



HAL
open science

Films minces de Ta O et (Na K) Ta O (x=0.93) : structures et propriétés

Marie Le Gallic

► **To cite this version:**

Marie Le Gallic. Films minces de Ta O et (Na K) Ta O (x=0.93) : structures et propriétés. Optique / photonique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI099 . tel-03219874

HAL Id: tel-03219874

<https://theses.hal.science/tel-03219874>

Submitted on 6 May 2021

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie.**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Marie Le Gallic

Thèse dirigée par **Marc Audier**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique**
et de **l'école doctorale I-MEP2**

Films minces de Ta_2O_5 et $(Na_x K_{1-x})_2 Ta_4 O_{11}$ ($x = 0.93$): structures et propriétés

Thèse soutenue publiquement le 10 novembre 2014 ,
devant le jury composé de :

Mr Jean-Marie Dubois

DR CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy, Président

Mme, Maryline Guilloux-Viry

Pr. Université Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Rapporteur

Mr, Etienne Snoeck

DR CNRS, CEMES CNRS Toulouse, Rapporteur

Mr, Hubert Renevier

Pr Grenoble-INP, Examineur

Mr, Marc Audier

DR émérite CNRS, Grenoble-INP, CoDirecteur de thèse



à ma mère

Ces travaux de thèse, financés par une bourse de thèse de la région Rhône-Alpes (CIBLE 2011), ont été effectués au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP), dirigé actuellement par Monsieur Franz BRUCKERT, Professeur à Grenoble-INP.

Je remercie Madame Marylin GUILLOUX-VIRY, Professeur à l'Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, et Monsieur Etienne SNOECK, Directeur de Recherche CNRS au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, d'avoir accepté d'être les rapporteurs du jury.

Je remercie Monsieur Jean-Marie DUBOIS, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut Jean Lamour de Nancy d'avoir accepté la présidence du jury.

Je suis reconnaissante à Monsieur Hubert RENEVIER, Professeur à Grenoble-INP et responsable de mon équipe de rattachement "Films Minces, Nanomatériaux et Nanostructures (FM2N)" pour son soutien dans mes recherches et d'avoir bien voulu participer au jury.

Marc AUDIER, Directeur de Recherche CNRS Emérite, m'a proposé le sujet de cette thèse¹ et a dirigé mes travaux de recherches. Son implication dans le sujet, sa pédagogie et ses conseils pour l'analyse et l'interprétation de mes résultats expérimentaux ont été des atouts majeurs dans la progression et l'orientation de mes études. Je le remercie très sincèrement.

Monsieur Hervé ROUSSEL, Ingénieur de Recherches CNRS au LMGP, m'a enseigné la technique de dépôts de couches minces par MOCVD à injection et m'a ensuite fourni une assistance dans mes campagnes d'élaboration de ces couches. En tant que responsable de la plateforme de caractérisations d'échantillons par diffraction des rayons X, il a collaboré à mes analyses de nombreux échantillons sur goniomètre $\theta/2\theta$ et goniomètre de texture. Je lui suis vivement reconnaissante de sa participation, empreinte d'une indéfectible bonne humeur.

J'ai également bénéficié des compétences de Mesdames Béatrice DOISNEAU, Ingénieur d'Etudes CNRS, pour des observations en microscopie électronique à balayage environnemental, Laetitia RAPENNE, Ingénieur de Recherches CNRS, pour des préparations d'échantillons et observations en microscopie électronique à transmission et Carmen JIMENEZ, Ingénieur de Recherches CNRS et directrice adjointe du LMGP, pour ses précieux conseils dans la conduite de mes expériences et ses avis scientifiques judicieux. Je les remercie vivement.

Monsieur Jean-Paul BARNES, Ingénieur CEA et Animateur au Centre de Compétence "Faisceaux d'Ions" de la plateforme PFNC du CEA-LETI de Grenoble, a réalisé des analyses en spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) sur quelques échantillons, permettant de confirmer mon hypothèse, déduite d'une précédente analyse de réaction de transformation, que l'oxyde de tantale Ta_2O_5 contient de l'hydrogène. Je le remercie non seulement pour son travail mais aussi pour sa patience à m'expliquer l'utilisation de ses programmes informatiques de dépouillement des mesures.

J'ai eu la chance de bénéficier de la part de Monsieur Mircea MODREANU, Staff Researcher at Tyndall National Institute, d'une formation en analyse FTIR au cours d'une mission à Cork en Irlande. Je le remercie pour son accueil et le temps qu'il a consacré à m'enseigner la pratique de cette technique d'analyse.

J'ai toujours eu un grand plaisir à travailler au LMGP grâce à la bonne ambiance qu'entretiennent les thésards et les post-doctorants ainsi que les personnels enseignant-chercheurs, techniques et administratifs de ce laboratoire.

Trois années à préparer une thèse jusqu'au jour de la soutenance constitue vraisemblablement une étape marquante de la vie. Une occasion de penser un peu plus à mes proches, en particulier à ma mère et à ma marraine, Monique LE FAUCHEUR, pour leur amour.

1. en remplacement d'un précédent sujet relatif à la croissance de cristaux photoniques par photolyse de composés adsorbés à froid dans un réseau d'interférences 3D de lumière laser UV, mais arrêté après 4 mois de travail à la suite d'une panne du laser irréparable dans un laps de temps raisonnable.

Table des matières

Introduction	3
1 Nature et structure de la phase trigonale	11
1.1 Introduction	11
1.2 Etude bibliographique	12
1.3 Composition chimique de la phase trigonale	14
1.4 Provenance de la pollution en Na, K et Fe	18
1.4.1 Remarques sur l'ordre des transformations	20
1.5 Structures de Ta ₂ O ₅ et de type Na ₂ Ta ₄ O ₁₁	21
1.5.1 Structures trigonales de type Na ₂ Ta ₄ O ₁₁	21
1.5.2 Structures monocliniques de Ta ₂ O ₅	23
1.6 Conclusion	27
2 Réaction de transformation	29
2.1 Introduction	29
2.2 Relations d'orientation et d'interface	30
2.3 Front de croissance	32
2.4 Mécanisme de la transformation	33
2.5 Discussion : conséquences du mécanisme proposé	36
2.5.1 Propriétés physiques : conduction H ⁺ et photocatalyse	36
2.5.2 Propriétés structurales : Relation entre textures	38
2.6 Microstructures	41
2.7 Groupes d'espace non-centrosymétriques	43
2.7.1 Cas de la phase (Na _x K _{1-x}) ₂ Ta ₄ O ₁₁	43
2.7.2 Cas des phases <i>mL</i> -Ta ₂ O ₅	48
2.8 Conclusion	49
3 Déformations piézoélectriques de la phase trigonale en MET	51
3.1 Introduction	51
3.2 Observations en MET suivant un axe de zone [1 $\bar{1}$ 00] _{hex} ou [$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$] _{Rh}	52
3.2.1 Interprétation de ces observations	54
3.3 Observations de MET suivant un axe de zone [0001] _{hex} (ou [111] _{Rh})	56
3.4 Discussion et conclusion	61
4 Formation de défauts structuraux	63
4.1 Introduction	63
4.2 Procédures expérimentales	64
4.3 Résultats expérimentaux	66

4.3.1	Cristallisation sous oxygène pur	66
4.3.2	Influence d'une atmosphère O ₂ -H ₂ O	71
4.3.2.1	gaz H ₂ O à partir d'eau déionisée	71
4.3.2.2	Gaz H ₂ O à partir d'une solution aqueuse de Na ₂ CO ₃ - K ₂ CO ₃	76
4.4	Stabilité thermique des défauts et analyses de l'hydrogène	81
4.4.1	Stabilité thermique	81
4.4.2	Analyses de l'hydrogène	82
4.5	Conclusion	86
5	Fabrication de couches (Na_xK_{1-x})₂Ta₄O₁₁ et propriétés piézoélectriques	89
5.1	Introduction	89
5.2	Examen des méthodes de préparation.	91
5.3	Fabrications	95
5.3.1	Premiers tests	95
5.3.2	Fabrications à partir de couches amorphes	96
5.3.3	Fabrications à partir de couches de phases monocliniques <i>mL</i> -Ta ₂ O ₅	101
5.4	Propriété physique : déformations en fonction d'un champ électrique alter- natif	103
5.4.1	Résultats	107
5.5	Conclusion	110
	Conclusion	111
	Bibliographie	113
A	Bases théoriques de la piézoélectricité.	121
A.1	Tenseur de l'effet piézoélectrique	122
A.1.1	Notation matricielle.	125
A.2	Symétrie du cristal et piézoélectricité	126
A.3	Description thermodynamique de la piézoélectricité	129
B	Mailles hexagonale et rhomboédrique d'une phase trigonale	133
B.1	Changement de base hexagonale - rhomboédrique.	133
B.2	Transformation des paramètres de maille	134
B.3	Indexation à 4 indices du système hexagonal	134
C	Mesures en vibrométrie optique	137

Introduction

*"Nous avons trouvé une nouvelle méthode pour le développement d'électricité polaire, consistant à soumettre des variations de pression à des cristaux le long de leur axe hémihédrique."*²

J & P Curie

Jacques et Pierre Curie annonçaient en 1880 leur découverte de l'effet piézoélectrique direct [1, 2]. En combinant leurs connaissances de la pyroélectricité, où un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique, et leur compréhension des structures cristallines et de leurs comportements, les frères Curie démontraient le premier effet piézoélectrique. Leurs études expérimentales avaient été réalisées sur différents cristaux de tourmaline, quartz, topaze, canne à sucre et de sel de Rochelle (encadré ci-après). Ils expliquaient pour quelles classes de symétries et dans quelles conditions, la piézoélectricité pouvait être observée (voir annexe A pour un rappel des bases théoriques de la piézoélectricité). Leur démonstration initiale montrait que le quartz et le sel de Rochelle présentaient à l'époque les capacités de piézoélectricité les plus intéressantes³.

Le nom "piézoélectrique" vient du grec "piézein" (πιεζειν pour presser ou appuyer), qui signifie "l'électricité causée par la pression". Ce terme a été proposé par Wilhelm Hankel [4] en 1881.

L'effet piézoélectrique inverse est le phénomène pour lequel un champ électrique appliqué aux mêmes matériaux produit une contrainte mécanique. Cet effet inverse a été prédit par Gabriel Lippmann [5] et, peu de temps après, mis en évidence par Jacques et Pierre Curie [6].

Les deux effets, direct et inverse, correspondent à un couplage électromécanique et sont indissociables.

Les matériaux ferroélectriques sont un sous-ensemble des matériaux piézoélectriques et pyroélectriques. Ils présentent une polarisation électrique spontanée dans un certain intervalle de température ; polarisation qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique. Dans l'état ferroélectrique, la structure cristalline présente une légère déformation, les centres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas, créant ainsi des dipôles électriques localement ordonnés entre eux à l'origine d'une polarisation spontanée [7].

2. L'hémihédrie correspond à une méridrie d'ordre égal à la moitié de l'ordre de l'holoédrie (Un cristal est holoédrique lorsqu'il possède la totalité des éléments de symétrie de son réseau cristallin).

3. D'après l'article de Trainer [3] sur l'histoire de la piézoélectricité, Charles Augustin Coulomb puis René-Just Haüy et Antoine-César Becquerel avaient auparavant noté la production d'électricité par un traitement mécanique de la matière mais sans proposer d'interprétation physique.

Quelques cristaux piézoélectriques étudiés par J. et P. Curie



Le **sel de Rochelle** (du tartrate de potassium et de sodium $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) est un ferroélectrique ayant un effet piézoélectrique important utilisé dans des dispositifs acoustiques et de vibration sensibles. Il est ferroélectrique dans un domaine de température compris entre -18 et 24°C pour lequel le cristal est monoclinique. En dehors de cette plage de température, le cristal est paraélectrique avec un groupe spatial orthorhombique [8-10].



Le **Quartz** de composition chimique correspondant à de la silice pratiquement pure (100% SiO_2). La structure cristalline du quartz intègre toutefois une certaine quantité d'oligoéléments. Al, Fe, Ga, Ge, Ti, et P en substitution sur des sites Si [11]. Le Quartz présente une fort effet piézoélectrique perpendiculairement à l'axe du prisme [12, 13].



La **Tourmaline** est le nom de groupe donné à des silicates naturels de formule générale $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ où X correspond à Na ou Ca, Y correspond à une substitution de cations monovalents, divalents, trivalents ou tétravalents (Li, Mg, Mn, Fe, Al, etc), et Z correspond à Al, Mg, Cr, Fe^{3+} , Fe^{2+} . Les cristaux de Tourmaline présentent une croissance colonnaire et une structure trigonale de groupe d'espace $R3m$ [13, 14].



La **Topaze** est une espèce minérale du groupe des silicates de formule $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$. Sa structure cristalline est constituée de monocouches d'anions d'oxygène en alternance avec des monocouches de Al et Si. Un tiers des sites octaédriques disponibles sont remplis avec des Al et un douzième des sites tétraédriques avec Si. Les atomes d'oxygène sont coordonnés par une liaison Si et deux atomes Al, et le fluor par des atomes Al [15].

Cette polarisation spontanée dépend de la température et disparaît au-dessus d'une température de transition de phase correspondant à la formation d'un état paraélectrique. La ferroélectricité a été découverte par Joseph Valasek en 1921 au cours d'une étude des propriétés diélectriques du sel de Rochelle [16]. Valasek a montré que ce matériau présente une hystérésis de polarisation en fonction d'une inversion du champ électrique et que la largeur de la boucle d'hystérésis diminue en fonction d'une augmentation de la température jusqu'à s'annuler pour un état paraélectrique (figure 1). La température de transition entre phases ferroélectrique et paraélectrique est appelée température de Curie. Le terme "ferroélectricité" a été utilisé pour décrire la polarisation électrique spontanée du sel de Rochelle par analogie à la polarisation magnétique spontanée des matériaux ferromagnétiques. Le nombre de matériaux ferroélectriques connus aujourd'hui est supérieur à 600 [17].

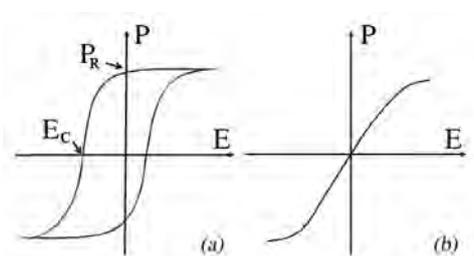


FIGURE 1 – Polarisation (P) en fonction du champ électrique (E) pour des états ferroélectrique (a) et paraélectrique (b). E_C est le champ coercitif et P_R la polarisation rémanente.

Les applications des matériaux ferroélectriques sont très variées. La figure 2 montre une vue d'ensemble d'applications associées à différentes propriétés physiques.

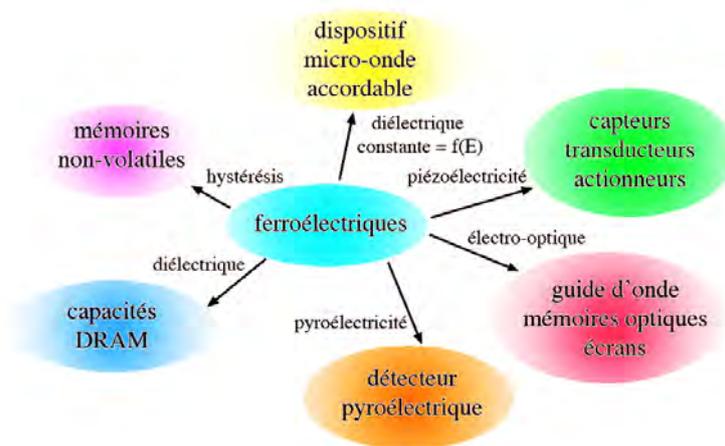


FIGURE 2 – Différents domaines d'applications des matériaux ferroélectriques (DRAM est l'abréviation de Dynamic Random-Access Memory).

La propriété de piézoélectricité trouve un très grand nombre d'applications. Une utilisation familière de l'effet direct est l'allume-gaz. La tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'une étincelle est produite en exerçant une pression mécanique. L'effet direct est souvent mis à profit dans la réalisation de capteurs de pression. L'effet inverse permet de réaliser des injecteurs à commande piézoélectrique en automobile et des

nanomanipulateurs. Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux. Le plus connu est le quartz, utilisé dans les montres pour créer des impulsions d'horloge.

Les céramiques synthétiques comme les PZT⁴ présentent aujourd'hui les meilleures performances. Elles sont largement utilisées dans l'industrie, en particulier pour des applications ultra-sonores. En 2010, le marché des dispositifs piézoélectriques était estimé à environ 15 milliards de dollars. Toutefois, le succès des PZT est associé à des problèmes sanitaires et environnementaux en raison du plomb que ces matériaux contiennent. Plusieurs pays ont inscrit dans leur législation les PZT comme substances dangereuses devant être remplacées par d'autres matériaux inoffensifs pour la santé et l'environnement. La réglementation européenne est actuellement réexaminée régulièrement, et lorsque des matériaux de remplacement seront viables, les dérogations sur l'utilisation des PZT seront annulées. Des développements de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb sont donc à l'étude dans de nombreux laboratoires. De nouveaux matériaux prometteurs d'applications ont été synthétisés. Il y a, par exemple, des pérovskites appartenant à une frontière de phases morphotropiques du système niobate de sodium et de potassium $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - tantalate de lithium LiTaO_3 ⁵, pour lesquelles Saito et al. [22] ont montré en 2004 que leurs propriétés piézoélectriques sont proches de celles des céramiques PZT. Citons aussi un autre composé très prometteur, la ferrite de bismuth BiFeO_3 , présentant des propriétés multiferroïques à température ambiante, i.e. de couplage entre propriétés magnétiques et ferroélectriques [23].

Sujet de thèse et démarche des recherches effectuées

Mon sujet de thèse était d'entreprendre des études de propriétés structurales et physiques d'une nouvelle phase piézoélectrique découverte au laboratoire LMGP en 2011 [24, 25]. Cette phase, présentée comme étant un oxyde de tantale Ta_2O_5 de structure trigonale, possède d'après des premières mesures en vibrométrie optique, un coefficient record de déplacement piézoélectrique de l'ordre de 30000 pm/V dans l'hypothèse d'une valeur de permittivité diélectrique $\epsilon_r=10\epsilon_0$. Ce déplacement piézoélectrique est nettement supérieur à la valeur de 2200 pm/V du meilleur piézoélectrique PZT connu actuellement [21, 26]. La symétrie de la structure atomique de cette phase, transparente à la lumière visible, permet d'envisager d'autres propriétés liées à une éventuelle ferroélectricité ; par exemple une activité optique de doublage de fréquence électromagnétique et, éventuellement, de la pyroélectricité où un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique applicable à la détection infrarouge, en particulier.

