN-90 des échantillons élaborés à 600°C et 660°C, respectivement.



**Figure V.10.**  $\phi$ -scans des réflexions {110} du substrat (100)  $\text{SrTiO}_3$ , {004} NKN-70 et {202} NKN-90 des échantillons élaborés à 600°C et 660°C, respectivement.

La coïncidence des deux structures NKN-70 et NKN-90 avec celle du substrat est présentée dans la **figure V.11**, montrant la possibilité de deux orientations sur (100)  $\text{SrTiO}_3$ . Les désaccords de maille entre les structures de NKN-70 et NKN-90, et celle du substrat sont de -0,69 % ( $\Delta b' = \frac{a_{\text{STO}} - b'_{\text{NKN70}}}{a_{\text{STO}}}$ ) et -0,23 % ( $\Delta b' = \frac{a_{\text{STO}} - b'_{\text{NKN90}}}{a_{\text{STO}}}$ ), respectivement.

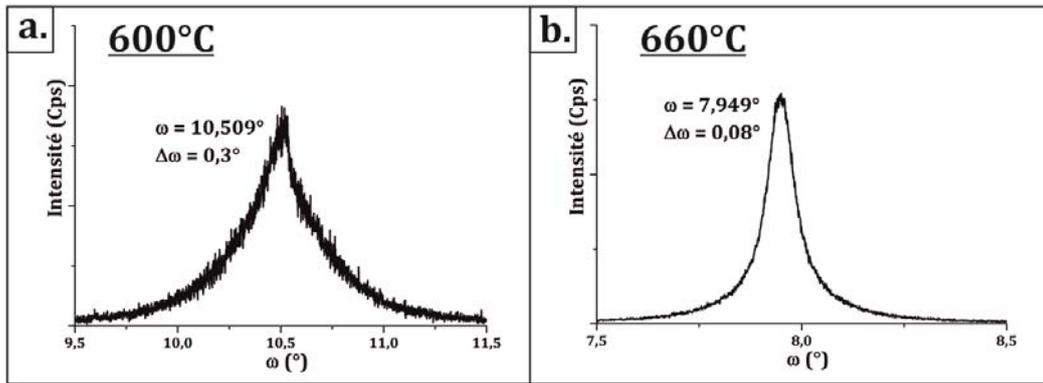


**Figure V.11.** (a) Représentation du réseau cubique du substrat  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ , (b) et (c) coïncidence des structures NKN-70 et NKN-90, respectivement, avec celle du substrat  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ .

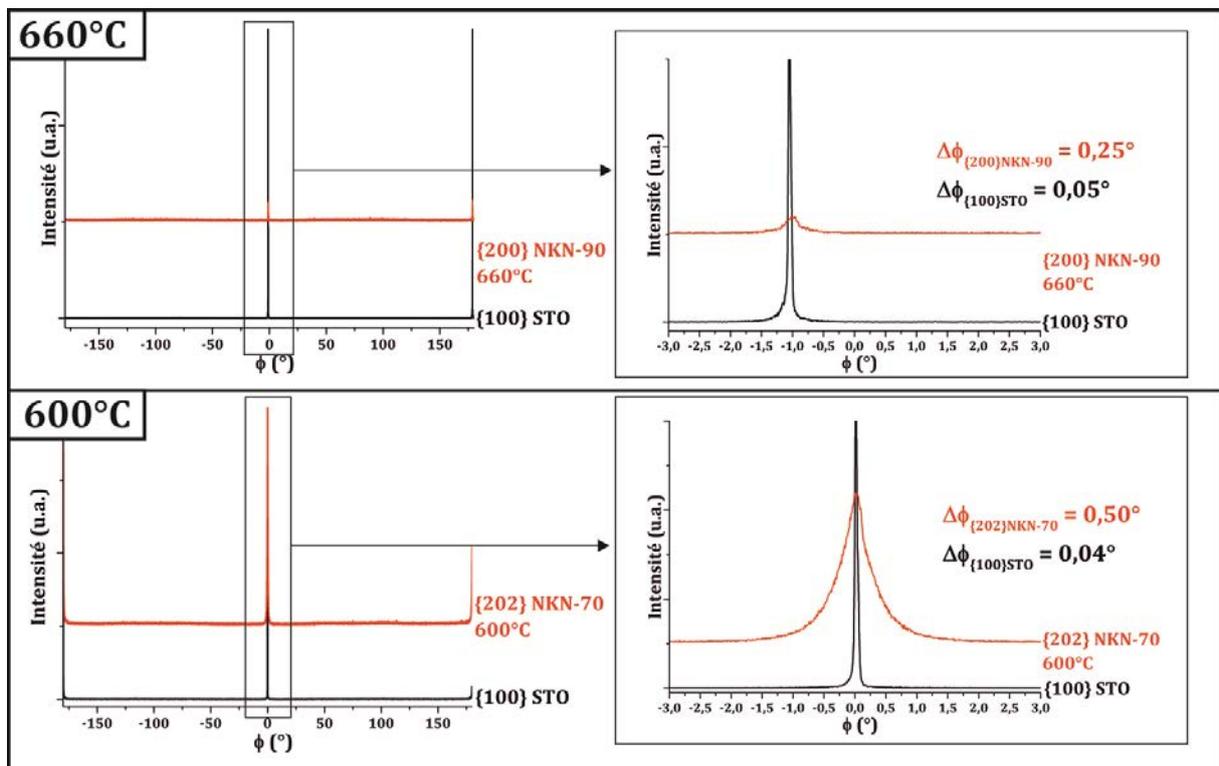
## II.2. Croissance sur $(110)$ $\text{SrTiO}_3$

Dans le cas de la croissance sur  $(110)$   $\text{SrTiO}_3$ , il a été plus facile de distinguer les phases NKN-70 et NKN-90 car elles présentent des pics de diffraction à environ  $2\theta = 15^\circ$ , éloignés de celui du substrat. Cela nous a permis de déterminer la mosaïcité de chaque couche mince, révélant une croissance bien ordonnée sur le substrat (**figure V.12**). Nous pouvons observer que la croissance de NKN-90 est bien meilleure que celle de NKN-70 car la largeur de la rocking-curve est plus faible ( $\Delta\omega_{\text{NKN-90}} = 0,08^\circ$  alors que  $\Delta\omega_{\text{NKN-70}} = 0,3^\circ$ ).

Les  $\varphi$ -scans réalisés pour chaque composé montrent 2 pics séparés de  $180^\circ$ , situés aux mêmes azimuts que les pics  $\{100\}$  du substrat (**figure V.13**). Ces 2 pics correspondent à une seule famille d'orientation dans le plan.