D'un point de vue fondamental cette valeur de déplacement piézoélectrique est peut être à attribuer à un changement de propriétés physiques semblable aux changements observés entre des états d'oxyde de métal de transition massifs et en couches minces épitaxiées sur différents substrats [27]. De tels changements de propriétés, principalement dus aux couplages entre polarisation et contraintes d'interfaces des couches minces, sont actuellement de plus en plus étudiés en raison de leur importance en microélectronique. Par exemple, à l'état pur et sans contrainte, SrTiO_3 n'est pas un ferroélectrique. Toutefois,

4. PZT ou zircono-titanate de plomb $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, issu des premiers travaux de Shirane et al. [18]

5. i.e. de morphotropie qui correspond à un changement de la structure cristalline du composé en fonction de variations continues des substitutions chimiques Nb/Ta et Na,K/Li. Cette frontière (ou morphotropic phase boundary en anglais) existe aussi dans le cas des PZT du système PbTiO_3 - PbZrO_3 . C'est au niveau de cette frontière que les propriétés piézoélectrique sont les meilleures [19–21].

dû à un fort couplage entre polarisation et contrainte, la ferroélectricité peut être induite par de petites déformations de compression et de traction [28, 29].

Le tout premier objectif de ce travail de thèse était cependant de reproduire la formation de cette phase trigonale. Cette dernière avait été obtenue lors de deux études différentes :

- (i) il y a une quinzaine d'années, au LMGP, par traitements thermiques de couches amorphes déposées par MOCVD à injection sur des substrats Si(001) [30] en utilisant un précurseur de tetraethoxide pentanedionate de tantale (V) $C_{13}H_{27}O_6Ta$ (Alfa Aesar, 99.99% Ta) [31] ; cette étude avait été réalisée dans le cadre d'un contrat de programme européen nommé "TOPS" (pour Tantalum pentOxide Photodeposition on Silicon) sur la fabrication de couches "high-K", et
- (ii) en 2008, au SIMaP (laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés de Grenoble-INP), par traitements thermiques de couches déposées par ESD (Electro-Spray Deposition) sur des substrats Si(001) en utilisant un autre précurseur de tetraethoxide diméthylaminoethoxide de tantale (V) $Ta(OC_2H_5)_4O(CH_2)_2N(CH_3)_2$ [32, 33]. L'objectif de ces recherches était également de fabriquer des couches "high-K".

Or, juste avant le présent travail, cette phase trigonale n'avait pu être de nouveau obtenue à partir de films minces de phase amorphe ou de phase Ta_2O_5 monoclinique. Comprendre ce problème de fabrication a donc été la première étape de mes recherches.

Ce mémoire de thèse comprend 5 chapitres plus 3 annexes. L'organisation des quatre premiers chapitres suit la progression d'une recherche expérimentale menée à partir de conclusions et d'hypothèses successives tirées de discussions de résultats expérimentaux et d'analyses bibliographiques. Le cinquième chapitre est en partie relatif aux travaux commencés dès le début de cette thèse sur la mise au point d'un procédé de fabrication fiable de couches piézoélectriques.

Ma démarche dans ces recherches, régulièrement discutée et réorientée grâce à l'assistance de Marc Audier, a été la suivante :

- **Chapitre 1 : Nature et structure de la phase trigonale.** Sur la base de nouvelles analyses bibliographiques, il est apparu que les paramètres de maille de cette phase trigonale sont semblables à ceux d'un minéral naturel $Na_2Ta_4O_{11}$ appelé natrotantite et que sa formation provenait probablement d'une réaction chimique d'équation globale $2Na_2O + Ta_2O_5 \rightarrow Na_2Ta_4O_{11}$. Des analyses chimiques conduites sur d'anciens échantillons préparés au LMGP, ont alors permis d'identifier que sa composition correspond à $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ avec $x \approx 0.93$ et non à Ta_2O_5 . L'origine d'une pollution par des composés alcalins lors des traitements de cristallisation des films de phase amorphe a été recherchée. Etant donné que les traitements de cristallisation conduisant à la formation de cette phase trigonale avaient tous été réalisés sur des échantillons placés dans des barquettes en alumine, j'ai vérifié que les impuretés sodium et potassium, inhérentes à l'alumine utilisée pour la fabrication de ces barquettes, étaient très probablement à l'origine de la formation de cette phase trigonale. Toutefois, ce résultat signifiait que la fabrication de films minces de phase trigonale ne pouvait pas être contrôlée à partir de concentrations aléatoires en impuretés Na et K dans de l'alumine et qu'un procédé fiable devait être mis au point pour fabriquer des films minces de phase trigonale. Dans cet

objectif, une étude de la réaction de transformation structurale conduisant à la formation de phase trigonale à partir de phase monoclinique Ta_2O_5 (ou de phase amorphe) s'avérait a priori utile pour comprendre le mécanisme de transformation et recenser les éventuelles étapes réactionnelles en fonction de la température, du temps de traitement thermique et de différents gaz de balayage. Les structures atomiques des phases monocliniques, notées $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$, et de la phase $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ décrites à la fin du chapitre 1 sont utilisées au chapitre 2 consacré à cette étude de la réaction de transformation de Ta_2O_5 en $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$.

- **Chapitre 2 : Réaction de transformation.** Le mécanisme de la réaction de transformation entre structures atomiques monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ et trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ a été analysé sur la base d'anciens résultats obtenus en partie dans le cadre du programme TOPS puis publiés plus tard par Audier et al. [24, 25, 34] (chapitre II). Ces anciens résultats sont relatifs aux relations d'orientations cristallographiques et d'interfaces entre phases monocliniques et trigonale, déduites d'observations en microscopie électronique à transmission (MET), ainsi qu'aux caractéristiques particulières du front de croissance de la phase trigonale dans la phase monoclinique. Connaissant les structures atomiques des phases $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, une analyse du réarrangement des atomes de tantale lors de cette réaction de transformation m'a amenée à conclure que les phases monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ devaient présenter des lacunes Ta^{5+} , contrairement à des analyses cristallographiques considérant des interstitiels Ta^{5+} [35–37] ou des lacunes O^{2-} [38–41] pour ajuster une stœchiométrie Ta_2O_5 . L'hypothèse de cations H^+ (ou de cations alcalins) insérés au niveau de ces lacunes Ta^{5+} a été avancée pour respecter la règle d'électroneutralité. La structure de défauts structuraux observés sur d'anciens échantillons préparés par ESD (Electro-Spray Deposition) a pu être interprétée comme résultant de la présence de lacunes Ta^{5+} . D'après des simulations d'images de microscopie électronique à transmission haute résolution, ces défauts correspondent à des ensembles d'alignements de lacunes Ta^{5+} selon l'axe [001] des structures monocliniques de Ta_2O_5 . Ils sont situés à des joints entre domaines présentant des axes [001] presque parallèles. Comme de tels défauts n'ont pas été observés dans des échantillons préparés par MOCVD à injection, leur présence systématique dans des échantillons préparés par ESD provient de ce procédé où une hydrolyse partielle du précurseur est probablement à l'origine de leur formation. Dans le cas du procédé ESD, une hydrolyse des groupements éthoxyde $-\text{OC}_2\text{H}_5$ peut se produire car le jet de précurseur pulvérisé passe au contact de l'atmosphère ambiante (et donc de H_2O) entre la buse d'éjection et le substrat de silicium. Plusieurs conséquences du mécanisme proposé sont discutées vis-à-vis de propriétés physiques (conduction protonique et photocatalytique) et aussi structurales suite à une analyse des relations entre textures des phases monocliniques et trigonale ainsi qu'entre leurs microstructures. Il est montré à la fin de ce chapitre 2 que la non-centrosymétrie de la phase $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ trigonale est identifiable sur des images de MET haute résolution comparées à des simulations. Toutefois, ainsi que l'avait noté Audier et al. [25], j'ai aussi remarqué que le groupe d'espace de la structure trigonale semblait dépendre de l'axe de zone observé, i.e. $R3c$ suivant $[10\bar{1}]_{rh}$ et $R3$ suivant $[\bar{1}2\bar{1}]_{rh}$, ce qui, a priori, pouvait être dû à une influence du faisceau d'électrons et a fait l'objet de l'étude présentée au chapitre suivant.
- **Chapitre 3 : Déformations piézoélectriques de la phase trigonale en**

MET. Différents changements de groupe d'espace de $R3c$ à $R3$ et $P1$ et de déformations, observés en MET, en fonction de l'orientation cristallographique des échantillons par rapport à la direction du faisceau d'électrons ont d'abord été vérifiés. Ces déformations sont expliquées par les effets électro-mécaniques propres à la piézoélectricité. Ils résultent de la création d'un champ électrique par accumulation de charges sur les faces externes des échantillons à forte valeur de permittivité diélectrique, qui s'oppose en partie à la traversée du faisceau d'électrons et sous l'action duquel une déformation mécanique est produite. Des taux de déformation de la structure trigonale en structure triclinique atteignant plus de 12% ont été mesurés lorsque la direction de l'axe polaire (correspondant à l'axe ternaire de la structure trigonale) est proche de celle du faisceau d'électrons. Ces résultats sont en accord avec de précédentes mesures par Vibrométrie Laser Doppler des taux de déformation sous des champs électriques alternatifs de différentes amplitudes [24] et confirment donc que la phase $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ présente bien des propriétés piézoélectriques extraordinaires.

- **Chapitre 4 : Formation de défauts structuraux.** Afin de confirmer qu'une action de H_2O est à l'origine de la formation des défauts structuraux précédemment mentionnés, je rapporte dans ce chapitre que leur formation a également lieu lors de la cristallisation de couches amorphes sous atmosphère $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$. Différentes pressions partielles de gaz H_2O ont été obtenues par barbotage de O_2 dans de l'eau dé-ionisée maintenue à différentes températures entre 25 et 45°C. D'après des résultats d'analyses en diffraction des rayons X, réalisées conjointement à des observations en microscopie électronique à transmission, la concentration en défauts structuraux augmente considérablement avec la pression partielle de H_2O . Des défauts structuraux similaires, incluant principalement des ions K^+ d'après des analyses chimiques par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X, ont été observés en utilisant du gaz H_2O par barbotage de O_2 dans des solutions aqueuses de $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$. Les ions Na^+ contribuent principalement à la formation d'une autre phase de composition proche de $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de type natrotantite. D'après ces résultats, la formation de lacunes Ta^{5+} , très probablement associée à une insertion de cations H^+ ou de cations alcalins et issue d'une réaction avec H_2O , a pu être confirmée. Etant donné que la concentration en défauts structuraux augmente avec la pression partielle de H_2O , leur formation est comparable à une réaction de précipitation en phase solide, se produisant lorsqu'une répartition homogène de lacunes Ta^{5+} atteint une concentration critique. Les lacunes Ta^{5+} , supposées être occupées par des H^+ sous forme de groupes hydroxyles pontés Ta-OH-Ta , sont stables à haute température, car ces défauts sont encore observés par MET après plusieurs traitements thermiques jusqu'à 850°C sous vide, pendant 2 heures. Une preuve de la présence d'atomes d'hydrogène dans Ta_2O_5 a finalement été obtenue à partir d'analyses en spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), confirmant ainsi le mécanisme de la réaction de transformation proposé au chapitre 2.
- **Chapitre 5 : Fabrication de couches piézoélectriques $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ et propriétés piézoélectriques.** Dès que l'origine de la formation de la phase trigonale a été identifiée (cf chapitre 1), différentes études expérimentales visant à établir un procédé fiable de fabrication ont été entreprises. L'objectif était d'obtenir de façon reproductible des couches de phase pure, homogènes en taille de

grains, sans craquelures et si possible texturées sur la surface de substrats de silicium (001). Un résumé de différentes références bibliographiques sur les conditions de fabrication de poudres de type natrotantite et de leurs propriétés est d'abord présenté dans ce chapitre. Ces conditions de fabrication, qui en majorité procèdent par des mélanges stœchiométriques de poudres, s'avéraient toutefois difficilement applicables à la fabrication de couches minces $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. Des essais de fabrication par réaction de différents sels, oxydes et hydroxydes de sodium et de potassium sur des couches d'oxyde de tantale amorphes issus de préparations par i-MOCVD ont cependant été réalisées. Les résultats de ces essais n'étant pas satisfaisants, une recherche pour contrôler une réaction avec des gaz à base de sodium et potassium s'est vite imposée. Une solution permettant d'obtenir de façon reproductible des couches de phase pure $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, homogène en taille de grains et texturées a été obtenue après différents tests de produits et de configurations d'exposition des couches à ces gaz. Deux types de texture correspondant à l'axe polaire de la structure trigonale, soit perpendiculaire ou parallèle au plan du substrat, ont été obtenues. Les résultats de nouvelles mesures en Vibrométrie Laser Doppler ont finalement permis de vérifier que les valeurs des taux de déformation dépendent de la texture et qu'ils sont du même ordre de grandeur que ceux observés en MET (chapitre 3) et que ceux mesurés par le passé [24].

Chapitre 1

Nature et structure de la phase trigonale

Résumé : Lors de précédentes études des produits de cristallisation de fines couches de phase amorphe d'oxyde de tantale, il a été montré qu'une phase de structure trigonale est piézoélectrique avec un coefficient électromécanique longitudinal d_{33} pouvant atteindre plusieurs milliers de picomètre par volt. La formation de cette phase a été supposée provenir d'une transition structurale de la phase monoclinique Ta_2O_5 . Toutefois, à partir d'une nouvelle recherche bibliographique, il apparait que les paramètres de maille de cette phase piézoélectrique sont très proches de ceux d'un minéral de type natrotantite $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, de structure atomique connue. Un nouvel examen d'anciens résultats d'analyses par spectrométrie photoélectronique X (XPS) indique que cette phase trigonale contient du sodium et du potassium. Sa composition chimique, analysée par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X en microscopie électronique à transmission, correspond à $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ avec $x \approx 0,93$. La provenance de sodium et de potassium, ainsi que de fer, est due à des impuretés contenues dans des creusets en alumine utilisés pour les traitements thermiques de cristallisation. Des descriptions des structures atomiques des phases monoclinique Ta_2O_5 et trigonale $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ permet d'indiquer des unités structurales TaO_7 et TaO_6 communes à ces phases. Ces descriptions seront utilisées au chapitre suivant pour montrer que la transformation de Ta_2O_5 en $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ nécessite de considérer des lacunes Ta^{5+} dans la phase Ta_2O_5 .

1.1 Introduction

Les paramètres de maille de la phase piézoélectrique de structure trigonale, identifiée par Audier et al. [25] et supposée être de composition Ta_2O_5 d'après des analyses en XPS¹, sont $a = 6.194(6)$ Å, $c = 36.599(9)$ Å, $\gamma = 120^\circ$ (ou $a = 12.713(7)$ Å, $\alpha = 28.201(0)^\circ$ dans le système de maille rhomboédrique). Compte tenu de sa propriété piézoélectrique, son groupe d'espace est $R3c$ d'après les conditions de réflexions en diffraction des rayons X et diffraction électronique mais $R3$ d'après des images en haute résolution de microscopie électronique à transmission.

Il était toutefois curieux que la formation de cette phase rapportée par deux équipes de chercheurs de laboratoires grenoblois, ne le soit par aucune autre équipe ayant pratiqué

1. XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy.

des traitements thermiques sur des poudres [35, 37, 42] et des couches minces de Ta_2O_5 [43–48]. En supposant que la composition de cette phase trigonale n'est pas purement Ta_2O_5 , les résultats d'une recherche bibliographique sur des oxydes de tantale ou de niobium contenant d'autres éléments indiquent qu'il existe plusieurs composés à base de Ta_2O_5 ou Nb_2O_5 de type natrotantite $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de paramètres de maille semblables à ceux identifiés par Audier et al. [25] (section 1.2). Les résultats d'analyses chimiques quantitatives par XEDS² en MET³ sur des fragments de la phase trigonale précédemment étudiée par XPS [25], ont alors permis de vérifier qu'il s'agit bien d'une phase de type natrotantite contenant des cations sodium et potassium ainsi qu'une petite proportion de Fe. La présence des ions Na et K a été confirmée en réexaminant les résultats d'analyse XPS [25] dans les domaines des énergies de liaison de ces ions (section 1.3). La provenance de ces ions ne pouvant être due qu'à une pollution, il est montré à la section 1.4 que celle-ci provient d'impuretés contenues dans des creusets en alumine utilisés pour effectuer des traitements thermiques des couches amorphes ou cristallisées en phase monoclinique. Les descriptions des structures atomiques des phases trigonale et monocliniques présentées dans la dernière section 1.5 de ce chapitre seront utilisées dans le chapitre suivant, relatif au mécanisme de réaction de transformation de phase monoclinique - trigonale.

1.2 Etude bibliographique

J'ai recherché dans la littérature des composés à base d'oxyde de tantale ou de niobium ou encore de vanadium (i.e. des métaux de transition de la colonne 5) présentant des paramètres de maille semblables à ceux mentionnés en introduction.

Dans des articles récents, publiés par Palasyuk et al. en 2010 [49, 50] et 2011 [51, 52], ces paramètres de maille correspondent à ceux de phases de type $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de groupe d'espace $R\bar{3}c$ ou $R3c$. L'ion Na^+ peut être substitué par Cu^+ et l'ion Ta^{5+} par Nb^{5+} . Les études de Palasyuk et al. sont relatives à une optimisation des propriétés photocatalytiques de ce type de phase pour la production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau. Ces auteurs montrent que le rendement de photocatalyse de la réaction $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ peut être optimisé en ajustant la largeur du gap électronique en fonction des concentrations d'éléments substitués, au domaine spectral de la lumière visible et incluant les potentiels d'oxydo-réduction de l'eau, 0-1.23V (voir l'encadré 1.2)).