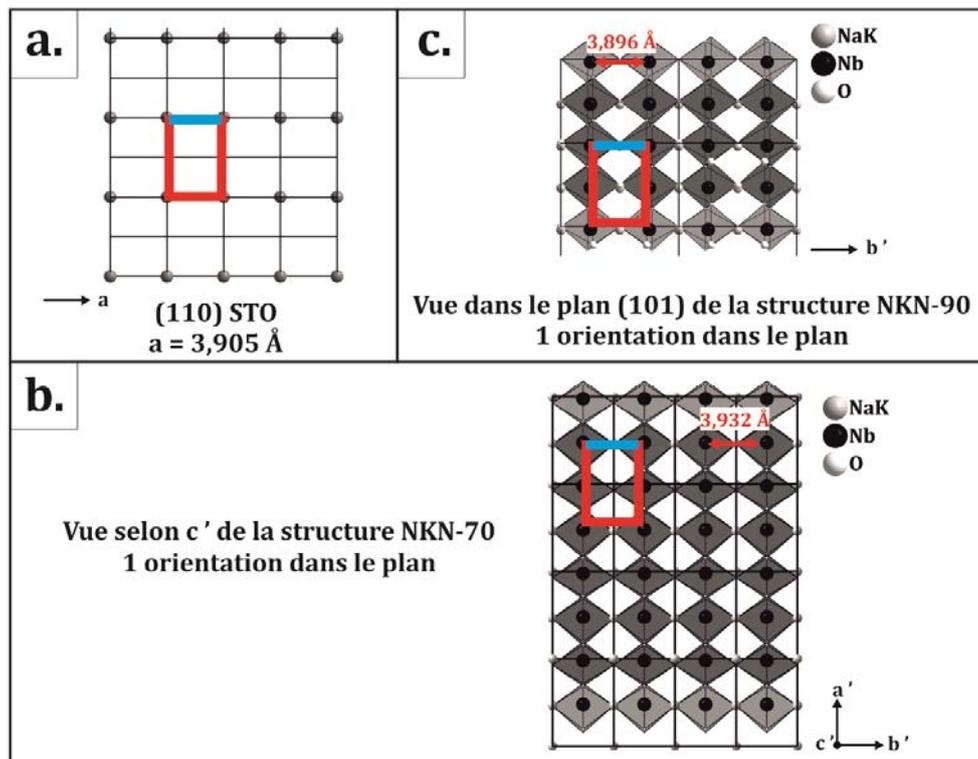


**Figure V.12.** Rocking-curves des pics (a)  $\{002\}$  NKN-70 et (b)  $\{101\}$  NKN-90 des échantillons élaborés à 600°C et 660°C, respectivement.



**Figure V.13.**  $\phi$ -scans des réflexions  $\{100\}$  du substrat  $(110)$   $\text{SrTiO}_3$ ,  $\{202\}$  NKN-70 et  $\{200\}$  NKN-90 des échantillons élaborés à 600°C et 660°C, respectivement.

La coïncidence des deux structures NKN-70 et NKN-90 sur le substrat est présentée dans la **figure V.14**, montrant l'unique orientation sur  $(110)$   $\text{SrTiO}_3$ . Les désaccords de maille sont les mêmes que sur  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ , c'est-à-dire, -0,69 % et -0,23 % pour les composés NKN-70 et NKN-90, respectivement.



**Figure V.14.** (a) Représentation du réseau du substrat  $(110)$   $\text{SrTiO}_3$ , (b) et (c) coïncidence des structures NKN-70 et NKN-90, respectivement, avec celle du substrat  $(110)$   $\text{SrTiO}_3$ .

### II.3. Croissance de la TTB dans le système NKN

Afin de confirmer la présence de TTB dans les films minces élaborés à partir de la cible  $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{NbO}_3$ , nous avons réalisé un  $\varphi$ -scan sur une couche mince constituée de nanorods verticaux déposés sur  $(100)$   $\text{SrTiO}_3$ . La microscopie en transmission nous a permis de déterminer la direction de croissance des nanorods verticaux selon la direction  $[001]$ . Nous avons donc réalisé le  $\varphi$ -scan autour de la réflexion  $\{311\}$ , comme dans le cas des nanorods de TTB obtenus dans le système KN. Les résultats présentés dans la **figure V.15**, montrent 4 pics séparés de  $90^\circ$  situés aux mêmes azimuts que ceux du substrat. Nous pouvons cependant observer la présence de 8 pics supplémentaires, situés aux mêmes azimuts que ceux observés au cours de l'étude épitaxiale de la phase TTB dans le chapitre IV.

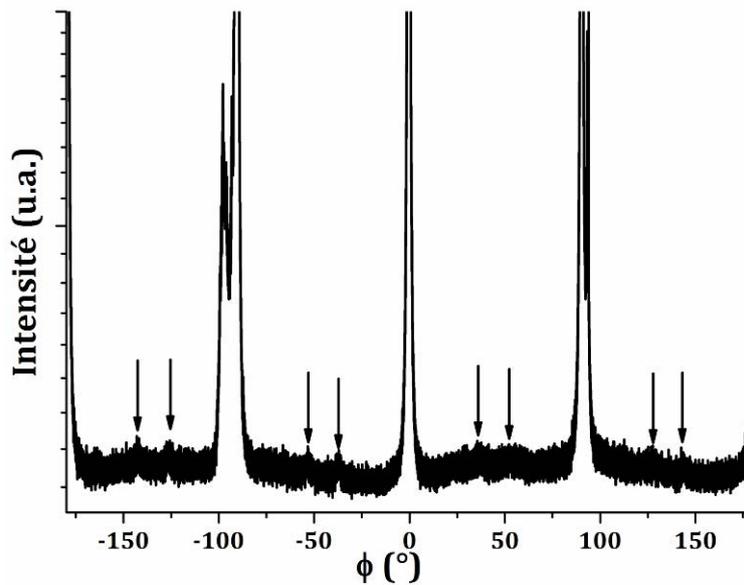


Figure V.15.  $\phi$ -scan d'une couche mince contenant des nanorods verticaux.

### III. Mesures piézoélectriques

Dans la littérature, les phases du système NKN ont été déterminées piézoélectriques et ferroélectriques à température ambiante [12]. Afin d'étudier la piézoélectricité des composés élaborés précédemment, nous avons réalisés des dépôts sur substrats conducteurs dans le but de faire des mesures PFM. Dans le **tableau V.3** sont données les caractéristiques des échantillons mesurés.

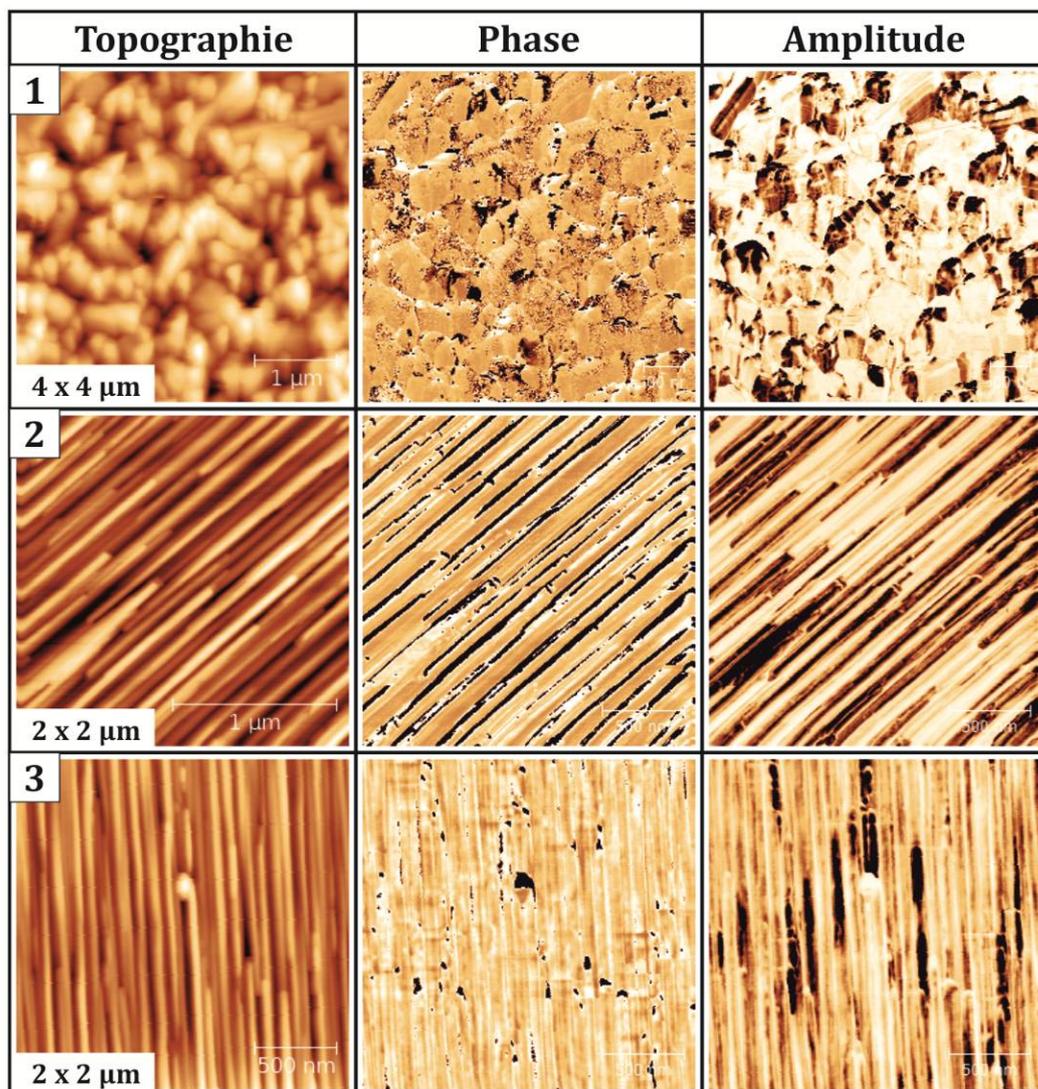
Echantillons	1	2	3
Substrat	Pt/Si	Nb : (110) SrTiO <sub>3</sub>	Nb : (110) SrTiO <sub>3</sub>
Cible utilisée	Na <sub>0,5</sub> K <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>	Na <sub>0,5</sub> K <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>	Na <sub>0,35</sub> K <sub>0,35</sub> NbO <sub>3</sub>
Phases	NKN-70 + NKN-90	(001) NKN-70	(hk0) TTB et/ou NKN-70

Tableau V.3. Tableau résumant les caractéristiques des échantillons étudiés par PFM.

Les résultats de ces mesures PFM sont présentés dans la **figure V.16**. Sur les images en phase, il y a une différence de 180° entre le blanc et le noir, et sur les images en amplitude, le noir correspond à une réponse piézoélectrique.

Nous pouvons observer sur les images PFM de l'échantillon élaboré sur Pt/Si (1), que tous les cristaux ne répondent pas de la même manière. La présence de deux phases dont la direction de polarisation est certainement différente, est peut-être à l'origine de

cette hétérogénéité dans la réponse piézoélectrique. L'anisotropie d'une même phase peut également suffire à expliquer cette variation de signal détecté sur un film polycristallin (orientation aléatoire), avec ici la tension électrique appliquée perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Sur le substrat (110) SrTiO<sub>3</sub> (2), la réponse piézoélectrique n'est pas homogène dans la couche mince. Nous pouvons cependant observer une concordance entre les images en phase et en amplitude, en effet, les cristaux qui donnent une forte réponse piézoélectrique (en noir) sont blancs en phase et alors que pour ceux dont la réponse est quasi-nulle, la réponse en phase est cependant erratique.



**Figure V.16.** Images PFM en topographie, phase et amplitude des échantillons 1, 2 et 3.

En ce qui concerne l'échantillon 3, nous pouvons observer une réponse piézoélectrique non homogène des cristaux allongés. S'il s'agit d'un échantillon pur de

TTB, il semblerait que la réponse piézoélectrique ne soit pas la même selon l'orientation des cristaux sur le substrat, comme il a déjà été observé dans le chapitre précédent. Cette inhomogénéité peut également être justifiée dans le cas d'un échantillon multiphasé contenant la phase TTB et NKN-70, les deux phases n'ayant probablement pas la même réponse piézoélectrique.

En complément de ces analyses PFM, des mesures électriques macroscopiques sont en cours pour déterminer un possible comportement ferroélectrique.

## Conclusions

Dans ce dernier chapitre, nous avons cherché à former la phase de structure TTB obtenue dans le système KN, dans le système NKN. Dans un premier temps, nous avons élaboré des films minces stœchiométriques de NKN ( $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ ), en raison de ses excellentes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Nous avons cependant obtenus des films minces constitués des phases  $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{NbO}_3$  et  $\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{NbO}_3$ . Les basses teneurs en potassium peuvent être expliquées par la volatilité de cet élément au cours des dépôts. Les phases obtenues ont une croissance épitaxiale sur les substrats (100) et (110)  $\text{SrTiO}_3$ .

En nous inspirant des travaux précédents sur le système KN, nous avons synthétisé une cible de composition  $\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,35}\text{NbO}_3$ , afin d'obtenir la phase TTB dans le système NKN. Le changement du dispositif de chauffage au cours de ce travail a beaucoup influencé la croissance de nanorods verticaux puisque ceux-ci sont apparus après le changement alors qu'avant, les films étaient composés de TTB orientée (hk0), allongée dans le plan du substrat. L'obtention de la phase TTB dans NKN a été confirmée par MET. La diffraction de rayons X en mode  $\varphi$ -scan d'une couche mince déposée sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  a montré des pics caractéristiques de l'épitaxie de la structure TTB sur ce substrat.

Suite à cela, nous avons étudié qualitativement les propriétés piézoélectriques des phases obtenues par PFM. L'étude a montré une réponse piézoélectrique inhomogène à la surface de l'échantillon, certainement due à l'orientation des cristaux sur le substrat et leur composition, ainsi qu'aux différentes phases présentes, dans le cas d'un échantillon multiphasé.

Cette étude sur le système NKN nous a permis d'étendre le savoir-faire acquis dans le système KN pur et valide les conditions de synthèse que nous avons développé précédemment. Toutefois il s'agit ici d'un travail prospectif qui ouvre des perspectives importantes selon les propriétés qui pourront être mises en évidence de façon plus quantitative.

# **CONCLUSIONS GENERALES**



Les pérovskites ferroélectriques et piézoélectriques sont des matériaux d'un grand intérêt d'un point de vue innovations technologiques. Leur mise en forme en couches minces et le contrôle de leurs propriétés ont permis une grande révolution dans le domaine de la microélectronique, permettant leur miniaturisation et la réduction de la taille des dispositifs. Parmi les matériaux piézoélectriques le PZT tend à être remplacé en raison de la présence de plomb dans sa composition.

Au laboratoire, les recherches sont tournées vers l'élaboration de couches minces de la solution solide  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN), un matériau ferroélectrique possédant des coefficients piézoélectriques élevés. Au cours d'une étude, l'existence d'une structure bronze de tungstène quadratique (TTB) a été découverte lors de dépôt à haute température, sous la forme de nanorods, ce qui permettrait de réduire considérablement la taille des dispositifs. A plus basse température, la formation de phases secondaires telles que la pyrochlore, nous a menés à travailler dans le système K-Nb-O pour lequel il existe une phase TTB, mais pas de pyrochlore.