Dans les références bibliographiques citées par Palasyuk et al., certaines variantes de structure atomique de ce type de phase en fonction de différentes substitutions atomiques, sont connues. La natrotantite $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ existe à l'état naturel au Brésil, mélangée à de la ferrotapiolite ($\text{Fe}^{2+}_{0.7}\text{Mn}^{2+}_{0.3}\text{Ta}_{1.9}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_6$) et de la simsonite ($\text{Ag}_4\text{Mn}^{3+}\text{Sb}_2\text{S}_6$); sa structure atomique, présentée ci-après (section 1.5), a été déterminée en 1985 par Ercit, Hawthorne et Cerny [53] et indépendamment par Mattes et Schaper [54] sur des cristaux de synthèse. Mais auparavant, Jahnberg [55] avait déterminé en 1970 la structure atomique du composé isomorphe $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ et celle de $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$. Les structures atomiques et compositions chimiques des produits contenant du cuivre sont différentes. Leur formule générale serait $\text{A}_x\text{Ta}_{3n+1}\text{O}_{8n+3}$ ou des combinaisons de cette formule pour différentes valeurs de x et n [56–58]. La première de ces structures $\text{Cu}_5\text{Ta}_{11}\text{O}_{30}$ a été déterminée en 1982 par Jahnberg [58]. Deux autres structures sont $\text{Cu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ et $\text{Cu}_7\text{Ta}_{15}\text{O}_{41}$. Palasyuk

2. XEDS : X-ray Energy Dispersive Spectroscopy.

3. MET : Microscopie Electronique à Transmission.

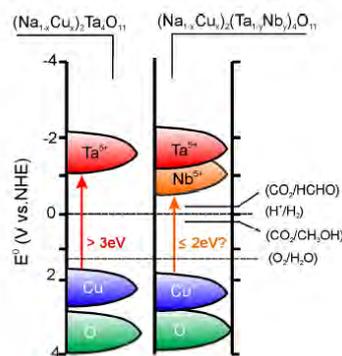
et al. [49] ont déterminé plusieurs structures atomiques de $(\text{Na}_x\text{Cu}_{1-x})_2(\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y})_4\text{O}_{11}$ pour différentes valeurs de x et y à partir de diagrammes de poudres en diffraction des rayons X, en utilisant une méthode d'affinement de type Rietveld [59], c'est-à-dire nécessitant une connaissance, au moins partielle, d'un premier modèle de structure, i.e. celui de $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$.

1.2 Photocatalyse de l'eau

Le photo-catalyseur est un semiconducteur présentant un gap électronique entre bande de valence et bande de conduction supérieur à l'énergie requise pour décomposer l'eau, i.e. > 1.23 eV. Les niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction doivent respectivement être inférieur et supérieur aux potentiels redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 eV) et H^+/H_2 (0 eV). L'absorption de photons par ce semiconducteur peut exciter des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Les électrons excités peuvent réduire les protons H^+ de l'eau à l'état d'hydrogène gazeux ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) et les trous dans la bande de valence peuvent être remplis avec des électrons produits par l'oxydation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} + \square \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$). La production d'hydrogène et d'oxygène peut être très simple : des particules de photocatalyseur mises en suspension dans de l'eau sont exposées à une irradiation de lumière UV ou visible qui déclenche à la fois les réactions d'oxydation et de réduction sur leurs surfaces [60,61]. La séparation de l'hydrogène et de l'oxygène peut ensuite être effectuée par perméation au travers d'une membrane.

Toutefois, un des problèmes d'application de la photocatalyse de l'eau (ou d'alcools) est d'ajuster le gap électronique du photocatalyseur pour

utiliser au mieux le spectre visible (1.65-3.1 eV), c'est-à-dire éviter d'utiliser un gap trop grand supérieur à 3.5 eV qui nécessite une irradiation ultra-violette. Dans ce cas, l'idée développée par Palasyuk et al. [49–52] est de réduire la largeur du gap par différentes substitutions atomiques dans la phase $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (voir figure ci-dessous)



Bandes de conduction et de valence calculées et potentiels redox de $\text{Cu}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ et potentiels redox estimés pour une solution solide hypothétique $(\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_x)_2(\text{Ta}_{1-y}\text{Nb}_y)_4\text{O}_{11}$ (d'après Palasyuk [51]).

D'autres publications de Woodward et al. [62,63] et de Maso et al. [64,65], publiées la même année que celles de Audier et al. [24,25] en 2011, rapportent que des solutions solides $(\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x})_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ de structure correspondant à celle de la natrotantite sont ferroélectriques pour $x \geq 0.8$. Pour $x \leq 0.7$, la structure est non-polaire, de structure monoclinique centrosymétrique $C2/c$ à basse température; elle est issue d'une transition entre groupes d'espaces $R\bar{3}c \rightarrow C2/c$ au refroidissement à 380K. Ces auteurs montrent qu'en tant que phase ferroélectrique, la phase pure $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ présente la meilleure activité optique de génération de seconde harmonique (transformation d'infrarouge à 1064 nm en vert à 532 nm) jusqu'à une température de 150°C environ ainsi qu'un faible effet piézoélectrique direct mesuré sur des composites constitués de poudre $(\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x})_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ mélangée à de la résine époxyde (3.4 pico-Coulombs par Newton ou pC.N^{-1}). Plusieurs structures atomiques présentées dans cet article avaient précédemment été étudiées par Jahnberg [55] puis par Telli et al. [66,67].

Notons enfin que des mono-cristaux de $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de plusieurs millimètres ont été synthétisés en 2006 par une méthode de flux [68]. Ces mono-cristaux sont facettés, de couleur ambrée et transparents (voir une image de ces cristaux dans la section 5.2).

1.3 Composition chimique de la phase trigonale

Des analyses quantitatives de composition chimique sur un échantillon précédemment étudié par Audier et al. [24,25] ont été réalisées sur un MET Jeol 2010 UHR⁴ équipé d'un détecteur XEDS "INCA Energy" de Oxford Instrument. L'échantillon est une couche mince de 67 nm d'épaisseur sur un substrat de silicium (001). De même qu'il a été présenté en réf. [24] à propos d'une caractérisation de la biréfringence de ces phases, des observations en microscopie optique par réflexion en polarisations croisées montrent que la couche transparente en lumière visible⁵ est constituée de larges cristaux de plusieurs microns de phase trigonale entourés de phase monoclinique Ta₂O₅ (figure 1.1).

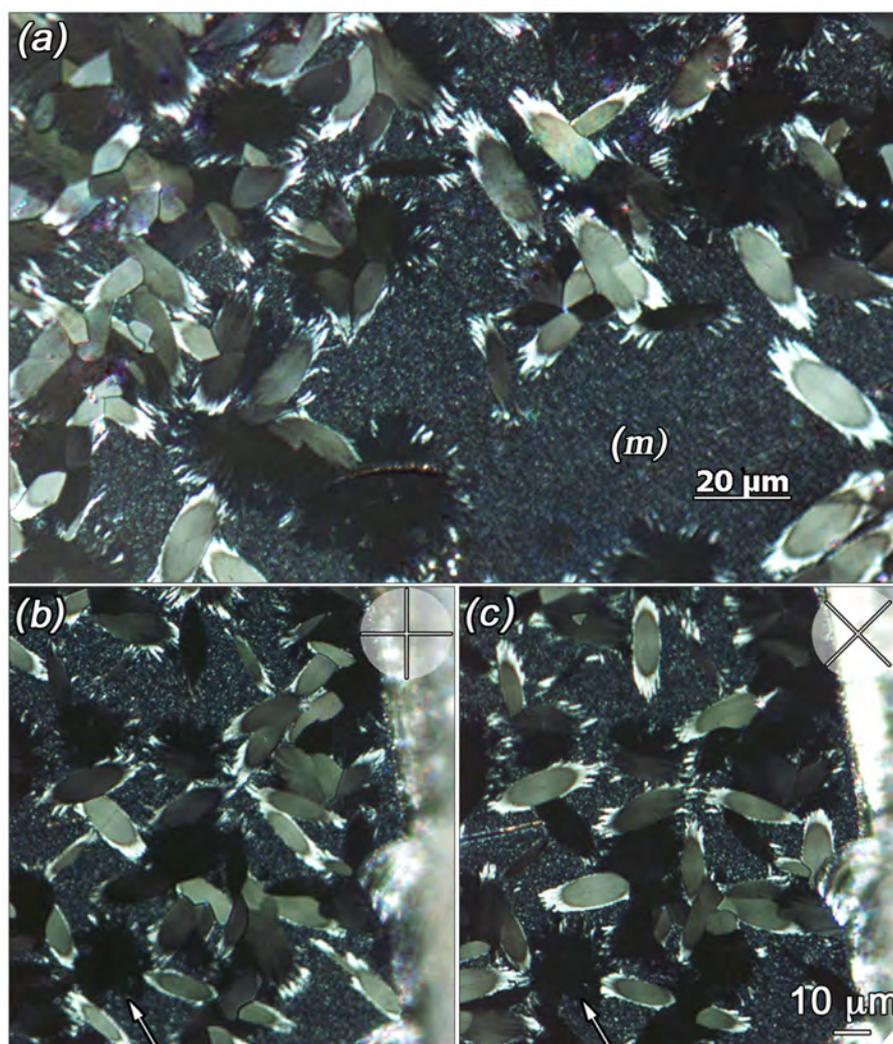


FIGURE 1.1 – Images de microscopie optique par réflexion en polarisations croisées entre faisceaux incident et réfléchi. Des cristaux de phase trigonale de section elliptique ou circulaire sont entourés de phase monoclinique Ta₂O₅ (voir le texte pour l'interprétation de ces images). Les images (b) et (c) correspondant à une même aire de la couche pour deux positions des filtres polarisants indiquées en inserts proviennent de la ref. [24].

4. UHR : Ultra High Resolution

5. Les mono-cristaux de Na₂Ta₄O₁₁ obtenus par Teshima et al. [68] sont transparent jaune clair ou ambré (voir image dans le tableau 5.1 au chapitre 5). Ta₂O₅ est transparent incolore.

Les sections elliptiques des cristaux de phase trigonale présentent une illumination maximale lorsqu'une composante de l'axe optique dans le plan d'observation se trouve à 45° des deux filtres polarisants orthogonaux. Les sections à peu près circulaires restent sombres car l'axe optique est perpendiculaire au plan de la couche (voir par exemple le cristal indiqué par une flèche dans la partie inférieure des images (b) et (c))⁶.

Il est assez facile d'imaginer que la forme des grains de phase trigonale entourés de phase monoclinique corresponde à un ellipsoïde circulaire aplati dont l'axe de révolution est l'axe ternaire. La croissance de ces grains s'est préférentiellement développée parallèlement au plan normal à l'axe d'ordre 3. Les parties fortement illuminées dans le prolongement du grand axe des ellipses et à 45° des filtres polarisants correspondent à des inter-croissances lamellaires des phases trigonale et monoclinique qui seront montrées par la suite, au début du chapitre 2.

Sur l'image (a) de la figure 1.1, la phase monoclinique (*m*) présente des domaines illuminés de dimensions inférieures au micron qui sont significatifs d'une biréfringence. En polarisations croisées, l'interprétation des domaines illuminés en fonction de directions cristallographiques n'est cependant guère possible en raison du caractère optique bi-axial de la structure monoclinique de Ta_2O_5 . De plus, l'étendue de ces domaines illuminés dépend d'une microstructure en domaines particulière de la phase monoclinique qui sera montrée après (figure 2.5 du chapitre 2).

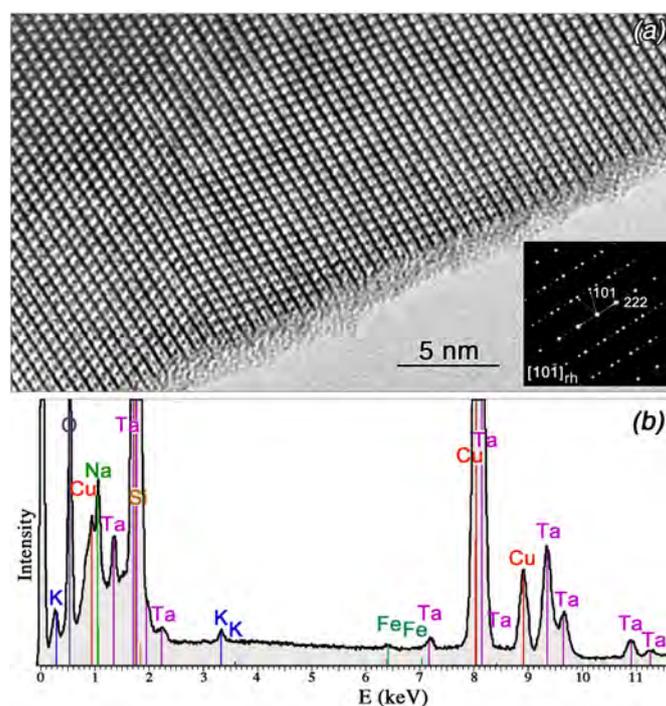


FIGURE 1.2 – (a) Image haute résolution de MET d'un fragment de phase trigonale et diffraction électronique correspondante d'axe de zone $[10\bar{1}]_R$ et (b) spectre XEDS obtenu sur ce fragment.

6. Dans le cas d'une phase trigonale, le caractère optique est uni-axial avec un axe optique parallèle à l'axe ternaire. La forme de l'ellipsoïde des indices de réfraction (ou indicatrice) est de rotation; celui d'une phase monoclinique est biaxial avec un axe optique dans la direction de l'axe unique (e.g. *y* ou *z*) et un deuxième axe optique orthogonal au premier mais dans une direction cristallographique ($[u0w]$ ou $[uv0]$) quelconque. Les trois vecteurs de base orthogonaux de l'ellipsoïde des indices sont alors de différentes longueurs [69, 70].

Des spectres d'analyse XEDS ont été enregistrés sur des fragments de couche déposés sur une grille en cuivre de 3 millimètre de diamètre recouverte d'une fine membrane de carbone à trous. Les fragments ont été obtenus en grattant la surface de la couche à l'aide d'une pointe diamant. Avant de procéder à une analyse XEDS, la structure de chaque fragment était identifiée par diffraction des électrons selon une orientation d'axe de zone cristallographique connue ainsi que par imagerie haute résolution. Par exemple, la figure 1.2 (a) montre une image haute résolution et le diagramme de diffraction électronique correspondant d'un fragment de phase trigonale orienté suivant un axe de zone $[10\bar{1}]_R$. Le spectre d'analyse XEDS de ce fragment est montré sur la figure 1.2 (b). Les surfaces des pics Na, K, Fe, et Ta obtenues après déconvolution sont indiquées dans la première partie du tableau 1.1. Deux autres exemples de résultats, semblables à ceux que j'ai obtenus sur 6 fragments de phase trigonale et 2 fragments de phase monoclinique, sont présentés dans ce tableau 1.1. Le deuxième exemple est relatif à un fragment de phase trigonale orienté suivant l'axe de zone ternaire $[111]_R$ et le troisième à un fragment de phase monoclinique orienté suivant un axe de zone $[010]_m$.

Phase trigonale orientée suivant un axe de zone $[10\bar{1}]_R$

Atomes	aire pic	k	abs.	% atom.
Na	16066	0.518	1.034	10.17±0.017
K	2788	0.398	1.011	0.78±0.048
Fe	946	0.490	1.001	0.23±0.124
Ta	158076	1.000	1.000	23.75±0.004
O				65.08

Phase trigonale orientée suivant un axe de zone $[111]_R$

Atomes	aire pic	k	abs.	% atom.
Na	12589	0.518	1.272	10.82±0.017
K	2435	0.398	1.087	0.81±0.047
Fe	1077	0.490	1.009	0.29±0.126
Ta	141230	1.000	1.000	23.42±0.005
O				64.66

Phase monoclinique orientée suivant un axe de zone $[010]_m$

Atomes	aire pic	k	abs.	% atom.
Ta	55169	1.159	1.151	28.57±0.010
O				71.43
Na, K				traces

TABLE 1.1 – Résultats d'analyses quantitatives en XEDS pour les phases trigonale et monoclinique. les valeurs de "k" correspondent aux coefficients de Cliff et Lorimer et les valeurs de "abs." à des corrections d'absorption.

Les pics de la couche électronique L de Ta ont été utilisés comme référence pour une calibration de l'aire des pics. La concentration en oxygène a été calculée en supposant une combinaison d'oxydes stœchiométriques Na_2O , K_2O , Ta_2O_5 et Fe_2O_3 . Chaque épaisseur (e) de fragment analysé par XEDS a été estimée par diffraction en faisceau convergents en mode deux ondes et en utilisant un programme de simulation par calcul dynamique à

deux ondes de Bloch [71] puis ajustée dans une plage d'environ $e \pm 5$ nm pour trouver une composition proche de celle d'un composé de type natrotantite $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ou $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{11.76}\text{Ta}_{23.53}\text{O}_{64.71}$ en % atomique. En négligeant la faible concentration en fer, la valeur de x obtenue pour les cations Na^+ est d'environ 0.93 et $1 - x = 0.07$ pour K^+ .

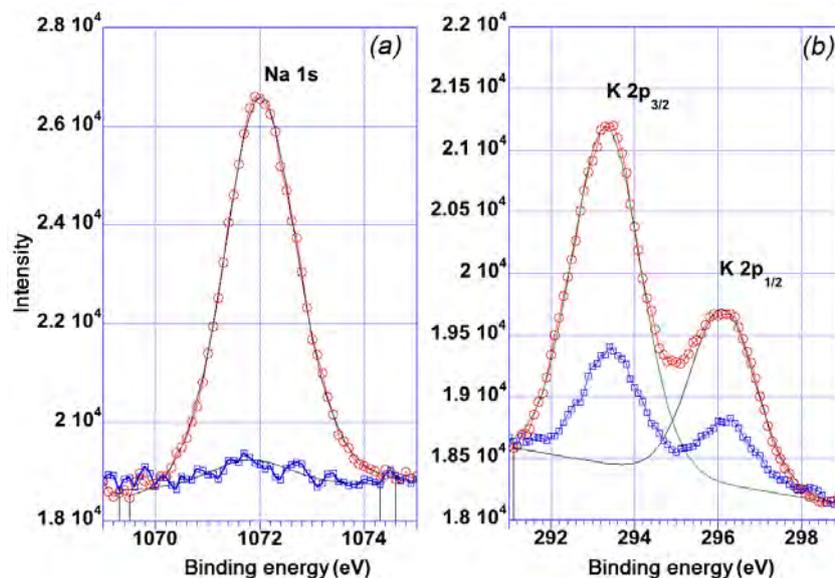


FIGURE 1.3 – Spectres XPS des énergies de liaison des électrons Na 1s (a), K 2p_{1/2} et K 2p_{3/2} (b) mesurés sur les phases monoclinique en (carrés bleus) et trigonale (ronds rouges).

Les éléments sodium et le potassium avaient été également détectés par XPS. Toutefois, les résultats d'analyses rapportés en réf. [25] sont uniquement relatifs à des comparaisons entre les énergies de liaison des électrons 4f_{7/2} et 4f_{5/2} du tantale et 1s de l'oxygène mesurées sur un échantillon de phase monoclinique et un échantillon transformé en majorité en phase trigonale (i.e. d'après une analyse en diffraction des rayons X). Ces résultats ont montré que les énergies de liaison des électrons du tantale et de l'oxygène sont pratiquement identiques (à 0.1 eV près) pour les phases monoclinique et trigonale, ce qui a permis de conclure que ces deux phases contiennent uniquement des ions Ta⁵⁺. La présence de cations sodium et potassium n'a pas été considérée car il a été estimé qu'elle provenait probablement d'une empreinte de doigt à la surface de l'échantillon de phase trigonale. J'ai réexaminé ces résultats XPS pour les énergies de liaison des électrons Na 1s, K 2p_{1/2} et K 2p_{3/2} (figure 1.3). Le sodium est très bien détecté dans la couche de phase trigonale (cercle rouges) alors qu'il est pratiquement absent dans la couche de phase monoclinique (carré bleus). Le potassium est détecté dans les deux échantillons mais en proportion plus grande dans la couche partiellement transformée en phase trigonale. Toutefois, étant donné que le potassium n'a pas été détecté par analyse XEDS dans deux fragments de phase monoclinique analysée auparavant par XPS, il semble que la répartition de cet élément soit hétérogène et peut être superficielle. En effet, comme l'information obtenue à partir d'une analyse XPS est relative à une fine épaisseur de matière à la surface de l'échantillon, entre 1 et 10 nm environ en fonction de l'énergie du rayonnement X incident, une pollution superficielle peut donner lieu à des signaux très importants.