Dans ce système, il existe également une phase pérovskite, déjà très connue pour ces propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, ainsi que des phases lamellaires, d'un fort intérêt dans les domaines de la catalyse et de la photocatalyse.

Le but de ce travail de thèse a été dans un premier temps d'optimiser les conditions de dépôts par ablation laser pulsé (PLD) de la phase TTB dans le système KN, mais l'obtention des phases pérovskites et lamellaires nous a conduit à étendre notre étude.

Nous avons obtenu par PLD, en faisant varier le rapport K/Nb dans les cibles  $\text{K}_x\text{NbO}_3$  (teneurs x croissantes en potassium), la croissance successive des phases  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  (et sa forme tri-hydratée  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17,3}\text{H}_2\text{O}$ ) et  $\text{KNbO}_3$  de ce système KN, ainsi que celle de la phase TTB à une température de dépôt plus élevée, révélant l'importance de ce paramètre pour la croissance de ce composé. Les dépôts réalisés sur (100)  $\text{SrTiO}_3$  et saphir R ont montré que chaque phase avait une morphologie propre, reflet de sa structure cristalline et de sa direction de croissance. Excepté  $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ , les composés ont une croissance orientée sur chacun des deux substrats.

L'étude de l'influence des différents paramètres de dépôts a montré que l'augmentation de l'énergie du laser, de la distance cible-substrat et de la pression

partielle d'oxygène dans l'enceinte PLD diminuait le rapport K/Nb dans les films. Cette étude a donc montré que la formation des différentes phases du système KN était sensible aux variations des paramètres de dépôt.

Suite à ces observations et au contrôle des paramètres de dépôt, nous avons pu obtenir des films minces monophasés de la phase TTB, soit par le recuit d'échantillons initialement composés ou non de cette phase, soit par augmentation de la température de dépôt. L'étude a aussi révélé l'importance du substrat et de son traitement avant-dépôt dans le contrôle de la direction de croissance de la phase TTB et de la pureté des films. Cette phase croît sous forme de nanorods dont la direction d'élongation est [001], due à la forte anisotropie de la structure. Les nanorods sont verticaux et/ou horizontaux par rapport au plan du substrat. Nous avons montré que la phase TTB a une croissance épitaxiale sur (100) SrTiO<sub>3</sub> et (110) SrTiO<sub>3</sub> qui se caractérise par l'existence de plusieurs variants d'orientation dans le plan du substrat en raison de la complexité de la structure. Nous avons également réalisé des mesures PFM sur des couches minces de TTB pures, épitaxiées sur (100) et (110) Nb : SrTiO<sub>3</sub> révélant une réponse piézoélectrique de certains cristaux de TTB, prouvant que le matériau que nous avons élaboré est bien piézoélectrique. Ce résultat correspond à un objectif majeur de ce travail de thèse concernant les piézoélectriques sans plomb.

Nous avons obtenu la phase KNbO<sub>3</sub> dans sa structure orthorhombique, dont la croissance cube-sur-cube sur (100) SrTiO<sub>3</sub> est déjà connue. Nous avons cependant observé la croissance d'une deuxième forme de ce composé, présentant un paramètre *c* plus élevé et de valeur proche du paramètre de la forme quadratique haute température de KNbO<sub>3</sub>. Les caractérisations par spectroscopie Raman ont révélé qu'il s'agissait probablement d'une phase orthorhombique défectueuse en lien avec la sous-stœchiométrie en potassium et non de la stabilisation de la phase quadratique, induisant un changement de couleur des films.

Au cours de l'étude de couches minces du composé lamellaire K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, nous avons observé un phénomène d'hydratation et de déshydratation réversible déjà mis en évidence par M. Gasperin et M. T. L. Bihan sur des poudres. Ce composé lamellaire existant sur une large gamme de teneur en potassium, il a été difficile de l'obtenir pur mais cela a été possible sur un substrat SrTiO<sub>3</sub> orienté (110). La diminution de la teneur en potassium provoque une modification de l'orientation de croissance de la phase

lamellaire  $K_4Nb_6O_{17}$  suivant 2 stades. Dans le cas d'un film "riche" en potassium, nous avons la présence de l'orientation (010), les lamelles étant parallèles à la surface du substrat. Si on diminue la teneur en potassium, nous observons la disparition de l'orientation (010) au profit de celle de l'orientation (0k1), les lamelles étant inclinées sur le substrat (morphologie de "toit d'usine"), et pour les films les moins riches, les lamelles sont à nouveau parallèles au substrat et le film a tendance à se délaminer. Enfin, les lamelles peuvent croître sur la tranche, en étant associée à une autre phase. Nous avons également montré que les différentes orientations (010), (001) et {0k1} avaient une croissance épitaxiale sur les substrats (100) et (110)  $SrTiO_3$ .

En dessous d'une teneur critique, la phase  $K_4Nb_6O_{17}$  disparaît au profit de la phase  $KNb_3O_8$ . Cette dernière a cependant toujours été obtenue en présence de nano-rubans de phase TTB. Les cristaux de  $KNb_3O_8$  forment de longs parallélépipèdes dont la direction d'élongation est dans le plan du substrat et ont une croissance épitaxiale sur (100)  $SrTiO_3$  et (110)  $SrTiO_3$ .

Nous avons ensuite travaillé, de façon prospective, dans le système NKN. Les couches minces obtenues par PLD étaient constituées des phases  $Na_{0,7}K_{0,3}NbO_3$  et  $Na_{0,9}K_{0,1}NbO_3$ , épitaxiées sur les substrats (100) et (110)  $SrTiO_3$ . En nous inspirant des travaux sur le système KN, nous avons déposé des films minces à partir d'une cible de composition  $Na_{0,35}K_{0,35}NbO_3$ , afin d'obtenir la phase TTB. L'obtention de celle-ci a été confirmée par MET alors que le  $\varphi$ -scan d'une couche mince déposée sur (100)  $SrTiO_3$  a montré des pics caractéristiques de l'épitaxie de la structure TTB sur ce substrat. Une étude qualitative des propriétés piézoélectriques a ensuite été menée sur les différentes phases du système NKN obtenues. La réponse était inhomogène à la surface des échantillons, certainement due à l'orientation des cristaux sur le substrat et leur composition, ainsi qu'aux différentes phases présentes, dans le cas d'un échantillon multiphasé.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse sur les systèmes KN et NKN ouvrent la voie à de nouvelles perspectives. En effet, nous devons encore étudier les points suivants :

- l'amélioration des conditions de dépôt pour l'obtention de films minces monophasés, bien que nous ayons isolé certaines phases du système KN, est incontournable,

- les propriétés catalytiques et photocatalytiques des couches minces de  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  et de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  et de TTB,

- les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques macroscopiques et microscopiques des films composés de la forme orthorhombique lacunaire de  $\text{KNbO}_3$ ,

- les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques macroscopiques, des couches minces de TTB,

- l'insertion d'autres cations tels que le tantale dans la structure TTB, et d'étudier ses propriétés en comparaison avec celles de la pérovskite KTN.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] **G. Amendola, P. Poulichet, L. Sevely, and L. Valbin**, Techniques de l'ingénieur, **r430** (2011), p.
- [2] **G. Godefroy**, Techniques de l'ingénieur, **e1870** (1996), p.
- [3] **RoHS**. [http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs\\_eee/legis\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/legis_en.htm).
- [4] **A. L. Febvrier**, *Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences*, Thèse de l'Université de Rennes 1 (2012)
- [5] **A. Rousseau**, *Couches minces d'oxydes ferroélectriques pour les dispositifs agiles en hyperfréquences : croissance par ablation laser et caractérisations*, Thèse de l'Université de Rennes 1 (2005)
- [6] **Q. Simon**, *Croissance et caractérisations de couches minces ferroélectriques de  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  pour des applications hyperfréquences : contribution à la diminution des pertes diélectriques*, Thèse de l'Université de Rennes 1 (2009)
- [7] **R. R. Neurgaonkar, J. R. Oliver, and W. K. Cory**, *Ferroelectrics*, **160** (1994), p. 265-276.
- [8] **F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, and J. F. Fernandez**, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **27** (2007), p. 4125-4129.
- [9] **R. Blachnik and E. Irlé**, *J. Therm. Analy.*, **35** (1989), p. 609-615.
- [10] **L. Egerton and D. M. Dillon**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), p. 438-442.
- [11] **R. E. Jaeger and L. Egerton**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962), p. 209-213.
- [12] **G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky**, *Phys. Rev.*, **96** (1954), p. 581-588.
- [13] **J. Curie and P. Curie**, *C.R. Hebd. Aca. Sci.* **91** (1880), p. 294-295.
- [14] **S. Katzir**, *Arch. Hist. Exact Sci.*, **57** (2003), p. 61-91.
- [15] **G. Lippmann**, *Ann. Chim. Phys.*, **24** (1881), p. 145-178.
- [16] **F. Pockels**, *Abh Gott*, **39** (1894), p. 1-7.
- [17] **P. Papet**, Techniques de l'ingénieur, **k740** (2012), p.
- [18] **S. Quignon**, *Synthèse et caractérisation de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb*, Thèse de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis (2013)
- [19] **J. Valasek**, *Am. Phys. Soc.*, **15** (1920), p. 537-538.
- [20] **H. Mueller**, *Phys. Rev.*, **47** (1935), p. 175-191.
- [21] **H. Mueller**, *Phys. Rev.*, **57** (1940), p. 829-839.
- [22] **H. Mueller**, *Phys. Rev.*, **58** (1940), p. 565-573.
- [23] **H. Mueller**, *Phys. Rev.*, **58** (1940), p. 805-811.
- [24] **R. B. Gray**, *Transducer and method of making same*, United States (1949), 2,486,560
- [25] **C. A. Randall, R. E. Newnham, and L. E. Cross**, The Pennsylvania State University
- [26] **H. Thurnauer**, *Insulating materials*, United States (1941), 2429588
- [27] **M. Gerl and J.-P. Issi**, *Traité des matériaux*, Physique des matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1ère édition, (1997).
- [28] **A. F. Devonshire**, *Philosophical Magazine*, **40** (1949), p. 1040-1063.
- [29] **J. Ravez**, *C.R. Aca. Sci. Paris* **3** (2000), p. 267-283.
- [30] **M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott**, *Rev. Mod. Phys.*, **77** (2005), p. 1083-1130.
- [31] **J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James**, *J. Phys. Chem. Sol.*, **32** (1971), p. 1315-1320.
- [32] **A. Tomanari, D. Khatib, and W. Kinase**, *Phase Transitions*, **71** (2000), p. 13-37.
- [33] **M. D. Fontana, G. Métrat, J. L. Servoin, and F. Gervais**, *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, **16** (1984), p. 483-514.
- [34] **A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhès, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertan, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. L. Fèvre, G. Herranz, M.**

- Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthélémy, and M. J. Rozenberg**, *Nature*, **469** (2011), p. 189-194.
- [35] **A. Reisman, S. Triebwasser, and F. Holtzberg**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1955), p. 4228-4230.
- [36] **S. Triebwasser**, *Phys. Rev.*, **114** (1959), p. 63-70.
- [37] **D. Rytz**, *J. Cryst. Growth*, **59** (1982), p. 468-484.
- [38] **J. E. Geusic, S. K. Kurtz, L. G. Van Uitert, and S. H. Wemple**, *Appl. Phys. Lett.*, **4** (1964), p. 141-143.
- [39] **F. S. Chen, J. E. Geusic, S. K. Kurtz, J. G. Skinner, and S. H. Wemple**, *J. Appl. Phys.*, **37** (1966), p. 388-398.
- [40] **V. Laur, A. Rousseau, G. Tanne, P. Laurent, S. Deputier, M. Guilloux-Viry, and F. Huret**, *IEEE Trans. Ultrasonics Ferro. Freq. Cont.*, **53** (2006), p. 2280-2286.
- [41] **A. Rousseau, V. Laur, S. Députier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, G. Tanné, P. Laurent, F. Huret, and A. Perrin**, *Thin Solid Films*, **516** (2008), p. 4882-4888.
- [42] **V. Laur, A. Moussavou, G. Tanné, P. Laurent, S. Députier, M. Guilloux-Viry, and F. Huret**, *Electronics Letters*, **44** (2008), p. 533-534.
- [43] **Q. Simon, Y. Corredores, X. Castel, R. Benzerga, R. Sauleau, K. Mahdjoubi, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, L. Zhang, P. Laurent, and G. Tanné**, *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011), p. 092904.
- [44] **V. Laur, A. Moussavou, G. Tanné, P. Laurent, V. Bouquet, S. Députier, M. Guilloux-Viry, and F. Huret**, *IEEE MTT-S Intern. Microwave Symp. Proceed.*, (2005), p. 102-105.
- [45] **Q. Simon, V. Dorcet, P. Boullay, V. Demange, S. Députier, V. Bouquet, and M. Guilloux-Viry**, *Chem. Mater.*, **25** (2013), p. 2793-2802.
- [46] **F. Wöhler**, *Ann. Physik*, **2** (1824), p. 350.
- [47] **E. Castel**, *Synthèse de nouveaux matériaux multiferroïques au sein de la famille des bronzes quadratiques de formules  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$*  Thèse de l'Université de Bordeaux I (2009)
- [48] **A. Magnéli**, *Arkiv For Kemi*, **1** (1949), p. 213-221.
- [49] **A. Magnéli**, *Arkiv For Kemi*, **1** (1949), p. 269-272.
- [50] **J. Ravez, A. Perron-Simon, and P. Hagemmuller**, *Ann. De Chimie France*, **1** (1976), p. 251-268.
- [51] **Y. Miseki and A. Kudo**, *Chem. Sus. Chem.*, **4** (2011), p. 245-251.
- [52] **S. Ijima and J. G. Allpress**, *Acta Cryst.*, **A30** (1974), p. 22.
- [53] **S. Ijima**, *Acta Cryst.*, **A34** (1978), p. 922.
- [54] **A. Simon and J. Ravez**, *C.R. Chimie* **9** (2006), p. 1268-1276.
- [55] **J. Ravez and M. Dabadie**, *Rev. Chim. Miné.*, **10** (1973), p. 765.
- [56] **M. Esser**, thèse Cologne (2003)
- [57] **J. Ravez**, *J. Sol. State Chem.*, **5** (1972), p. 239-246.
- [58] **A. Perron-Simon, G. Demazeau, J. Ravez, and P. Hagemmuller**, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **281** (1975), p. 351-353.
- [59] **G. Goodman**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** (1953), p. 368-372.
- [60] **M. H. Francombe and B. Lewis**, *Acta Cryst.*, **11** (1958), p. 696-703.
- [61] **J. Ravez and B. Elouadi**, *Mater. Res. Bull.*, **10** (1975), p. 1249-1254.
- [62] **S. C. Abrahams, S. K. Kurtz, and P. B. Jameson**, *Phys. Rev.*, **172** (1968), p. 551-553.
- [63] **E. A. Giess**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), p. 276-281.
- [64] **J. Ravez and A. Simon**, *C.R. Aca. Sci. Paris* **5** (2002), p. 143-148.
- [65] **J. Soo Kim and H.-S. Lee**, *J. Cryst. Growth*, **223** (2001), p. 376-382.
- [66] **T. Fukuda, H. Hirano, and S. Koide**, *J. Cryst. Growth*, **6** (1970), p. 293-296.