La présence des éléments sodium, potassium et d'un peu de fer dans l'échantillon

partiellement transformé en phase trigonale ne pouvant provenir que d'une pollution, j'ai recherché la provenance de cette pollution.

1.4 Provenance de la pollution en Na, K et Fe

L'hypothèse d'une empreinte de doigt était plausible car la sueur contient environ 1200 mg de sel de sodium et 300 mg de sel de potassium par litre⁷. On peut supposer que les sels issus d'une empreinte de doigt réagissent avec l'oxyde de tantale lors d'un traitement thermique. Un calcul estimatif, présenté ci-dessous⁸, indique qu'un dixième de goutte de sueur étalée sur 1cm² de surface de couche de 70 nm d'épaisseur suffit pour obtenir un composé de type natrotantite.

Toutefois, la présence de fer n'est pas expliqué dans ce cas.

D'après le protocole utilisé pour cristalliser les couches amorphes d'oxyde de tantale obtenues soit par MOCVD ou ESD, une information intéressante était que chaque échantillon de 0.5 à 1.5 cm² de surface était systématiquement placé dans un creuset en alumine pour effectuer un traitement thermique (voir insert de la figure 1.4(a)). Lorsqu'ils sont neufs, la couleur de ces creusets est légèrement jaune pâle et non blanche comme cela devrait être pour une alumine de grande pureté. Ces creusets blanchissent après plusieurs traitements thermiques à haute température (à T>700°C environ). Or l'alumine étant produite à partir du minerai de bauxite, des impuretés Na₂O et Fe₂O₃ restent dans l'alumine issue de la calcination de Al(OH)₃ [72]. Par ailleurs, KOH est connu pour être l'impureté principale de NaOH utilisé pour obtenir la liqueur d'aluminate de sodium NaAl(OH)₄ à partir de la bauxite [73].

Ainsi, une preuve de pollution par un creuset en alumine a pu être obtenue en réalisant un traitement thermique à 850°C pendant 2 heures sous balayage d'azote d'une couche d'oxyde de tantale amorphe déposée par MOCVD sur un substrat Si (111)⁹. L'échantillon était placé dans un creuset en alumine neuf. La figure 1.4 (a) montre une image de microscopie optique par réflexion en polarisations croisées de la couche cristallisée et,

7. medecinaturelle-fitness.over-blog.com/article-composition-de-la-sueur-45988652.html

8. Estimation de la masse de sodium pour transformer 1cm² de couche d'épaisseur 70 nm :
Le volume de matière Ta₂O₅ à transformer est de $V = 700 \times 10^{16} = 7.10^{18} \text{Å}^3$.
La maille de Na₂Ta₄O₁₁ a un volume $V_m = 1222.76 \text{Å}^3$ et contient 12 sites Na.
Le nombre d'atomes de sodium pour transformer 1cm² de couche est

$$N_{Na} = \frac{12 \times V}{V_m} = \frac{12 \times 7.10^{18}}{1222.76} = 6.87 \cdot 10^{16} \text{ atomes}$$

soit une masse de

$$m_{Na} = \frac{M_{Na} \times N_{Na}}{\mathcal{N}_A} = \frac{23 \times 6.87 \cdot 10^{16}}{6.023 \cdot 10^{23}} = 26.23 \cdot 10^{-7} g$$

La sueur contient 1.2 g par litre de sel de sodium. Pour NaCl, il y a environ 0.47 g de sodium par litre, soit un volume de sueur de

$$V_{sueur} = \frac{1000 \times 26.23 \cdot 10^{-7}}{0.47} \approx 5.6 \cdot 10^{-3} mL$$

Comme le volume d'une goutte est d'environ $5.10^{-2} mL$, il faut environ 1/10 de goutte pour transformer 1 cm² de couche Ta₂O₅ de 70 nm d'épaisseur en Na₂Ta₄O₁₁.

9. Ce dépôt d'oxyde de tantale amorphe a été réalisé par Hervé Roussel (IR CNRS au LMGP) lors de la formation qu'il m'a dispensée pour utiliser l'installation de dépôts de couches minces par MOCVD à injection (voir la section 4.2 du chapitre 4 pour une brève description de ce procédé).

en (b), le diagramme de diffraction des rayons X correspondant à cette couche. L'indexation des réflexions du diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur goniomètre $\theta/2\theta$ correspondent à celles de la phase trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (indexées en noir dans le système de maille rhomboédrique) de la phase monoclinique Ta_2O_5 (réflexion $(001)_o$ en rouge) et du substrat monocristallin de silicium (réflexion $(111)_{\text{Si}}$ en vert). Sur l'image (a), les grains de grandes dimensions sur le bord inférieur de l'échantillon qui était en contact avec le fond du creuset, correspondent à de la phase trigonale. Les contrastes observés dans la partie supérieure sont relatifs à de la phase monoclinique. En polarisations croisées, les différentes couleurs des grains de phase trigonale s'expliquent par des interférences issues de doubles réfractions et qui dépendent de l'orientation des grains (voir encadré 1.4.1).

La présence d'impuretés sodium et potassium dans un morceau de creuset en alumine a par ailleurs été identifiée par analyse XEDS en microscopie électronique à balayage (MEB).

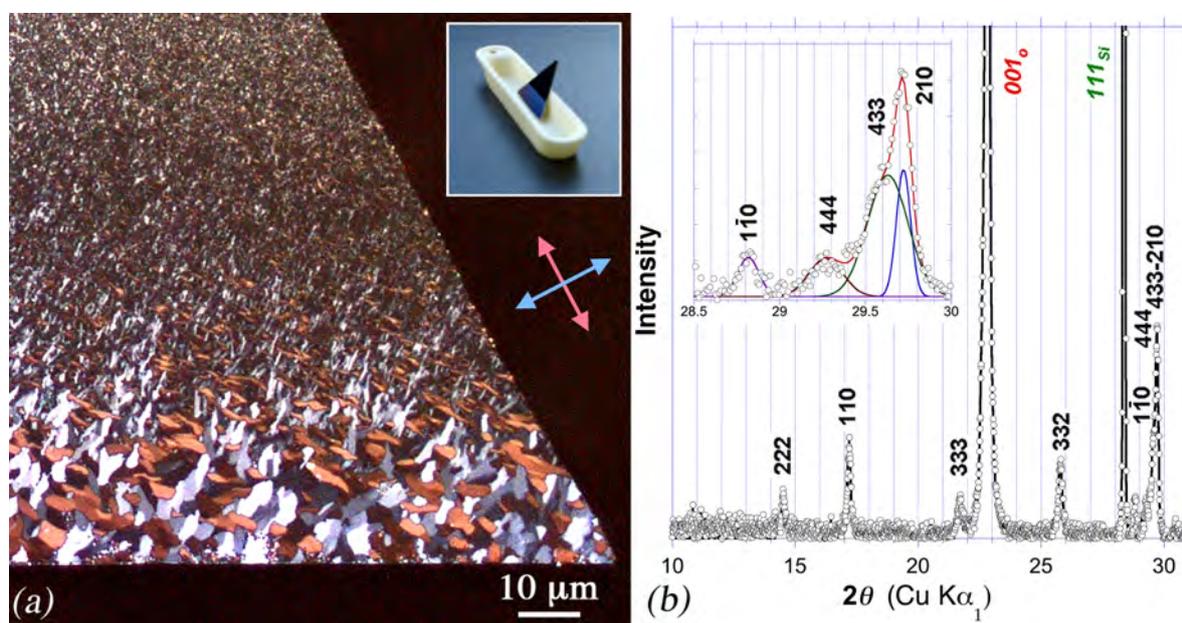


FIGURE 1.4 – (a) Image de microscopie optique en polarisations croisées de la cristallisation d'une couche d'oxyde de tantale amorphe déposée par MOCVD sur un substrat Si (111). La direction de vibration du champ électrique du polariseur est représenté par des flèches en rouge et celle de l'analyseur par des flèches en bleu (en insert, l'échantillon placé dans un creuset d'alumine pour son traitement thermique); (b) diagramme $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X de l'échantillon montré en (a) et à partir duquel les phases monoclinique Ta_2O_5 et trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ sont identifiées. La déconvolution en fonctions gaussiennes des pics $(1\bar{1}0)$, (444) , (433) et (210) a permis de constater que leurs positions en 2θ sont en bon accord avec celles attendues pour la structure trigonale (i.e. à $\Delta\theta < 0.02^\circ$).

Ce traitement thermique de couche amorphe a été répété en plaçant un autre échantillon sur une plaque de silicium insérée dans le tube en silice du four tubulaire. Dans ce cas, la phase monoclinique pure a été obtenue.

1.4.1 Remarques sur l'ordre des transformations

Les microstructures de cristallisation de la phase trigonale observées sur les figures 1.4(a) et 1.1 sont différentes. Sur l'échantillon de la figure 1.4(a), les grains de phase trigonale sont jointifs sur le bord qui était en contact avec le creuset en alumine lors du traitement thermique et leurs tailles diminuent en fonction de la distance à ce bord. Ceci peut être dû à une variation de la pression partielle des gaz Na_2O , K_2O ou NaOH , KOH et de la diffusion d'ions Na^+ , K^+ , O^{2-} dans la couche d'oxyde de tantale. Pour l'ancien échantillon (figure 1.1), la réaction de transformation est incomplète et les grains de phase trigonale sont de forme ellipsoïdale.

Deux hypothèses peuvent être considérées pour expliquer la forme des grains ellipsoïdes de phase trigonale entourés de phase monoclinique observés sur la figure 1.1 et obtenus au cours d'une montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à un palier de 850°C , pendant 2h. suivi d'un refroidissement à température ambiante à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

1. Si la phase trigonale se forme à partir de la phase monoclinique, la cristallisation de l'amorphe a lieu en deux étapes : une cristallisation en phase monoclinique suivie d'une réaction de transformation $2\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. Différentes raisons peuvent être invoquées pour expliquer une transformation incomplète, e.g. une durée de traitement thermique trop courte ou un épuisement de la source en sels ou oxydes alcalins. D'après l'image de microscopie optique de la figure 1.1, ce scénario en deux étapes nécessite de considérer la germination et la croissance de grains de forme ellipsoïdale au sein de la phase monoclinique.
2. Si la phase trigonale se forme directement à partir de l'amorphe, on peut aussi estimer que cette formation s'arrête si la source en éléments Na, K et O est insuffisante ou si la vitesse de diffusion de ces éléments devient trop faible par rapport à la vitesse de croissance de phase monoclinique. La transformation de l'amorphe peut alors se poursuivre par la cristallisation de phase monoclinique Ta_2O_5 qui ne nécessite aucun apport de matière. Dans ce cas, la cristallisation de grains de forme ellipsoïdale dans un milieu isotrope de phase amorphe se comprend assez bien. Cette morphologie permet de minimiser l'énergie d'interface cristal-amorphe en fonction des différentes vitesses de croissance selon différentes directions cristallographiques. Une cristallisation de mono-grains de forme ellipsoïdale dans un verre métallique AlFeSi a par exemple été observée par Legresy et al. [74] (figure 1.5).



FIGURE 1.5 – Image MET d'une cristallisation de verre métallique AlFeSi issue d'un chauffage "in-situ" d'une lame mince jusqu'à 800°C en MET (d'après la réf. [74]). Due à la fine épaisseur de l'échantillon de lame mince, les grains cristallisés correspondent à des tranches d'ellipsoïdes. Chaque tranche contient le centre d'ellipsoïde correspondant au germe de cristallisation.

La deuxième hypothèse est donc plus vraisemblable car une croissance cristalline dans un milieu anisotrope cristallisé présente généralement des facettes qui dépendent du milieu

dans lequel elle croît.

1.4.1 Couleurs des grains en polarisations croisées

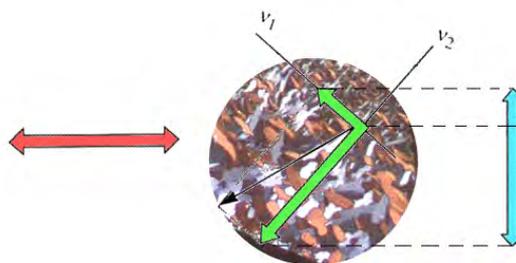
L'interprétation des couleurs des cristaux en polarisations croisées est présentée par Glazer et Cox dans le volume D des tables internationales de cristallographie [70].

Sur une section de grain cristallin présentant deux indices de réfraction n_1 et n_2 différents, la différence de temps pour qu'un rayon de lumière traverse une section d'épaisseur z est $t_1 - t_2 = (n_1 - n_2)z/c$. La multiplication par la vitesse c donne la différence de chemin optique (ou retard relatif) $R = c(t_1 - t_2) = (n_1 - n_2)z$ (exprimée en nm).

Les possibilités d'interférences dépendent de R mais aussi de la longueur d'onde. Quand $R = 0$ (pour $n_1 = n_2$ dans le plan normal à l'axe optique), aucune lumière n'est transmise car des interférences destructives ont lieu à toutes les longueurs d'onde. Pour $R \neq 0$, des interférences à toutes les longueurs d'onde ont lieu et produisent des couleurs en fonction de leurs déphasages. Par exemple, pour des faisceaux en opposition de phase (ou presque) dans le domaine de lumière violette et bleue, des grains cristallins apparaissent en couleur orange. Ils apparaissent en bleu clair ou violet au voisinage d'une opposition de phase dans le domaine des longueurs d'onde de lumière jaune à rouge.

Notons que les petits grains de couleur orange présentent des formes allongées proches d'une

même direction et que les petits grains de couleur bleue, violette ou presque blanche présentent des formes allongées proches d'une direction orthogonale à la précédente. La couleur des grains est ainsi à associer à des directions particulières d'axes cristallographiques ainsi qu'à des formes de croissance qui sont fonctions de ces directions cristallographiques.



Passage de la lumière au travers du polariseur (à gauche) entraînant une vibration est-ouest, puis au travers de l'échantillon où la lumière transmise est résolue dans les deux directions ν_1 et ν_2 pour un grain cristallin et au travers de l'analyseur (à droite) où les deux faisceaux transmis issus de ce grain sont résolus dans la direction nord-sud. Les amplitudes sont montrés mais pas les différences de phase.

1.5 Structures de Ta_2O_5 et de type $Na_2Ta_4O_{11}$

La structure trigonale de $Na_2Ta_4O_{11}$ et différentes structures monocliniques de la phase Ta_2O_5 sont présentées afin d'indiquer des similitudes entre leurs organisations atomiques. Elles seront utilisées au chapitre 2 pour examiner le mécanisme de la réaction de transformation monoclinique-trigonale et les conséquences qu'implique ce mécanisme.

1.5.1 Structures trigonales de type $Na_2Ta_4O_{11}$

D'après Mattes et Schaper [54] les paramètres de la structure trigonale $Na_2Ta_4O_{11}$ dans le système de maille hexagonale, sont $a_{hex} = 6.209 \text{ \AA}$, $c_{hex} = 36.609 \text{ \AA}$ et $\gamma = 120^\circ$, ($Z = 6$; $V = 1222.26 \text{ \AA}^3$, densité calculée = 7.71 g.cm^{-3}), i.e. des valeurs de paramètres effectivement comparables à celles indiquées au début du chapitre. Son groupe d'espace est $R\bar{3}c$. Sa structure atomique est constituée d'un empilement de deux types de couche en alternance 1/1 selon l'axe ternaire de la structure (figure 1.6) :

1. des couches constituées de bipyramides TaO_7 (en bleu). Chaque bipyramide est reliée à 4 bipyramides par des arêtes dans des plans $\{001\}$.
2. des couches d'octaèdres TaO_6 (en rouge) entourés de 6 atomes de sodium (en jaune) dans des plans $\{001\}$. Les sommets des octaèdres sont reliés par des sommets à 6 bipyramides TaO_7 de deux couches adjacentes.

Il y a 6 bicouches selon l'axe c de la maille hexagonale¹⁰.

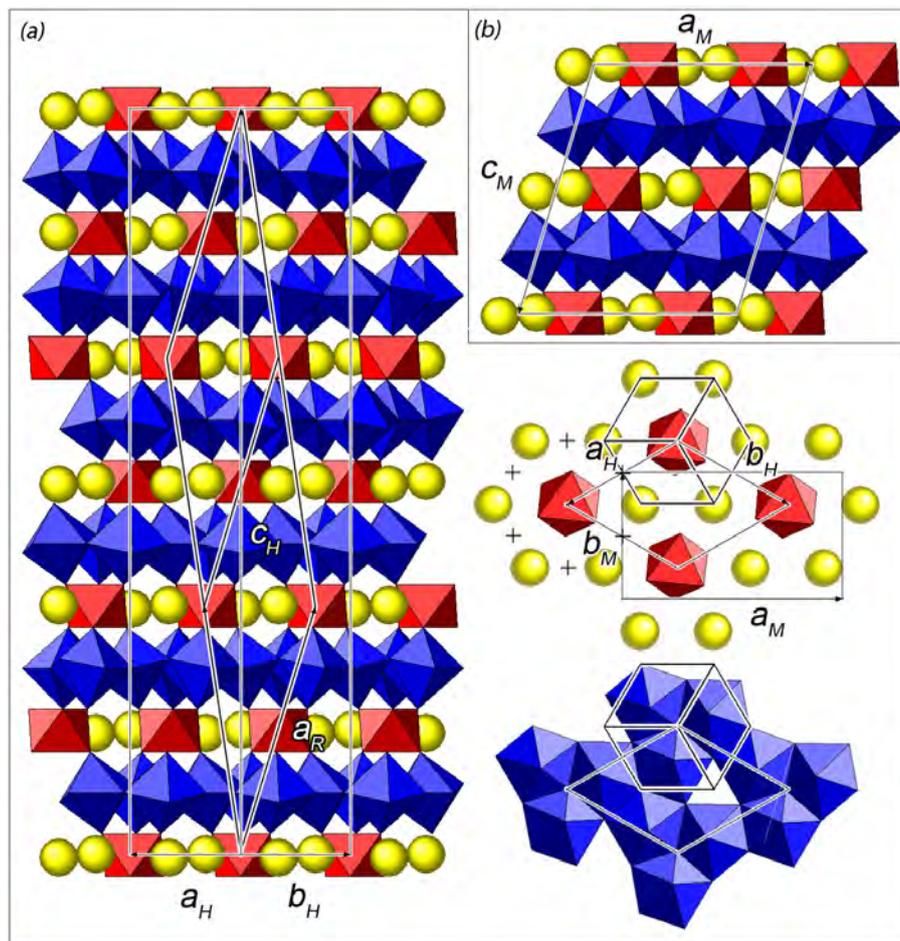


FIGURE 1.6 – Structure de la phase $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de groupe d'espace $R\bar{3}c$ trigonale (a) et de groupe d'espace $C2/c$ (ou C/c) monoclinique (b). Les polyèdres en bleu correspondent à des bipyramides distordues TaO_7 et les polyèdres en rouge à des octaèdres TaO_6 . Les atomes de sodium sont représentés par des boules en jaune.