- [67] **Z. Cheng, S. Zhang, G. Zhou, J. Han, and C. Huanchu**, *J. Cryst. Growth*, **204** (1999), p. 405-407.
- [68] **H. E. Alaoui-Belghiti, R. V. d. Mühl, A. Simon, M. Elaati, and J. Ravez**, *Mater. Lett.*, **55** (2002), p. 138-144.
- [69] **B. Tribotté, J. M. Haussonne, and G. Desgardin**, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19** (1999), p. 1105-1109.
- [70] **Y. B. Yao and C. L. Mak**, *J. Alloys Compd.*, **544** (2012), p. 87-93.
- [71] **J. Jerphagnon**, *Phys. Rev. B*, **2** (1970), p. 1091-1098.
- [72] **L. G. Van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, J. E. Geusic, and W. A. Bonner**, *Appl. Phys. Lett.*, **11** (1967), p. 161-163.
- [73] **K. Imai, M. Imaeda, S. Uda, T. Taniuchi, and T. Fukuda**, *J. Cryst. Growth*, **177** (1997), p. 79-87.
- [74] **L. G. Van Uitert, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, C. D. Capio, E. F. Dearborn, and W. A. Bonner**, *Mater. Res. Bull.*, **3** (1968), p. 47-57.
- [75] **Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, and X. Jiang**, *J. Alloys Compd.*, **496** (2010), p. 282-286.
- [76] **X. Yin, L. Shi, A. Wei, D. Wan, Y. Wang, and F. Huang**, *J. Sol. State Chem.*, **192** (2012), p. 182-185.
- [77] **Y. Wang, X. Yin, and F. Huang**, *Mater. Lett.*, **88** (2012), p. 119-121.
- [78] **G. Zhu, Z. Ci, C. Ma, Y. Shi, and Y. Wang**, *Mater. Res. Bull.*, **48** (2013), p. 1995-1998.
- [79] **J. Hou, P. Chen, G. Zhang, Y. Fang, W. Jiang, F. Huang, and Z. Ma**, *J. Luminesc.*, **146** (2014), p. 97-101.
- [80] **A. Kudo, H. Okutomi, and H. Kato**, *Chem. Lett.*, (2000), p. 1212-1213.
- [81] **A. Reisman and F. Holtzberg**, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), p. 2115-2119.
- [82] **A. Joly**, *Ann. Sci. de l'école Norm. Sup. Paris 6*, (1877), p. 164.
- [83] **B. T. Matthias and J. P. Remeika**, *Phys. Rev.*, **82** (1951), p. 727-729.
- [84] **G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, and R. Pepinsky**, *Phys. Rev.*, **93** (1954), p. 672-673.
- [85] **M. DiDomenico, D. A. Johnson, and R. H. Pantell**, *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), p. 1697-1706.
- [86] **A. W. Hewat**, *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, **6** (1973), p. 2559.
- [87] **P. Günter**, *Opt. Commun.*, **11** (1974), p. 285.
- [88] **B. Zysset, I. Biaggio, and P. Günter**, *J. Opt. Soc. Am. B*, **9** (1992), p. 380-386.
- [89] **K. Nakamura and Y. Kawamura**, *IEEE Trans. Ultrasonics Ferro. Freq. Cont.*, **47** (2000), p. 750-755.
- [90] **M. Gasperin and M. T. L. Bihan**, *J. Sol. State Chem.*, **43** (1982), p. 346-353.
- [91] **M. A. Bizeto and V. R. L. Constantino**, *Mater. Res. Bull.*, **39** (2004), p. 1729-1736.
- [92] **M. Maczka, M. Ptak, A. Majchrowski, and J. Hanuza**, *J. Raman Spectroscop.*, **42** (2011), p. 209-213.
- [93] **K. Nassau, J. W. Shiever, and J. L. Bernstein**, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), p. 348-353.
- [94] **T. Nakato, K. Kuroda, and C. Kato**, *Chem. Mater.*, **4** (1992), p. 128-132.
- [95] **K. Teshima, K. Horita, T. Suzuki, N. Ishizawa, and S. Oishi**, *Chem. Mater.*, **18** (2006), p. 3693-97.
- [96] **M. A. Bizeto, F. Leroux, A. L. Shiguihara, M. L. A. Temperini, O. Sala, and V. R. L. Constantino**, *J. Phys. Chem. Sol.*, **71** (2010), p. 560-564.
- [97] **V. R. L. Constantino, M. A. Bizeto, and H. F. Brito**, *J. Alloys Compd.*, **278** (1998), p. 142-148.
- [98] **A. Kudo and T. Sakata**, *Chem. Lett.*, **23** (1994), p. 2179-2182.

- [99] **A. Kudo and T. Sakata**, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), p. 17323-17326.
- [100] **M. Lundberg**, Private Communication, University de Stockholm, Sweden, (1987), p.
- [101] **P. Becker and P. Held**, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **215** (2000), p. 319.
- [102] **N. Kumada and N. Kinomura**, *Europ. J. Sol. State Inorg. Chem.*, **34** (1997), p. 65.
- [103] **G. Zhang, Y. Hu, X. Ding, J. Zhou, and J. Xie**, *J. Sol. State Chem.*, **181** (2008), p. 2133-2138.
- [104] **G. Zhang, X. Zou, J. Gong, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, and B. Hu**, *J. Alloys Compd.*, **425** (2006), p.
- [105] **J.-T. Han, D.-Q. Liu, S.-H. Song, Y. Kim, and J. B. Goodenough**, *Chem. Mater.*, **21** (2009), p. 4753-4755.
- [106] **G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, and L. Guddat**, *J. Sol. State Chem.*, **61** (1986), p. 181-187.
- [107] **M. Sundberg and M. Lundberg**, *Acta Cryst.*, **B43** (1987), p. 238-244.
- [108] **Z. Chen, J. Huang, Y. Wang, Y. Yang, Y. Wu, and Z. Ye**, *J. Cryst. Growth*, **354** (2012), p. 9-12.
- [109] **M. Gasperin**, *Acta Cryst.*, **B38** (1982), p. 2024-26.
- [110] **G. Zhang, J. Gong, X. Zou, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, and B. Hu**, *Chem. Eng. J.*, **123** (2006), p. 59-64.
- [111] **G. Zhang, F. He, X. Zou, J. Gong, H. Tu, H. Zhang, Q. Zhang, and Y. Liu**, *J. Alloys Compd.*, **427** (2007), p. 82-86.
- [112] **G. Zhang, J. Gong, H. Gan, and F. Lü**, *J. Alloys Compd.*, **509** (2011), p. 9791-9797.
- [113] **X. Li, H. Pan, W. Li, and Z. Zhuang**, *Appl. Cata. A: General*, **413-414** (2012), p. 103-108.
- [114] **B. Yu, B. Cao, H. Cao, X. Zhang, D. Chen, J. Qu, and H. Niu**, *Nanotechnology*, **24** (2013), p. 085704.
- [115] **G. Blasse and F. v. Tol**, *Sol. State Commun.*, **95** (1995), p. 465-468.
- [116] **M. Ahtee and A. M. Glazer**, *Ferroelectrics*, **7** (1974), p. 93-95.
- [117] **M. Ahtee and A. M. Glazer**, *Ferroelectrics*, **12** (1976), p. 205-206.
- [118] **M. Ahtee and A. M. Glazer**, *Acta Cryst.*, **A32** (1976), p. 434-446.
- [119] **M. Ahtee and A. W. Hewat**, *Acta Cryst.*, **A34** (1978), p. 309-317.
- [120] **A. M. Glazer**, *Acta Cryst.*, **B28** (1972), p. 3384-3392.
- [121] **D. W. Baker, P. A. Thomas, N. Zhang, and A. M. Glazer**, *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci.*, **65** (2009), p. 22-28.
- [122] **M. Ahtee and A. W. Hewat**, *Acta Cryst.*, **A31** (1975), p. 846-850.
- [123] **K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal**, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001), p. 2365-2374.
- [124] **V. J. Tennery and K. W. Hang**, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), p. 4749-4753.
- [125] **R. Zuo and J. Rödel**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006), p. 210-2015.
- [126] **R. Zuo, M. Wang, B. Ma, J. Fu, and T. Li**, *J. Phys. Chem. Sol.*, **70** (2009), p. 750-754.
- [127] **Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura**, *Nature*, **432** (2004), p. 84-87.
- [128] **J. F. Li, K. Wang, F. Y. Zhu, L. Q. Cheng, and F. Z. Yao**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** (2013), p. 3677-3696.
- [129] **T. Zhong, J. Tang, M. Zhu, Y. Hou, H. Wang, and H. Yan**, *J. Cryst. Growth*, **285** (2005), p. 201-207.
- [130] **A. Furube, T. Shiozawa, A. Ishikawa, A. Wada, C. Hirose, and K. Domen**, *Chem. Phys.*, **285** (2002), p. 31-37.