Les axes des bipyramides TaO_7 , de symétrie pseudo-5, sont inclinés par rapport l'axe ternaire de la structure trigonale, de même que les plans de base des bipyramides sont inclinés par rapport aux plans $\{111\}$ perpendiculaires à l'axe ternaire. Ces bipyramides sont semblables à celles observées dans les structures monocliniques $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (décrites ci-après).

10. Dans le système $\text{Cu}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$, il existe la structure $\text{Cu}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, isomorphe de $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ainsi que d'autres structures $\text{Cu}_5\text{Ta}_{11}\text{O}_{30}$, $\text{Cu}_7\text{Ta}_{15}\text{O}_{41}$ et $\text{Cu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$. Ces structures correspondent à différents empilements de double et simple couches de bipyramides TaO_7 séparées par de simple couches d'octaèdres TaO_6 [56–58].

En substituant les cations Na^+ par Cu^+ ou Ag^+ ainsi que les cations Ta^{5+} par Nb^{5+} , différents auteurs [49–52, 55, 56, 58, 62, 66, 67] ont trouvé que le groupe d'espace change de $R\bar{3}c$ à $R3c$ puis $R3$ et $C2/c$ monoclinique (figure 1.6 (b))¹¹. Les paramètres de maille de cette structure monoclinique sont $a = 10.76 \text{ \AA}$, $b = 6.21 \text{ \AA}$, $c = 12.75 \text{ \AA}$, $\beta = 106.2^\circ$ (où $a \approx a_{hex}\sqrt{3}$, $b \approx a_{hex}$, $\beta \approx \frac{\pi}{2} + \arctg \frac{a_{hex}\sqrt{3}}{c_{hex}}$).

Curieusement si la substitution de Na^+ par Ag^+ se produit bien sur les mêmes sites [66], celle de Na^+ par Cu^+ se produit sur des sites différents d'après Palasyuk et al. [49, 51]. Les cations Cu^+ occupent des sites intermédiaires entre deux sites Na^+ premiers voisins (sites Cu^+ symbolisés par des croix entre atomes Na de la couche (001) sur la figure 1.6). Compte tenu de la règle d'électronéutralité (i.e. $(Na_{1-x}Cu_x)_2Nb_4O_{11}$) ce type de "substitution" impose non seulement un désordre chimique mais également un désordre de position avec des cations très proches voisins à 1.8 \AA environ ; ce qui est nettement inférieur à la somme des rayons ioniques de Na^+ et Cu^+ (qui est de $1.02 \text{ \AA} + 0.96 \text{ \AA} = 1.98 \text{ \AA}$) et par conséquent peu probable !

1.5.2 Structures monocliniques de Ta_2O_5

De nombreuses études cristallographiques ont été réalisées sur les différentes structures polymorphes de l'oxyde Ta_2O_5 obtenues à basse température depuis que Roth et Stephenson [75] ont montré qu'elles sont basées sur la structure de type UO_3 et qu'elles forment une série homologue de phases stables dans le système $Ta_2O_5 - WO_3$ [76–79]. Cette série de structures a été revue en 2005 par Grey, Mumme et Roth [35] avec la détermination d'une nouvelle structure, appelée 19L- Ta_2O_5 , en utilisant un mono-cristal stabilisé par l'incorporation d'une petite quantité de lithium (0.14% en masse de Li). Dans la notation 19L- Ta_2O_5 , L signifie que la structure est obtenue à basse température, c'est-à-dire à une température inférieure à $1320^\circ C$ pour laquelle une transition structurale a été observée par Lagergren et Magneli [80] ; 19 est un multiple entier (m) d'un paramètre b_0 d'une sous-maille orthorhombique proposé par Lehovc [81] $a_0 = 6.20 \text{ \AA}$, $b_0 = 3.66 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.89 \text{ \AA}$. L'approche de Lehovc s'est révélée être très utile car différentes structures $mL-Ta_2O_5$ de multiplicité $m = 5, 8, 11, 13, 14$ et 19 ont été identifiés. Grey et al. [35] rappellent dans leur article que la valeur de m obéit à des règles spécifiques. Ils proposent un modèle général sur les arrangements des atomes dans les structures connues $mL-Ta_2O_5$ qui permet de prédire d'autres structures. Toutes ces structures sont constituées de polyèdres semblables correspondant à des octaèdres TaO_6 et des bipyramides à base pentagonale TaO_7 qui, assemblés selon différentes séquences, présentent une symétrie C ou P .

Les paramètres de maille de 19L- Ta_2O_5 sont $a = 6.20 \text{ \AA}$, $b = 19b_0 = 69.54 \text{ \AA}$, $c = 3.89 \text{ \AA}$, $\gamma \simeq 90.00(1)^\circ$ et son groupe d'espace est $C112/m$ (axe unique z). La structure de 19L- Ta_2O_5 est composée d'un empilement de couches alternées d'atomes de tantale et d'oxygène à $z = 0$ et d'atomes d'oxygène à $z = \frac{1}{2}$. Le plan normal à $[001]$ contenant les atomes Ta et O à $z = 0$ est montré dans la figure 1.7. Les atomes Ta sont représentés par des boules de différentes couleurs : rouge, jaune et verte et les atomes O par de petites boules de couleur bleue. Les coordonnées x, y des atomes d'oxygène dans le plan de cote $z = \frac{1}{2}$ correspondent à celles des atomes Ta dans le plan de cote $z = 0$. Les atomes Ta de couleur jaune et rouge sont entourés par 7 atomes d'oxygène situés aux sommets de bipyramides à base pentagonale déformées ; il y a 5 oxygènes à $z = 0$ et 2 oxygènes à $z =$

11. et peut-être Cc , groupe non-centrosymétrique présentant les mêmes conditions de réflexions que $C2/c$.

$+\frac{1}{2}$ et $z = -\frac{1}{2}$. Chaque atome Ta de couleur verte est entouré de 6 atomes d'oxygène situés aux sommets d'un octaèdre déformé ; il y a 4 oxygènes à $z = 0$ et 2 oxygènes à $z = +\frac{1}{2}$ et $z = -\frac{1}{2}$. Les bipyramides à base pentagonale sont centrées sur les atomes de Ta en rouge et jaune et reliées entre elles par des arêtes. Elles forment des chaînes ondulées (figure 1.7). Les polyèdres octaédriques se situent entre ces chaînes de bipyramides à base pentagonale. Les couleurs rouge et jaune pour représenter des atomes Ta sont utilisées pour mettre en évidence une structure composite constituée d'une inter-croissance périodique de deux structures. Ces dernières sont accolées par des pseudo plans de maclé parallèles à (010) et notés t sur la figure. L'étendue des portions droites de chaînes de bipyramides TaO₇ sont fonction de ce pseudo maillage et correspondent à des nombres de bipyramides TaO₇ reliées par des arêtes de $n_1 = 8$ et $n_2 = 6$. De la relation entre m , n_1 , n_2 (pour $n_1 \neq n_2$), établie par Roth et Stephenson [75], on obtient $m = \frac{3}{2}n_1 - 1 + \frac{3}{2}n_2 - 1 = 19$ ¹². Selon une nouvelle règle introduite par Grey et al. [35] les chaînes de bipyramides TaO₇ doivent présenter une alternance maximale entre n_1 et n_2 , c'est-à-dire une séquence 8-6-8-6 pour 19L-Ta₂O₅ plutôt que 8-8-6-6 comme initialement proposé par Roth et Stephenson.

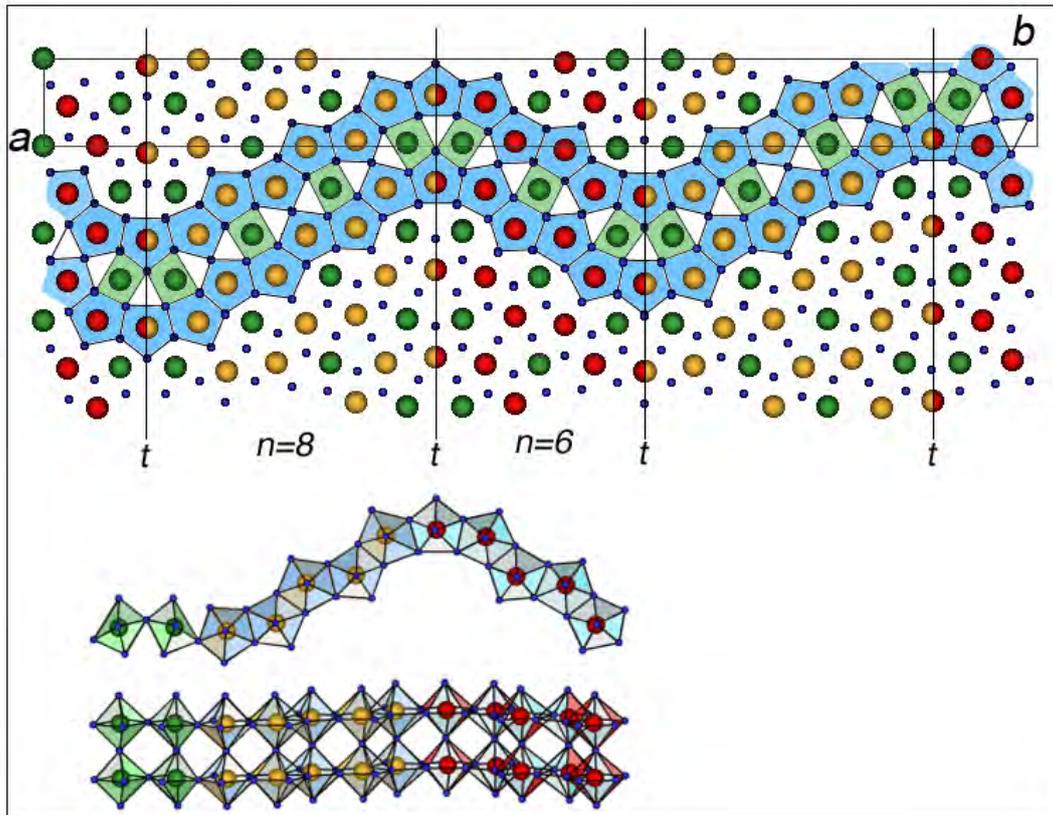


FIGURE 1.7 – Structure atomique de la phase monoclinique 19L-Ta₂O₅ d'après les données cristallographiques de Grey et al. [35]. Deux types de polyèdres sont présents : des bipyramides à base pentagonale TaO₇ et des octaèdres TaO₆ (voir texte).

La moyenne des distances entre les plans successifs d'atomes de tantale parallèles à (010) correspond à $b_0/2$. Le long de la direction [010], ces atomes Ta forment deux types d'alignements en zigzag que l'on peut observer en regardant la figure 1.7 selon un angle

12. Pour $n_1 = n_2$ et $n_1 \geq 4$, $m = \frac{3}{2}n_1 - 1$

rasant dans la direction d'axe **b**. A partir de cette caractéristique d'autres auteurs [38–40, 82] ont considéré que Ta_2O_5 pouvait présenter différents états de structures modulées commensurables à la sous-structure de Lehovc ou incommensurables. C'est ce qu'ils ont trouvé dans le système $Ta_2O_5 - WO_3$ pour différents rapports Ta_2O_5 / WO_3 .

Une nouvelle structure monoclinique 25L- Ta_2O_5 appartenant à la série homologue décrite par Grey et al. [35] a été identifiée par Audier et al. [25, 34] dans des céramiques frittées ainsi que dans des couches minces préparées par i-MOCVD et traitées thermiquement à 850°C. Ses paramètres de maille sont $a = 6.20 \text{ \AA}$, $b = 25b_0 = 91.5 \text{ \AA}$, $c = 3.89 \text{ \AA}$, $\gamma \simeq 90^\circ$. Par conséquent, la chaîne de bipyramides TaO_7 est dans ce cas définie par une alternance de séquences $n_1 = 8$ et $n_2 = 10$ (figure 1.8). Les coordonnées atomiques de la structure 25L- Ta_2O_5 ont été déduites de celles de 19L- Ta_2O_5 par un changement de base et des opérations de centrosymétrie. Son groupe d'espace a été considéré de ce fait comme identique à celui de 19L- Ta_2O_5 (i.e. $C112/m$).

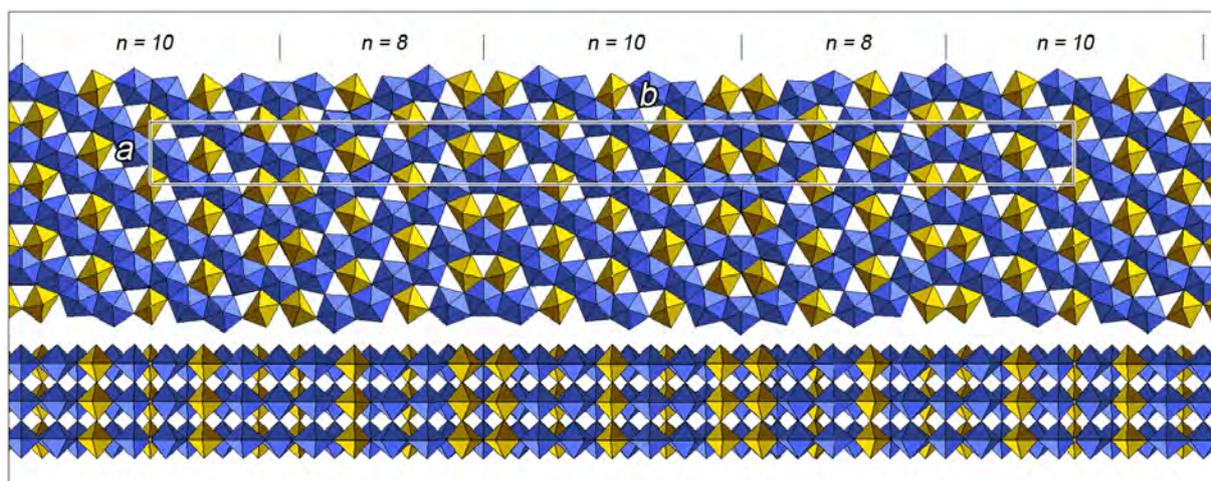


FIGURE 1.8 – Structure 25L- Ta_2O_5 déduite des données cristallographiques de 19L- Ta_2O_5 [35] d'après Audier et al. [34]. Les bipyramides TaO_7 sont représentées en bleu et les octaèdres TaO_6 en jaune. La structure est projetée suivant des directions $[001]$ et $[100]$. $m = \frac{3}{2} n_1 - 1 + \frac{3}{2} n_2 - 1 = 25$ pour $n_1 = 10$ et $n_2 = 8$.

En reprenant une étude de l'échantillon partiellement transformé en phase trigonale et dans lequel les structures 11L- Ta_2O_5 et 25L- Ta_2O_5 avaient été observées [25], j'ai identifié la phase 14L- Ta_2O_5 . Grey et al. [35] mentionnent dans leur article que d'après les résultats de Roth et Stephenson [41] publiés en 1970, le domaine de phases $mL-Ta_2O_5$ serait compris entre 11L- Ta_2O_5 , limite de haute température, et 14L- Ta_2O_5 , limite de basse température. Toutefois, une description du diagramme de phases $mL-Ta_2O_5$ en fonction de la température et de la pression d'oxygène sera probablement beaucoup plus complexe à établir en raison des nouvelles structures 19 et 25L- Ta_2O_5 qui ont été identifiées.

Dans le cas de la structure 14L- Ta_2O_5 , $n_1 = n_2 = 10$ et $m = \frac{3}{2} n_1 - 1 = 14$ (figure 1.9(a, b)). Cette structure a été identifiée à partir d'une image haute résolution d'axe de zone $[001]$ et de la transformée de Fourier (ou FFT¹³) de l'image (figure 1.9(c)). Les réflexions intenses indexées (200) , $(1\ 14\ 0)$ et $(0\ 28\ 0)$ correspondent aussi aux réflexions de la sous-maille de Lehovc, c'est-à-dire $(200)_o$, $(110)_o$ et $(020)_o$ respectivement. Ainsi pour

13. FFT : Fast Fourier Transform

$d_{200} = a_o/2 = 3.10\text{\AA}$, on obtient $d_{0\ 28\ 0} = b_o/2 = 1.83\text{\AA}$ et une valeur de m de 14 tel que $b = 14b_o = 51.24\text{\AA}$.