- [131] **S. Chattopadhyay, B. M. Nichols, J.-H. Hwang, T. O. Mason, and B. W. Wessels**, *J. Mater. Res.*, **17** (2002), p. 275-278.
- [132] **A. Rousseau, V. Laur, M. Guilloux-Viry, G. Tanné, F. Huret, S. Députier, A. Perrin, F. Lalu, and P. Laurent**, *Thin Solid Films*, **515** (2006), p. 2353-2360.
- [133] **T. Li, G. Wang, D. Remiens, and X. Dong**, *Ceram. Intern.*, **39** (2013), p. 1359-1363.
- [134] **T. Nakao, N. Koyama, I. Fujii, and T. Wada**, *IEEE EFTF&PFM Symposium* (2013)
- [135] **S. Wiegand, S. Flege, O. Baake, and W. Ensinger**, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28** (2012), p. 500-505.
- [136] **a. Tian, W. Ren, L. Wang, P. Shi, X. Chen, X. Wu, and X. Yao**, *Appl. Surf. Sci.*, **258** (2012), p. 2674-2678.
- [137] **S. Khartsev, A. Grishin, J. Andreasson, J.-H. Koh, and J.-S. Song**, *Integr. Ferro.*, **55** (2003), p. 769-779.
- [138] **F. Lai, R. Tu, T. Goto, and J. Li**, *Mater. Transact.*, **49** (2008), p. 2079-2081.
- [139] **S. Abadei, S. Gevorgian, C.-R. Cho, A. Grishin, J. Andreasson, and T. Lindbäck**, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001), p. 1900-1902.
- [140] **M. Blomqvist, J.-H. Koh, S. Khartsev, A. Grishin, and J. Andréasson**, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002), p. 337-339.
- [141] **X. Wang, U. Helmersson, S. Olafsson, S. Rudner, L.-D. Wernlund, and S. Gevorgian**, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998), p. 927-929.
- [142] **C. H. Lu, S. Y. Lo, and Y. L. Wang**, *Mater. Lett.*, **55** (2002), p. 121-125.
- [143] **F. Madaro, R. Saeterli, J. R. Tolchard, M.-A. Einarsrud, R. Holmestad, and T. Grande**, *Cryst. Eng. Comm.*, **13** (2011), p. 1304-1313.
- [144] **J. F. Liu, X. L. Li, and Y. D. Li**, *J. Cryst. Growth*, **247** (2003), p. 419-424.
- [145] **H. Hayashi, Y. Hakuta, and Y. Kurata**, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004), p. 2046-2051.
- [146] **L. Jiang, Y. Qiu, and Z. Yi**, *J. Mater. Chem. A*, **1** (2013), p. 2878-2885.
- [147] **S. Kim, J. H. Lee, S. W. Kim, M. H. Kim, S. Park, H. Chung, Y. I. Kim, and W. Kim**, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), p. 6-9.
- [148] **E. Vasco, A. Magrez, L. Forro, and N. Setter**, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), p. 14331-14334.
- [149] **A. Magrez, E. Vasco, J. W. Seo, C. Dieker, N. Setter, and L. Forro**, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006), p. 58-61.
- [150] **G. Wang, S. M. Selbach, Y. Yu, X. Zhang, T. Grande, and M. A. Einarsrud**, *Cryst. Eng. Comm.*, **11** (2009), p. 1958-1963.
- [151] **F. Brik, R. Enjalbert, C. Roucau, and J. Galy**, *J. Sol. State Chem.*, **122** (1996), p. 7-14.
- [152] **L. Liu, F. Gao, G. Hu, and J. Liu**, *Powder Technol.*, **235** (2013), p. 806-813.
- [153] **K. Teshima, Y. Niina, K. Yubuta, T. Suzuki, N. Ishizawa, T. Shishido, and S. Oishi**, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007), p. 4687.
- [154] **K. Kanie, H. Mizutani, A. Terabe, Y. Numamoto, S. Tsukamoto, H. Takahashi, M. Nakaya, J. Tani, and A. Muramatsu**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011), p. 09ND09.
- [155] **N. Liu, K. Wang, J. F. Li, and Z. Liu**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (2009), p. 1884-1887.
- [156] **Z. Wang, H. Gu, Y. Hu, K. Yang, M. Hu, D. Zhoua, and J. Guan**, *Cryst. Eng. Comm.*, **12** (2010), p. 3157-3162.
- [157] **X. Xu, Q. Yu, and J. F. Li**, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012), p. 23221.
- [158] **L. Q. Cheng, K. Wang, and J. F. Li**, *Chem. Commun.*, **49** (2013), p. 4003.
- [159] **D. Zhang, F. Shia, J. Cheng, X. Yang, G. Zheng, and M. Cao**, *Ceram. Intern.*, **41** (2015), p. 8837-8842.
- [160] **T. H. Maiman**, *Nature*, **187** (1960), p. 493-494.