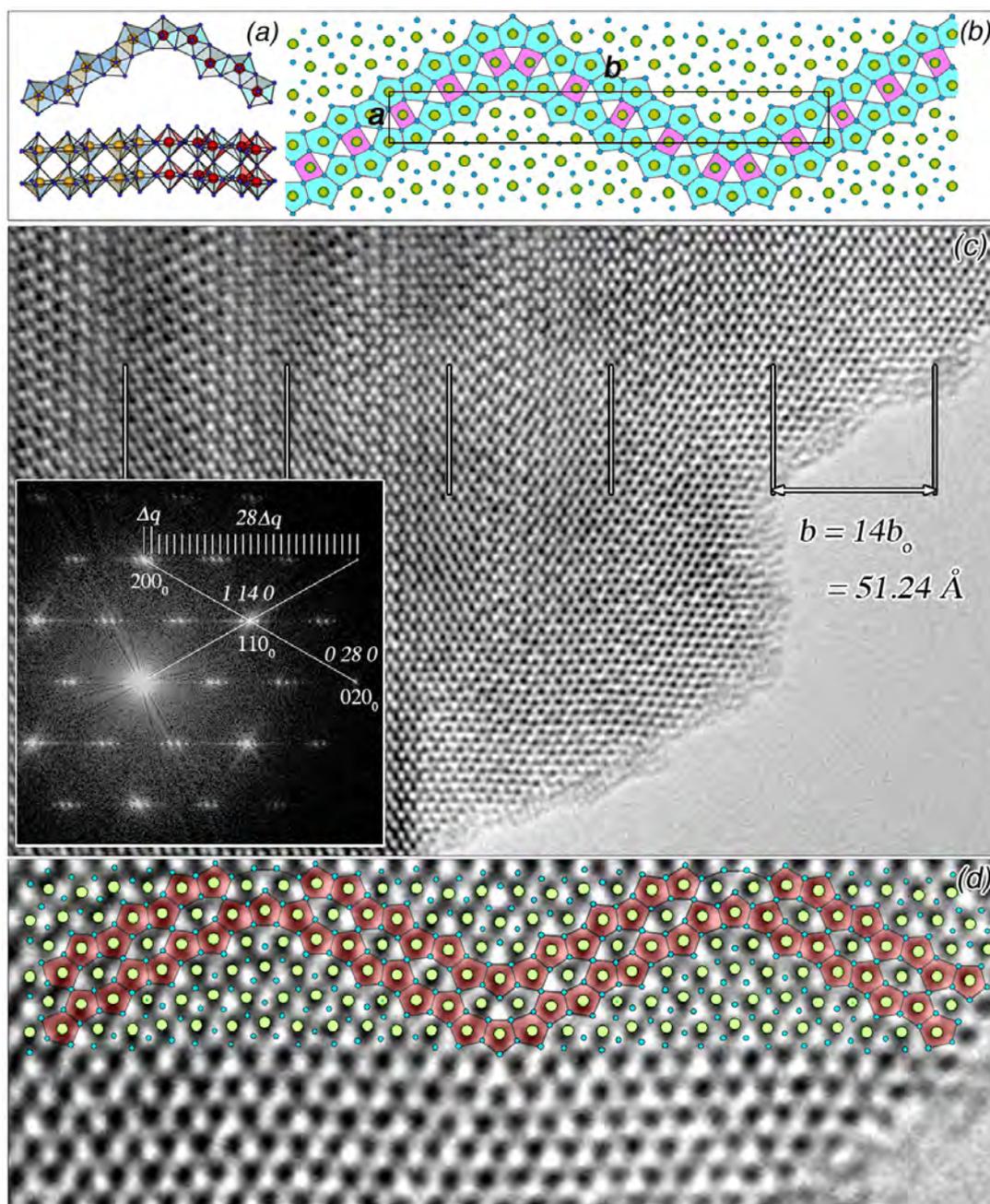


FIGURE 1.9 – (a et b) Structure atomique de la phase monoclinique 14L-Ta₂O₅ déduite des données cristallographiques de 19L-Ta₂O₅ de Grey et al. [35]; (c) image haute résolution de la phase 14L-Ta₂O₅ orientée suivant son axe de zone [001] et, en insert, la FFT correspondante : (d) partie agrandie de l’image haute résolution (c) sur laquelle est superposée la couche à $z = 0$ de la structure atomique 14L-Ta₂O₅.

Selon le modèle de Grey et al. [35], le groupe d’espace monoclinique $P112/m$ (avec $\gamma \approx 90^\circ$) (ou éventuellement orthorhombique $Pmm2$) doit être considéré.

A partir de simulations d’images haute résolution calculées à l’aide du programme ”JEMS” de Stadelmann [71], Audier et al. [25, 34] ont montré que les points de contraste

sombre observés dans les parties minces des structures $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$ orientées suivant un axe de zone [001] correspondent à la projection de colonnes Ta-O pour une condition de sous-focalisation de la lentille objectif du microscope proche de la condition de Scherzer. Ainsi en superposant le modèle structural de $14L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ sur une partie agrandie de l'image haute résolution, il est possible de vérifier que les zigzags des rangées horizontales d'atomes (i.e. selon la direction d'axe \mathbf{b}) sont en très bon accord avec l'observation. Ces zigzags se voient bien en regardant l'image (d) sous un angle d'incidence élevé.

Remarques à propos des structures $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$:

1. Les résultats des études cristallographiques sur leurs structures atomiques montrent que des sites interstitiels de tantale [35] ou des lacunes d'oxygène [38–40, 82] sont considérés pour satisfaire une stœchiométrie Ta_2O_5 . D'après les données cristallographiques de Grey et al. [35], la maille de $19L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ contient 38 sites tantale et 100 sites oxygène, ce qui nécessite d'introduire 2 interstitiels Ta^{5+14} ou 5 lacunes O^{2-} par maille pour obtenir une composition Ta_2O_5 . Une autre solution sera toutefois avancée au chapitre suivant.
2. Les groupes d'espace des structures $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$ considérés comme centrosymétrique ($C112/m$ ou $P112/m$) ne le sont pas car des propriétés piézoélectriques ont été mesurées par différents auteurs sur des couches Ta_2O_5 [24, 44, 46–48, 83, 84]. Nous verrons par la suite que des groupes non-centrosymétriques de type $C112$ et $P112$ (i.e. absence de plan miroir (001)) peuvent être considérés. À remarquer également qu'en 1971, Stephenson et Roth [79] ont supposé l'existence de plans miroirs (001) pour déterminer un premier modèle de structure atomique $11L\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Leur affinement structural a été réalisé sur les coordonnées x, y des atomes pour des valeurs de z fixées à 0 et 1/2. L'hypothèse de structures non-centrosymétriques ne semble avoir été considérée qu'avec la découverte de propriétés piézoélectriques mais, à ma connaissance, n'a pas donné lieu à de nouvelles investigations cristallographiques.

1.6 Conclusion

La phase piézoélectrique de structure trigonale, identifiée par Audier et al. [25] et supposée être de composition Ta_2O_5 correspond en réalité à une phase de type natrotantite $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ avec $x \approx 0.93$. Les éléments Na et K proviennent d'impuretés contenues dans des creusets en alumine utilisés pour des traitements thermiques de cristallisation de couches d'oxyde de tantale.

Un des objectifs étant de reproduire les couches $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ obtenues par le passé et de contrôler leurs fabrications, il semble que la morphologie de croissance de grains ellipsoïdes de cette phase résulte d'une transformation directe de la phase amorphe d'oxyde de tantale. La transformation de la phase cristallisée Ta_2O_5 en phase de type natrotantite est cependant réalisable par réaction avec différents sels alcalins (nitrates ou carbonates) ou d'oxyde Na_2O (voir chapitre 5 pour les travaux de différents auteurs relatifs à des préparations à partir de mélanges de poudres).

14. solution proposée par Grey et al. [35]

Chapitre 2

Réaction de transformation

Résumé : Le mécanisme de la réaction de transformation entre structures atomiques Ta_2O_5 monoclinique et $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ trigonale est analysé sur la base de relations d'orientations cristallographiques et d'interfaces entre phases monoclinique et trigonale. Les caractéristiques particulières du front de croissance de la phase trigonale dans la phase monoclinique sont précisées et une analyse du réarrangement des atomes de tantale lors de cette réaction de transformation permet de conclure que les phases monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ présentent des lacunes Ta^{5+} , contrairement à des analyses cristallographiques considérant des interstitiels Ta^{5+} ou des lacunes O^{2-} pour ajuster une stœchiométrie Ta_2O_5 . La règle d'électronéutralité peut être respectée en supposant que des cations H^+ (ou des cations alcalins) sont insérés au niveau des lacunes Ta^{5+} . La présence de lacunes Ta^{5+} permet d'interpréter la nature de défauts structuraux observés par microscopie électronique à transmission haute résolution. Plusieurs conséquences de ce mécanisme de transformation vis-à-vis de propriétés physiques et structurales de la phase monoclinique Ta_2O_5 sont discutées, en particulier sur une présence de cations H^+ vis-à-vis des propriétés de conduction protonique et photocatalytique de Ta_2O_5 . Un groupe d'espace non-centrosymétrique $R3c$ pour la phase $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ trigonale est déduit d'une analyse et de simulations d'une image haute résolution.

2.1 Introduction

Un mécanisme de transition structurale monoclinique \rightarrow trigonale de Ta_2O_5 a été recherché par Audier et al. [25]. La composition de la phase trigonale étant supposée être identique à celle de la phase monoclinique, un mécanisme de transition structurale sans diffusion pouvait effectivement être recherché sur la base de relations d'orientations cristallographiques et d'interface entre ces structures. Le but était d'obtenir un premier modèle d'organisation atomique de la structure trigonale, qui aurait pu être utilisé pour des affinements structuraux de type Rietveld [59] de diagrammes $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X. Toutefois, compte tenu des groupes d'espaces de ces deux structures, la solution obtenue n'était guère satisfaisante car elle nécessitait de considérer de faibles taux d'occupation sur certains sites de Wyckoff ainsi que de courtes distances entre atomes, plutôt caractéristiques d'un moindre degré d'oxydation du tantale que Ta^{5+} [25]. Cette approche est néanmoins intéressante car, connaissant la composition et la structure atomique de la phase trigonale, il devenait possible de confronter les deux hypothèses d'interstitiels Ta^{5+} ou de lacunes O^{2-} dans les structures $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$, sachant que le nombre d'atomes

de tantale dans la transformation de Ta_2O_5 en $(\text{Na,K})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ doit être conservé.

Les relations d'orientation cristallographiques puis l'identification d'un rapport rationnel de franges de réseau au niveau du front de croissance entre phases monoclinique et trigonale sont présentées dans les sections 2.2 et 2.3. Connaissant les structures atomiques des deux phases, un mécanisme de transformation est alors envisagé (section 2.4) ; mais à partir duquel il apparaît nécessaire d'introduire une petite concentration en lacunes Ta^{5+} dans la structure monoclinique de Ta_2O_5 pour respecter une invariance du nombre d'atomes Ta. Compte tenu d'une propriété de conduction protonique de Ta_2O_5 , la présence de protons H^+ fournit une solution idéale pour combler le déficit de la balance de charges électriques dû à ces lacunes Ta^{5+} . Une présence de protons sous forme de groupements hydroxyles OH permet par ailleurs d'expliquer la particularité de défauts structuraux observés par MET dans la phase monoclinique. Différentes conséquences de cette analyse du mécanisme de transformation vis-à-vis de propriétés physiques et structurales (section 2.5) ainsi que plusieurs remarques sur les microstructures et les groupes d'espaces sont présentés dans les dernières sections 2.6 et 2.7.

Les résultats de cette étude m'ont par ailleurs conduit à réaliser des expériences permettant d'augmenter la concentration en défauts structuraux qui, a priori, pourraient contribuer à une amélioration des propriétés de conductivité protonique et photocatalytiques de l'oxyde de tantale. Les résultats de ces expériences seront présentés au chapitre 4.

2.2 Relations d'orientation et d'interface

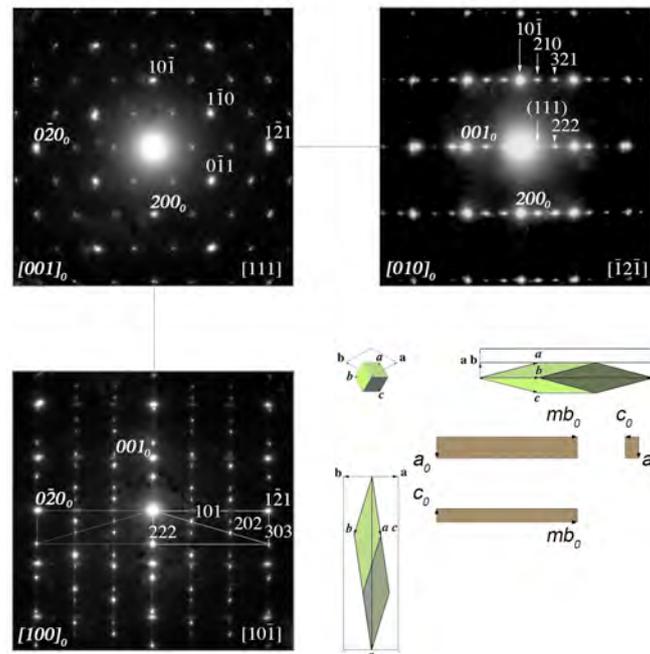


FIGURE 2.1 – Diagrammes de diffraction des électrons correspondants à des interfaces monoclinique/trigonal. Les indexations et axes de zone de la sous-maille de Lehovc [81] sont indiquées dans la partie en bas et à gauche de chaque diagramme et celles de la phase trigonale dans la partie à droite. Les orientations des mailles rhomboédrique et monoclinique correspondantes à chaque diagramme sont indiquées (d'après la réf. [25]).

Les relations d'orientation cristallographiques entre phases Ta_2O_5 monoclinique et $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ trigonale ont été déterminées à partir d'études en diffraction électronique [25] (figure 2.1). Ces relations sont uniques et correspondent à :

$$[100]_m \parallel [10\bar{1}]_{rh} \text{ (ou } \parallel [110]_{hex} \text{ ou } \parallel [11\bar{2}0]_{hex})$$

$$[010]_m \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{rh} \text{ (ou } \parallel [\bar{1}10]_{hex} \text{ ou } \parallel [\bar{1}100]_{hex})$$

$$[001]_m \parallel [111]_{rh} \text{ (ou } \parallel [001]_{hex} \text{ ou } \parallel [0001]_{hex})$$

où les différents indices m (ou o pour la sous-maille de Lehovc), rh ou hex correspondent respectivement aux mailles monoclinique de Ta_2O_5 et rhomboédrique ou hexagonale de la phase trigonale (voir annexe B pour les relations entre mailles rhomboédrique et hexagonale). Les diagrammes de diffraction de la figure 2.1 correspondent à des aires sélectionnées sur des interfaces entre ces phases. Ils sont reliés entre eux par des rotations de 90° autour des axes \mathbf{a} et \mathbf{b} de la phase monoclinique. L'indexation dans le système de maille rhomboédrique est telle que $l = 2n$ pour les réflexions (hhl) et $h = 2n$ pour (hhh) .

Les réflexions hhh avec h impair observées sur la diffraction d'axe de zone $[\bar{1}2\bar{1}]_{rh}$ résultent d'effets de diffractions multiples. Compte tenu de ces conditions de réflexions, le groupe d'espace de la structure trigonale peut être soit $R3c$ ou $R\bar{3}c$ [69]. Par référence aux valeurs des paramètres de la sous-maille de Lehovc, ceux de la structure trigonale ont été déterminés comme correspondant à $a_{rh} \simeq 12.7 \text{ \AA}$ et $\alpha \simeq 28.2^\circ$. Des mesures en diffraction des rayons X sur goniomètre $\theta/2\theta$ ont ensuite permis d'affiner ces mesures. Les paramètres de maille précis sont $a_{rh} = 12.713(7) \text{ \AA}$ et $\alpha = 28.201^\circ$ [25].

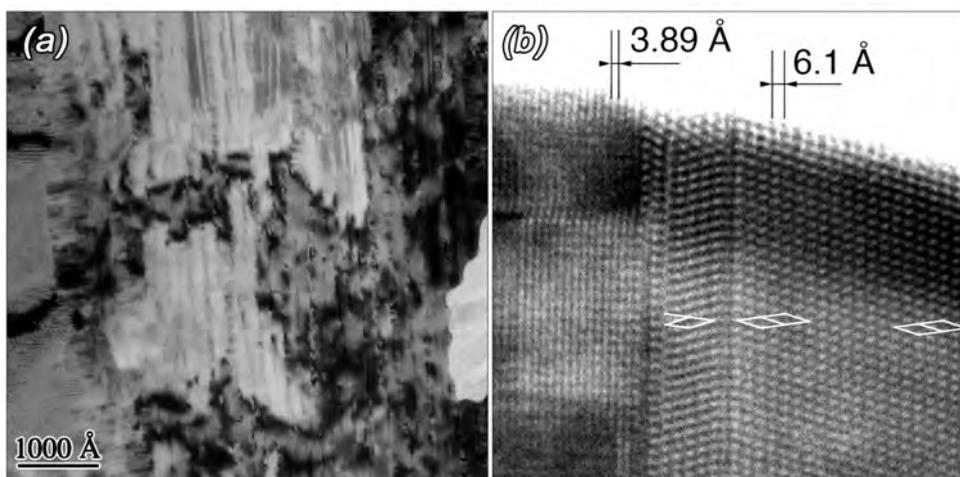


FIGURE 2.2 – (a) image champ clair de lamelles de phase trigonale en inter-croissance dans la phase monoclinique et (b) image haute résolution (d'après la réf. [25]).

Des observations en microscopie haute résolution de franges de réseau ont montré que des interfaces planes, définies par des accolements de plans $(001)_m \parallel (111)_{rh}$, existent entre ces phases (figure 2.2) [25]. L'image champ clair de la figure 2.2 (a) montre des inter-croissances de lamelles de phases trigonale et monoclinique et l'image haute résolution (b) montre une interface plane $(111)_{rh} \parallel (001)_m$ entre les deux phases. L'existence d'un maillage (111) si le groupe d'espace est centrosymétrique $R\bar{3}c$ ou de fautes d'empilements

(111)¹ dans le cas non-centrosymétrique $R3c$, résulte des deux possibilités d'orienter en rotation l'axe ternaire de la phase trigonale parallèle au pseudo axe de rotation d'ordre 6 de la phase monoclinique. Le diagramme de diffraction correspondant à ce type d'image haute résolution est celui d'axes de zone $[10\bar{1}]_{rh} \parallel [100]_o$ de la figure 2.1 où les deux orientations symétriques par rapport à la trace de plans $\{111\}_{rh}$ de la maille rhomboédrique sont identifiables.

Les deux réseaux de structures monoclinique et trigonale sont incommensurables le long de leurs plans d'accolement $(111)_{rh} \parallel (001)_m$ et le long de leurs axes $[111]_{rh} \parallel [001]_m$ (i.e. $c_{hex}/c_o \approx 9.4087$). D'après les paramètres de maille de la phase trigonale et de la sous maille de Lehovc, le rapport d'expansion est de 1.045 ($= (2 \times \frac{1}{6}c_{hex})/3 \times c_o$) le long de l'axe ternaire. Le rapport volumique d'expansion peut être estimé par rapport aux volumes de ces mailles :

$$\frac{a_{hex}^2}{a_o b_o \sqrt{3}} \times \frac{c_{hex}}{9c_o} = \frac{3V_{hex}}{2V_o} = \frac{9V_{rh}}{2V_o} = \frac{9}{2} a_{rh}^3 \frac{(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)^{1/2}}{a_o b_o c_o} = 1.0207$$

et la contraction moyenne dans le plan normal à l'axe ternaire est de

$$\frac{a_{hex}^2}{a_o b_o \sqrt{3}} = 0.978$$

A noter que l'augmentation de volume résultant de la réaction $(Na_x K_{1-x})_2O + 2Ta_2O_5 \rightarrow (Na_x K_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ est très faible.

2.3 Front de croissance

Il a été montré que des lamelles de structure trigonale dans la phase monoclinique sont caractéristiques d'un rapport rationnel de 2 périodes de franges $\{222\}_{rh}$ pour 3 périodes de franges $\{001\}_o$ au niveau de leur front de croissance [25]. L'image haute résolution (a) de la figure 2.3 est recopiée de la réf. [25]. Elle montre une fine lamelle de phase trigonale d'épaisseur de $2d_{222rh}$ dans la phase monoclinique vue suivant des axes de zone $[010]_o \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{rh}$. Le front de croissance de cette lamelle d'épaisseur de $2d_{222rh}$ provient de la transformation d'une épaisseur de phase monoclinique correspondant à $3d_{001o}$. Si les points noirs observés sur cette image correspondent aux colonnes 010 d'atomes de tantale au centres de polyèdres TaO_7 et TaO_6 de la structure monoclinique, on peut alors conclure que deux couches adjacentes de polyèdres de phase monoclinique se réarrangent pour former une couche de bipyramides TaO_7 entre deux couches d'octaèdres TaO_6 dans la phase trigonale. Dans ce cas, les couches de polyèdres aux interfaces indiquées par des flèches sont communes aux deux phases.

J'ai également observé par MET ce rapport de périodes. L'image (b) de la figure 2.3 montre un fragment de phase trigonale comportant un petit domaine de phase monoclinique en bordure d'objet. Les axes de zone sont $[100]_o \parallel [10\bar{1}]_{rh}$. La structure trigonale présente un défaut plan (111) qui ne peut correspondre qu'à deux couches symétriques de bipyramides TaO_7 reliées entre elles par un de leurs sommets. Entre les deux phases, le rapport des périodes est $2/3$ avec $4 \times d_{222rh}$ pour $6 \times d_{001o}$. Le réarrangement de deux

1. la possibilité d'une paroi d'inversion d'axe polaire [111] associée à un défaut de maillage peut être exclue compte tenu de la force de répulsion à considérer par une inversion des moments dipolaires selon la normale à un plan (111).

couches adjacentes de polyèdres de phase monoclinique en une couche de bipyramides TaO_7 plus deux couches d'octaèdres TaO_6 est périodique. Il est toutefois dissymétrique, probablement en raison de la non-centrosymétrie des deux structures. Une couche sur trois de polyèdres de la structure monoclinique, marquée par une flèche, se prolonge directement dans la structure trigonale et semble rester inchangée.

Comme l'orientation cristallographique du fragment observé est exactement $[10\bar{1}]_{rh}$ d'après la FFT de l'image en insert, on peut noter que les contrastes de franges de réseau ne sont pas centrosymétriques, i.e. ils ne sont pas superposables à eux-mêmes par une opération de symétrie $\bar{1}$, en accord avec un groupe d'espace non-centrosymétrique pour un composé piézoélectrique. La structure de la phase trigonale est donc différente de celle de la natrotantite $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de groupe $R\bar{3}c$. Toutefois, la structure du composé observé est très probablement très proche de celle de la natrotantite d'après les résultats de Maso et al. [65] d'affinements Rietveld de diagramme de poudre de diffraction des rayons X sur un composé ferroélectrique isomorphe $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ qui présente des transitions de groupe d'espace en fonction de la température, de $R3$ à 10K à $R3c$ à 298K et $R\bar{3}c$ à 573K (voir le paragraphe 2.7.1 dans la partie discussion de ce chapitre).

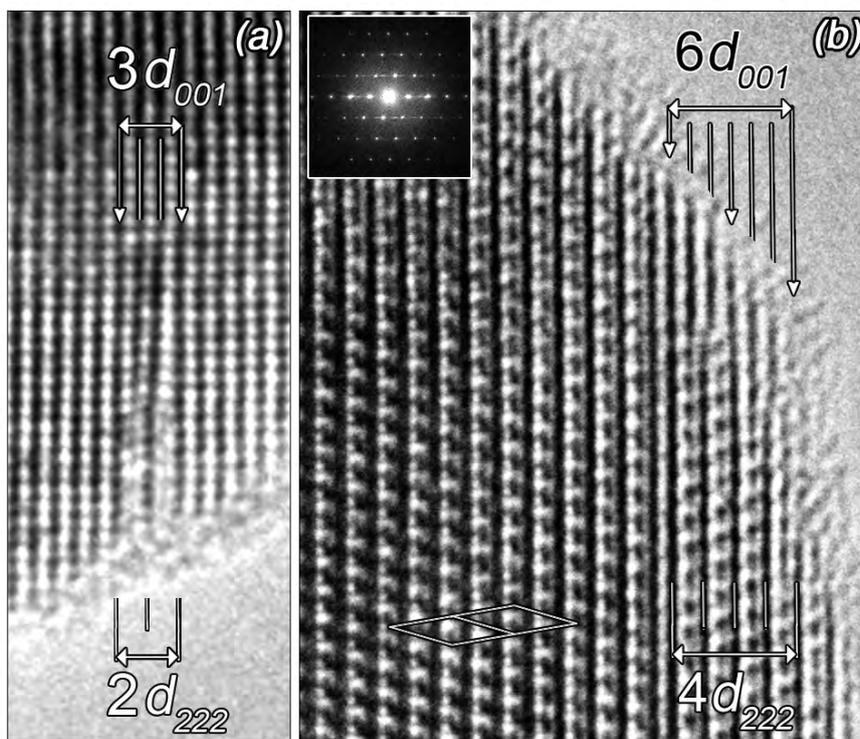


FIGURE 2.3 – Fronts de croissance de la phase trigonale dans la phase monoclinique, présentant un rapport rationnel de périodes $d_{222rh}/d_{001o} = 2/3$ (suivant des axes de zone $[010]_o \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{rh}$ pour (a) et $[100]_o \parallel [10\bar{1}]_{rh}$ pour (b))

2.4 Mécanisme de la transformation

Dans la réaction de transformation $\text{Na}_2\text{O} + 2 \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (ou Na^+ peut être substitué en partie par K^+), un bilan sur la conservation des cations Ta^{5+} peut être effectué. Sur la base des précédentes informations sur les structures atomiques et les

caractéristiques du front de croissance, on peut examiner comment les atomes de Ta se réarrangent lors de cette réaction et les diverses conséquences que cela entraîne.

Examinons tout d'abord la transformation des couches de polyèdres communes aux deux structures, c'est-à-dire celles qui se prolongent directement d'une structure à l'autre. La transformation est associée à un important rapport d'expansion suivant l'axe ternaire, de $1.045 = (2 \times \frac{1}{6}c_{hex})/3 \times c_o$ [25] et conjointement à cette expansion, il y a une contraction dans un plan orthogonal de $C = a_{hex}^2/a_o b_o \sqrt{3} \approx a_h/b_o \sqrt{3} \approx 0.978$ en admettant que $a_h \approx a_o$. Compte tenu de cette contraction, la figure 2.4(a) montre une comparaison entre la couche (001) d'atomes Ta aux centres des polyèdres TaO_7 et TaO_6 de la structure 14L- Ta_2O_5 et la couche (111) de polyèdres TaO_7 de la phase trigonale. Les deux couches sont très semblables et peuvent être considérées comme ayant des dimensions communes suivant les directions d'axes **a** et **b**, i.e. $a_h = a_o$ et $C \times b = m \times a_h \sqrt{3}^2$. On peut donc estimer que le nombre de sites Ta reste invariant dans ces couches lors de la transformation. Toutefois, les taux d'occupation de ces sites peuvent changer.

La contrainte associée aux déformations d'expansion et de contraction peut être relaxée par des variations de forme et d'orientation des polyèdres TaO_7 et TaO_6 en fonction de la distance à une interface monoclinique-trigonale.

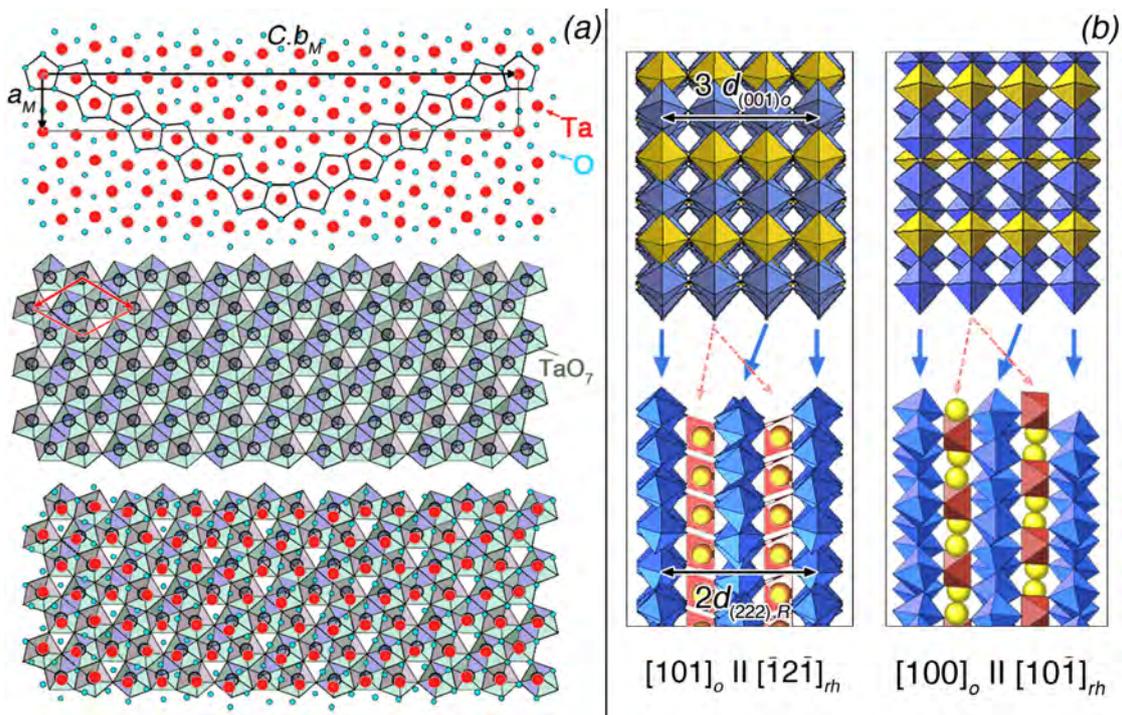


FIGURE 2.4 – (a) Comparaison entre les couches (001) d'atomes Ta de la structure 14L- Ta_2O_5 (en haut) et (111) de la structure trigonale $Na_2Ta_4O_{11}$ (au milieu); le dessin du bas correspond à la superposition de la couche contractée de 14L- Ta_2O_5 sur la couche de polyèdres TaO_7 de la phase trigonale. (b) Schéma de la réaction de transformation suivant des axes de zone $[010]_o \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{rh}$ (à gauche) et $[100]_o \parallel [10\bar{1}]_{rh}$ (à droite) où 3 couches de phase monoclinique contenant 3 sites Ta par maille 2D se transforment en 1 couche de TaO_7 à 3 sites par maille 2D plus 2 couches TaO_6 à 1 site Ta par maille 2D, ce qui correspond à la disparition d'un site Ta sur 9.

2. relation pouvant être valable pour différentes valeurs de m en admettant que la valeur du rapport de contraction C dépende du type structure $mL-Ta_2O_5$

En considérant la maille bidimensionnelle hexagonale (en rouge sur la figure 2.4(a)), il y a 3 sites Ta par maille au niveau d'une couche de polyèdres TaO_7 et 1 site Ta par maille au niveau d'une couche d'octaèdres TaO_6 dans la phase trigonale (voir figure 1.6), tandis qu'il y a 3 sites Ta par maille pseudo-hexagonale pour chaque couche de polyèdres TaO_7 et TaO_6 dans la phase monoclinique. Une proportion de 1 site Ta sur 9 disparaît donc lors de la réaction de transformation monoclinique \rightarrow trigonale (figure 2.4(b)).

Si les taux d'occupation des sites Ta sont tous égaux à 1 dans la phase monoclinique, l'atome Ta du site qui disparaît doit passer en interstitiel dans la phase trigonale, donnant lieu à une concentration en Ta interstitiels très élevée de 0.125 ($=1/8$). Cette hypothèse peut être exclue car une telle concentration en Ta interstitiels aurait dû être détectée dans les études cristallographiques de la structure atomique $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ [53, 54] et aussi en imagerie MET haute résolution.

L'autre solution est de considérer des lacunes Ta^{5+} dans les structures monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$, contrairement à des études cristallographiques où des interstitiels Ta^{5+} sont introduits pour ajuster une composition Ta_2O_5 (e.g. réf. [35]). L'hypothèse de lacunes O^{2-} au lieu d'interstitiels Ta^{5+} [38–40, 82] revient à supposer comme précédemment des taux d'occupation de 1 sur tous les sites Ta d'une structure monoclinique $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$.

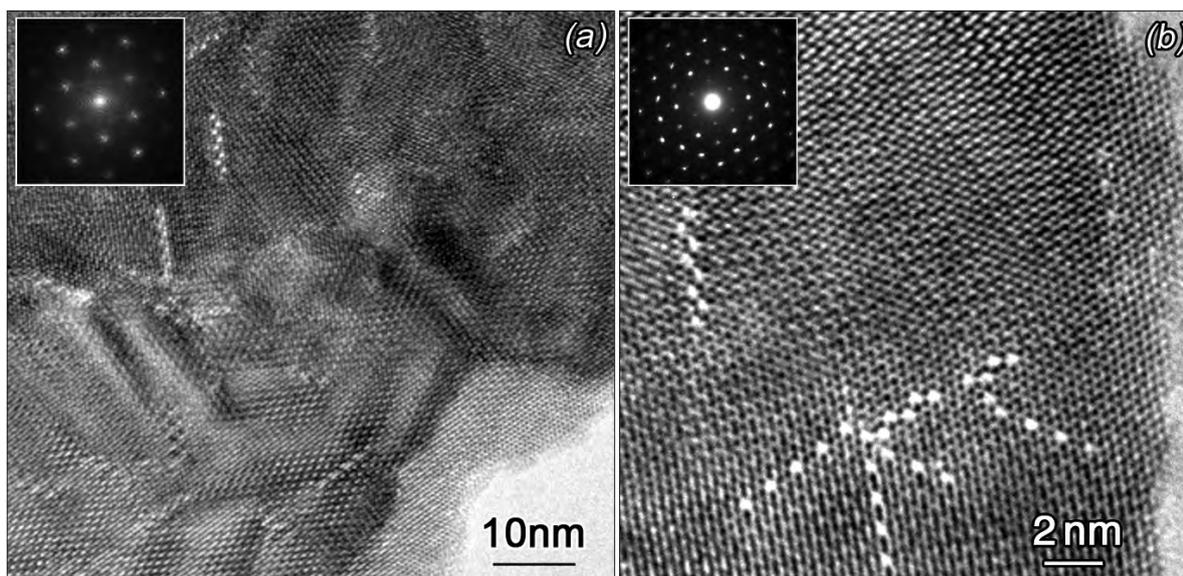


FIGURE 2.5 – Images MET haute résolution montrant en (a) la structure en domaines en rotations d'ordre 6 autour d'un axe de zone [001] et la FFT de l'image et en (b) les défauts structuraux et le diagramme de diffraction électronique correspondant d'une couche de Ta_2O_5 préparée par ESD. Les défauts sont des colonnes 001 de lacunes Ta^{5+} situées à des joints de domaines.

La possibilité d'une présence de lacunes Ta^{5+} dans les structures monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ peut être envisagée d'après des défauts structuraux observés dans des films minces de Ta_2O_5 préparé par ESD [25, 32, 33]. Ces défauts se trouvent à des joints entre des domaines de structure monoclinique en rotations d'ordre 6 autour d'un axe de zone [001] (figure 2.5)³ et correspondent à des colonnes 001 manquantes d'atomes Ta-O (ou d'atomes

3. Ces domaines présentent aussi de légères désorientations par rapport à l'axe de zone [001].

La pseudo symétrie d'ordre 6 peut s'interpréter comme due à une transition de phase lors du re-

Ta seulement) d'après des résultats de simulation d'images haute résolution qui seront montrés au chapitre 4.

Des lacunes O^{2-} pourraient être associées à ces lacunes Ta^{5+} pour obtenir une composition Ta_2O_5 et par conséquent une égalité de charges électriques positives et négatives. Toutefois, la concentration en lacunes O^{2-} par unité de maille à considérer serait très élevée, plus de 11%, ce qui serait en désaccord avec toutes les études cristallographiques [38–41, 76–79].

Une solution est alors d'envisager une composition des phases monocliniques $mL-Ta_2O_5$ légèrement différentes de Ta_2O_5 où la neutralité électrique provient de la présence d'autres cations H^+ ou Li^+ , Na^+ , K^+ , ... La présence de H^+ requière une réaction d'hydrolyse dans le cas des dépôts par MOCVD et ESD. Sachant que les précurseurs tétraéthoxyde diméthylaminoéthoxyde de tantale (V) (pour la MOCVD) et tétraéthoxyde pentanedionate de tantale (V) (pour l'ESD) sont très sensibles à l'humidité, l'hydrolyse de quelques groupes alcoxyde $-OC_2H_5$ en groupe $-OH$ est inévitable. Cette réaction d'hydrolyse peut même être très importante dans le procédé ESD car la pulvérisation de la solution de précurseur traverse l'air ambiant sur quelques centimètres entre la buse d'éjection et le substrat [85]. En MOCVD, les solutions de précurseur sont préparées en boîte à gants où le degré hygrométrique est contrôlé, sans être nul toutefois. Une interprétation des colonnes de lacunes $Ta(-O)$ observées sur la figure 2.5 peut être alors que la couche contient d'une part des lacunes Ta^{5+} distribuées au hasard dans la structure mais qu'au-delà d'une concentration critique, des lacunes Ta^{5+} se rassemblent au niveaux de joints de domaines en formant une organisation structurale particulière de défauts, ces lacunes étant probablement occupées par des cations H^+ pour respecter une électroneutralité.

Des groupes $-OH$ ont été détectés par spectroscopie FTIR⁴ dans des couches d'oxyde de tantale amorphe préparées par "ion plating" en utilisant une cible de Ta_2O_5 [86, 87]. Cela implique que la cible de Ta_2O_5 contenait des cations H^+ . De même, comme les protons H^+ peuvent être remplacés par des cations Li^+ ou K^+ , cela semble justifier que les mono-cristaux de phase $19L-Ta_2O_5$ fabriqués par Grey et al. puissent être stabilisés par une petite proportion de lithium (0.14 % en masse ou environ 1.4% atomique) [35] et que la couche de phase monoclinique analysée par XPS contienne un peu de potassium (de l'ordre de 0.25% en atomes), même si l'on n'a pas identifié la provenance de ce potassium et sa localisation (voir figure 1.3).