- [161] **F. Breech and L. Cross**, Appl. Spect., **16** (1962), p. 59.
- [162] **H. M. Smith and A. F. Turner**, Applied Optics, **4** (1965), p. 147-148.
- [163] **D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, and N. Jisrawi**, Appl. Phys. Lett., **51** (1987), p. 619-621.
- [164] **D. Auciello**, *Handbook of Crystal Growth*, Vol. A, (1997).
- [165] **M. Guilloux-Viry**, Thèse de l'Université de Rennes 1 (1991)
- [166] **G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla**, Appl. Phys. Lett., **73** (1998), p. 2920-2922.
- [167] **T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo, and M. Kawai**, Surf. Sci., **287-288, Part 1** (1993), p. 377-381.
- [168] **M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma**, Appl. Surf. Sci., **107** (1996), p. 102-106.
- [169] **M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma**, Science, **266** (1994), p. 1540-1542.
- [170] **G. Koster, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla**, Physica C: Superconductivity, **339** (2000), p. 215-230.
- [171] **M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda, H. Koinuma, K. Horiguchi, M. Kumagai, and K. Hirai**, Appl. Phys. Lett., **61** (1992), p. 2659-2661.
- [172] **C. Carrétéro**, *Hétérostructures d'oxydes de structure pérovskite : propriétés structurales et électroniques de l'interface LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris (2010)
- [173] **T. Hsu and Y. Kim**, Surf. Sci., **258** (1991), p. 119-130.
- [174] **J. R. Heffelfinger, M. W. Bench, and C. B. Carter**, MRS Proceedings, **399** (1995), p. 263.
- [175] **M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura, and A. Miyamoto**, Appl. Phys. Lett., **67** (1995), p. 2615.
- [176] **S. A. Speakman**, *Introduction to HRXRD*, Massachusetts Institute of Technology
- [177] **F. Conchon**, *Défauts et déformations au sein de couches d'oxydes épitaxiées : étude par diffraction des rayons x en haute-résolution*, Thèse de l'Université de Limoges (2008)
- [178] **S. Kim, S. Hishita, Y. M. Kang, and S. Baik**, J. Appl. Phys., **78** (1995), p. 5604-5608.
- [179] **N. Hakmeh**, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes fonctionnelles de structure TTB (Tetragonal Tungsten Bronze) dans le système K-Ta-Nb-O*, Université de Rennes 1 (2011)
- [180] **K. Kudo, K. Kakiuchi, K. Mizutani, T. Fukami, and K. Hoshikawa**, J. Cryst. Growth, **267** (2004), p. 150-155.
- [181] **H. Kimura, A. Miyazaki, K. Maiwa, Z. X. Cheng, and C. V. Kannan**, Opt. Mater., **30** (2007), p. 198-200.
- [182] **J. Acker, H. Kungl, and M. J. Hoffmann**, J. Europ. Ceram. Soc., **33** (2013), p. 2127-2139.
- [183] **G. J. Derderian, J. D. Barrie, K. A. Aitchison, P. M. Adams, and M. L. Mecartnev**, J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994), p. 820.
- [184] **W. L. Suchanek**, Chem. Mater., **16** (2004), p. 1083-1090.
- [185] **T. Arai, S. Ito, K. Ishikawa, and K. Nakamura**, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003), p. 6019-6022.
- [186] **M. Tyunina, L. D. Yao, D. Chvostova, T. Kocourek, M. Jelinek, A. Dejneka, and S. v. Dijken**, New J. Phys., **17** (2015), p. 043048.

- [187] **G. Lee, Y. H. Shin, and J. Y. Son**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (2012), p. 2773-2776.
- [188] **M. J. Nystrom, B. W. Wessels, J. Chen, and T. J. Marks**, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996), p. 761-763.
- [189] **I. T. Weber, A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, and A. Perrin**, *Solid State Sci.*, **7** (2005), p. 1317-1323.
- [190] **G. K. L. Goh, C. G. Levi, J. H. Choi, and F. F. Lange**, *J. Cryst. Growth*, **286** (2006), p. 457-464.
- [191] **N. Kumada, T. Kyoda, Y. Yonesaki, T. Takei, and N. Kinomura**, *Mater. Res. Bull.*, **42** (2007), p. 1856.
- [192] **A. Bartasyte, J. Kreisel, W. Peng, and M. Guilloux-Viry**, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010), p. 262903.
- [193] **T. Zhang, K. Zhao, J. Yu, J. Jin, Y. Qi, H. Li, X. Hou, and G. Liu**, *Nanoscale*, **5** (2013), p. 8375.
- [194] **S. S. Thöny, K. E. Youden, J. S. Harris, and L. Hesselink**, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994), p. 2018-2020.
- [195] **C. Leballeur**, *Dépôt et caractérisations de couches minces de  $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$* , Stage de Master 2 de l'Université de Rennes 1 (2010)
- [196] **A. Diallo**, *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes sans plomb pour la détection de gaz*, Stage de Master 2 de l'Université de Rennes 1 (2013)



## Résumé

L'objectif de ce travail était l'élaboration par ablation laser pulsé (PLD) et la caractérisation de couches minces d'oxydes dans le système K-Nb-O, et plus précisément d'une phase de structure bronze de tungstène quadratique (TTB) sous forme de nanorods, potentiellement intéressante dans le contexte de la recherche de nouveaux piézoélectriques sans plomb. Malgré une forte compétition de croissance entre les différentes phases, l'étude approfondie des conditions de dépôt a montré la possibilité d'obtenir les phases  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_6\text{Nb}_{10,88}\text{O}_{30}$  (TTB) et  $\text{KNbO}_3$ , en films minces après une phase d'optimisation essentielle. Nous avons déterminé l'influence des conditions de dépôt sur la formation et la nanostructuration de ces composés en couches minces. En particulier, il a été démontré que la température et la composition de la cible PLD avaient une forte influence sur la croissance de la phase de structure TTB. Une étude plus approfondie de ces phases a révélé que toutes avaient une morphologie spécifique liée à leur structure anisotrope, que nous avons pu contrôler par la croissance épitaxiale sur les substrats  $\text{SrTiO}_3$  orienté (100) et (110). L'existence d'une activité piézoélectrique dans des couches minces de la phase TTB, mise en évidence par PFM, lui confère un intérêt certain. Cette phase TTB a également été obtenue dans le système Na-K-Nb-O, très connu pour ses propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, ouvrant la voie sur de nouvelles recherches.

**Mots clés :** *Bronze de tungstène – ablation laser pulsé – couches minces – niobates – système K-Nb-O (KN) – système Na-K-Nb-O (NKN) –*

## Abstract

The purpose of this work was the elaboration by pulsed laser deposition (PLD) and the characterization of thin films of oxides in the K-Nb-O system, and more precisely that of a tetragonal tungsten bronze phase (TTB) as nanorods, of potential interest as a new lead free piezoelectric. In spite of a strong growth competition between the different phases, the detailed study of the deposition conditions showed that it is possible to obtain  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_6\text{Nb}_{10,88}\text{O}_{30}$  (TTB) and  $\text{KNbO}_3$  in thin films form after an important optimization step. We have determined the influence of these deposition conditions on the formation and the nanostructuration of these compounds as thin films. In particular, it was shown that the temperature and the PLD target's composition has a strong influence on the growth of the TTB structure. A further study of these phases revealed that all have a specific morphology related to their anisotropic structure, that we have controlled by the epitaxial growth on the (100) and (110)  $\text{SrTiO}_3$  substrates. The existence of a piezoelectric activity in the TTB thin films, evidenced by PFM, gives a great interest to this phase. This TTB phase was also obtained in the Na-K-Nb-O system, well known for its piezoelectric and ferroelectric properties, opening the way to new research.

**Key words :** *Tungsten bronze – pulsed laser deposition – thin films – niobates – K-Nb-O system – Na-K-Nb-O system*