2.5 Discussion : conséquences du mécanisme proposé

2.5.1 Propriétés physiques : conduction H^+ et photocatalyse

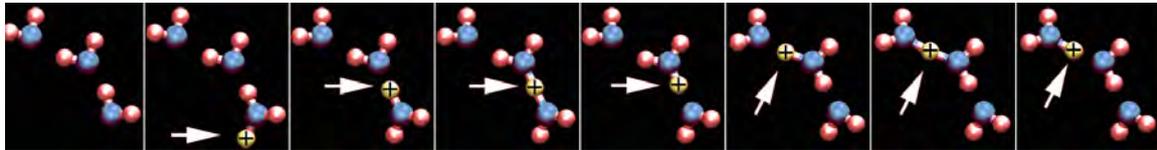
Une présence de groupes hydroxyles dans les couches d'oxyde de tantale amorphe ou de structure monoclinique permet d'expliquer leur propriété de conduction des protons H^+ [86–89] pour laquelle les groupes hydroxyles jouent le rôle de sites supports assurant une

froidissement entre une structure hexagonale ou trigonale à haute température et la phase monoclinique $mL-Ta_2O_5$ à basse température. On peut estimer que la microstructure de domaines monocliniques définie par des rotations $2\pi/6$ autour d'un axe de zone [001] commun s'est formée de façon à correspondre à un état de contrainte-déformation d'énergie minimale. La contrainte induite par cette éventuelle transition de phase se justifie par un rapport des paramètres de maille b_0/a_0 de la sous maille de Lehovc légèrement différent de $tg30^\circ$ ($b_0/a_0 = b/m.a_0 = 3.66/6.20 = tg30.554^\circ$).

4. FTIR spectroscopie : Fourier Transform InfraRed spectroscopie.

diffusion des charges + entre des atomes d'hydrogène [90]. Le mécanisme de cette diffusion est semblable au mécanisme de diffusion des charges dans l'eau ou dans la glace proposé par de Grotthuss en 1806 [91]⁵ et qui a lieu via la formation d'espèces intermédiaires H_3O^+ et H_5O_2^+ (voir l'encadré 2.5.1).

2.5.1 Diffusion des protons dans l'eau sous forme H_3O^+



Séquences de diffusion d'une charge + entre 3 molécules d'eau selon le mécanisme proposé par de Grotthuss : le proton est alternativement lié à une puis deux molécules H_2O (oxygène en bleu et hydrogène en rouge) [91].

Notons toutefois que les groupements hydroxyles -OH ne sont pas stables à haute température. Colomban [92] indique dans son article de revue intitulé "Proton and protonic species : The hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials ?", une température maximale de 600°C. Dans ce cas, une autre configuration plus stable en température est que le proton H^+ se fixe sur un oxygène liés à deux Ta pour former un ligand pontant Ta-OH-Ta (ou bridging hydroxyl group en anglais). La figure 2.6 montre un modèle de diffusion où les charges + peuvent migrer entre des atomes d'hydrogène des ligands pontants Ta-OH-Ta dans les défauts structuraux. Chaque atome d'hydrogène est relié à deux oxygènes par une liaison ionique (tirets en traits gras) et une liaison hydrogène (tirets en traits fins). La migration d'une charge + est associée dans ce cas à un transfert de l'état de liaison, entre liaisons ionique et hydrogène.

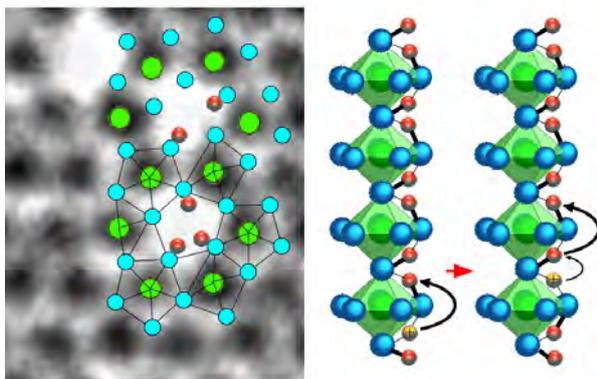


FIGURE 2.6 – Modèle de diffusion des charges + dans les défauts structuraux. Les défauts sont des colonnes [001] de lacunes Ta^{5+} (et peut être O^{2-}) où des hydrogènes (en rouge) sont liés à des oxygènes (en bleu) pontés à 2 tantales (en vert), au niveau des plans de base et des sommets des bipyramides TaO_7 . Chaque hydrogène présente une liaison ionique avec un oxygène (tirets en traits gras) et une liaison hydrogène avec un autre oxygène (tirets en traits fins). Sous l'application d'un champ électrique selon [001], et d'une source en H^+ , lorsqu'un proton H^+ est introduit à une extrémité du canal, un autre en est exclu à l'autre extrémité.

5. voir aussi <https://people.ifm.liu.se/thoed/water/water-7.pdf> et wikipedia (en anglais) pour une animation de la diffusion H_3O^+ dans l'eau.

Cette propriété de conduction protonique des couches d'oxyde de tantale a des applications, en particulier pour des piles à combustible [93, 94], des capteurs, des systèmes électrochromiques de fenêtres permettant de contrôler la transmission de la lumière et/ou de la chaleur [88, 95].

Des groupes hydroxyles ont probablement un rôle dans la production photocatalytique d'hydrogène par décomposition de l'eau [49–52] car il semble plus logique d'imaginer la réduction d'un proton lié à un groupe $-OH$ que libre, i.e. $-Ta-OH_2^+ + e^- \rightarrow -Ta-OH + \frac{1}{2}H_2$

2.5.2 Propriétés structurales : Relation entre textures

Un rapport rationnel entre les nombres de périodes d_{222rh} et d_{001o} au niveau des fronts de croissance de phase trigonale dans la phase monoclinique et les relations d'orientation cristallographiques indiquent qu'un grain de phase monoclinique peut être entièrement transformé en un grain de phase trigonale de même taille et de même forme. Son orientation cristallographique doit être fonction de celle du grain initial de phase monoclinique. Une autre possibilité est que la cristallisation de l'amorphe en phase trigonale s'arrête lorsque la source en sodium et potassium est épuisée et qu'elle se termine par la cristallisation de la phase monoclinique. Dans ce cas les relations d'orientations cristallographiques peuvent être également respectées car le prolongement de 2 couches sur 3 de bipyramides TaO_7 entre les deux structures est, a priori, énergétiquement plus favorable que la germination et la croissance d'un nouveau grain. L'état microstructural d'une couche de phase trigonale doit donc être étroitement corrélé à l'état microstructural de la couche de phase monoclinique. Cela peut se vérifier en recherchant des relations entre textures sur une couche de phase monoclinique partiellement transformée en phase trigonale, c'est-à-dire qu'une couche monoclinique texturée doit donner lieu à la formation d'une couche également texturée de phase trigonale avec des relations entre textures correspondant aux relations d'orientation cristallographiques entre ces phases.

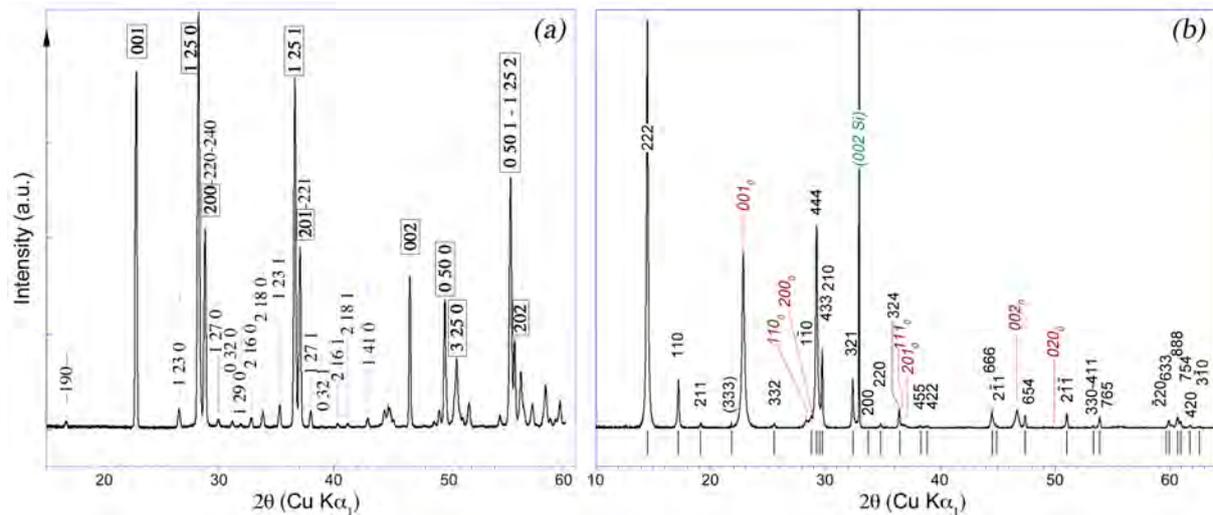


FIGURE 2.7 – Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X (a) de la structure monoclinique 25L- Ta_2O_5 obtenue sur une céramique frittée (les réflexions encadrées correspondent à celles de la sous-maille de Lehocve.) (d'après la réf. [34]) et (b) d'une couche mince de phase monoclinique partiellement transformée en phase trigonale (Les réflexions indexées en rouge correspondent à celles de la sous-maille de Lehocve.) (d'après la réf. [25]).

Pour vérifier cette hypothèse, On peut tout d'abord comparer des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur goniomètre $\theta/2\theta$, présentés dans les articles de Audier et al. [25,34]. Ces diagrammes sont reproduits sur la figure 2.7. Le diagramme (a) est relatif à de la phase monoclinique $25L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ obtenue par recuit d'une poudre frittée ; les réflexions de forte intensité dont les indices sont encadrés, (001), (1 25 0), (200), (1 25 1), (201), (002), (0 50 0), (3 25 0), (0 50 1), (1 25 2), (202) correspondent à celles de la sous-maille de Lehovc, i.e. (001), (110), (200), (111), (201), (002), (020), (310), (021), (112), (202), respectivement et sont communes à toutes les structures monocliniques $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Une simulation de ce diagramme à partir d'un modèle de structure atomique de $25L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ a permis de vérifier qu'il correspond à un diagramme de poudre isotrope en orientations des grains. Le diagramme (b) est celui d'un ancien échantillon de couche mince préparée en 2002 qui a été étudié par microscopie optique en polarisations croisées en 2011 (figure 1.1 du chapitre 1) [24].

Les réflexions de la sous-maille de Lehovc de la couche (notées en rouge) sont bien présentes mais que leur hiérarchie d'intensité est différente de celles des réflexions du diagramme de la poudre frittée. Un signe que la couche de phase monoclinique peut être texturée. De même, la phase trigonale présente une réflexion (222) de très forte intensité par rapport aux intensités des autres réflexions. Or en examinant les affinements Rietveld de diagrammes diffraction des rayons X sur poudres publiés par différents auteurs sur des phases de type $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ avec différentes substitutions atomiques [49–51,62,67], les deux premières réflexions (222) et (110), par exemple, sont toujours d'intensités très voisines ; un signe également que la couche de phase trigonale peut être texturée.

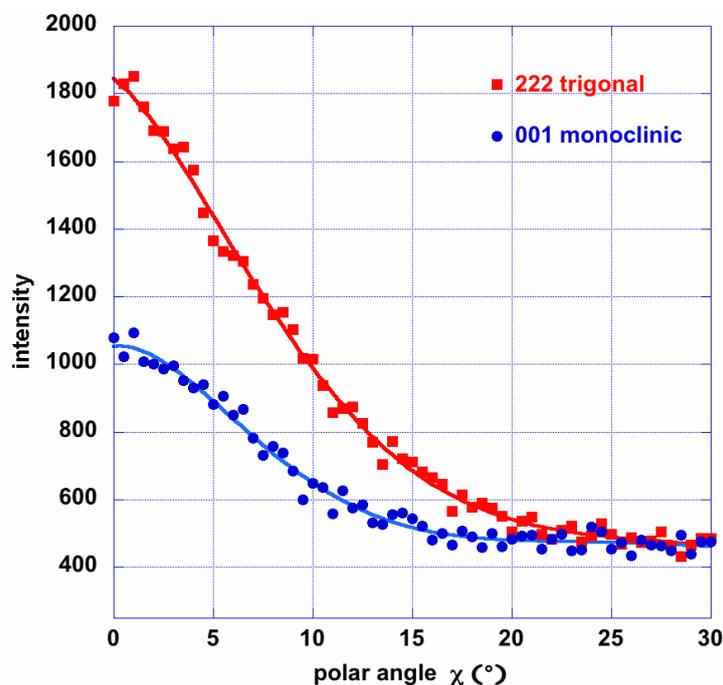


FIGURE 2.8 – Corrélation entre les textures de fibre des grains de phase trigonale et monoclinique dans une même couche mince : variations d'intensité observées en scans $I(\chi)$ sur les réflexions 222 et 001 des phases trigonale et monoclinique, respectivement. (Les intensités mesurées de $\chi = 30^\circ$ jusqu'à 70° restaient constantes.)

J'ai donc procédé à des analyses de diffraction des rayons X sur un goniomètre de texture.

Le principe de ces analyses est rappelé dans l'encadré 2.5.2. Des analyses ont été faites sur la couche biphasée de l'ancien échantillon en mesurant la variation d'intensité de la réflexion (222) de la phase trigonale puis celle de la réflexion (001) de la phase monoclinique en fonction d'une variation de l'angle polaire χ entre 0 et 90° et de l'angle de longitude φ à $\chi = 7^\circ$. Pour chaque réflexion, l'intensité mesurée restait constante en fonction de φ . Par contre, l'intensité décroît pour des valeurs de χ variant de 0 à 25° (figure 2.8). L'interprétation de ces variations d'intensité en fonction de χ et φ est qu'il y a une texture de type fibre dans chaque cas avec des axes de fibre correspondant à l'axe ternaire [111] de la phase trigonale et à l'axe [001] de la phase monoclinique, i.e. en accord avec la précédente relation d'orientation cristallographique : $[001]_m \parallel [111]_{rh}$. Comme les deux courbes de la figure sont presque homothétiques par soustraction du bruit de fond, on peut également conclure qu'il y a une forte corrélation entre les deux textures.

La texture de la couche de phase trigonale est donc imposée par celle d'une couche initiale de phase monoclinique dont elle est issue. A l'inverse la texture de phase monoclinique, si elle est formée après la phase trigonale, peut être imposée par celle de la phase trigonale. Dans le premier cas, une corrélation entre les tailles des grains des deux phases doit aussi exister puisqu'un grain de phase monoclinique doit se transformer en un grain de phase trigonale de même taille et de même forme. Par contre, il n'y a pas de corrélation sur les tailles et formes des grains dans le deuxième cas car les croissances successives des phases trigonale et monoclinique résultent d'une cristallisation de phase amorphe.

2.5.2 Principe de la diffraction des rayons X sur goniomètre de texture

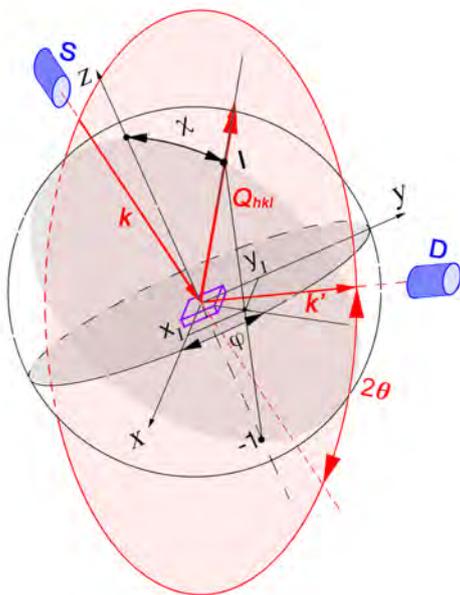


Schéma sur le principe des mesures de diffraction des rayons X sur un goniomètre de texture. L'échantillon est placé à l'origine du repère xyz.

L'analyse de base par diffraction des rayons X sur un goniomètre de texture (ou diffractomètre "3 cercles" en θ , φ et χ) consiste à déterminer

dans un demi-espace toutes les directions d'un vecteur de diffraction donné Q_{hkl} ($= k - k'$), i.e. correspondant à un angle 2θ fixé entre un faisceau de rayons X incident (source S) et un faisceau diffracté entrant dans un détecteur (D). Les différentes directions de ce vecteur de diffraction sont scannées en coordonnées polaires en fonction d'un angle φ de longitude dans le plan xy et d'un angle polaire χ par rapport à z . La représentation des résultats peut être faite sur une projection stéréographique. Dans le plan xy les coordonnées de la projection du point I correspondant à l'intersection entre une sphère de rayon unité centrée à l'origine et la direction d'un vecteur de diffraction Q_{hkl} issu du centre de la sphère sont $x_I = \text{tg}(\chi/2) \cdot \cos\varphi$ et $y_I = \text{tg}(\chi/2) \cdot \sin\varphi$. Géométriquement, la projection de ce point se construit comme l'intersection du plan xy par la droite passant par les points I et le point à $z = -1$. L'objet à analyser est positionné au centre d'une platine de rotation en φ ainsi qu'au centre commun des cercles de rotations en χ et θ . Il faut vérifier au préalable que l'angle de précession au cours d'une rotation en φ est proche de zéro, par exemple à partir de la réflexion d'un faisceau laser sur la surface de l'échantillon (si celle-ci est réfléchissante).

2.6 Microstructures

Une information permettant d'estimer qu'un grain de phase monoclinique peut se transformer en un seul grain de phase trigonale de même taille et de même forme a été obtenue en ré-étudiant par MET d'anciens échantillons préparés par ESD et traités thermiquement plusieurs fois dans des creusets en alumine. L'idée était qu'une transformation partielle de grains de phase monoclinique en phase trigonale pouvait éventuellement être observée. L'image champ clair de la figure 2.9 correspond à trois grains de phase monoclinique présentant de nombreuses cavités, probablement issues d'une formation de bulles de dégazage de produits organiques lors du dépôt de la couche amorphe par ESD. Les changements de contraste du grain de droite, de sombre à clair, sont dus à une légère courbure du grain. Seule la partie très sombre est exactement en condition de Bragg, c'est-à-dire orientée suivant un axe de zone $[010]_m$ d'après le diagramme de diffraction correspondant (une indexation de ce type de diagramme est montrée sur la figure 2.1). Des lamelles parallèles de phase trigonale sont toutes reliées au joint avec les 2 autres grains de phase monoclinique et s'étendent sur différentes longueurs à l'intérieur du grain. Une majorité de lamelles apparaissent d'autant plus épaisses qu'elles sont plus longues. À l'évidence, l'interprétation de cette observation est qu'une réaction de transformation de phase monoclinique en phase trigonale est issue de germes uniquement formés au niveau du joint de grain. Compte tenu du mécanisme de croissance, les fronts de croissance de la phase trigonale doivent s'arrêter sur un autre joint de grain ou, éventuellement, changer d'orientation dans un autre grain. Par conséquent, la microstructure des joints de grains de la phase monoclinique peut être conservée pour une transformation complète en phase trigonale.

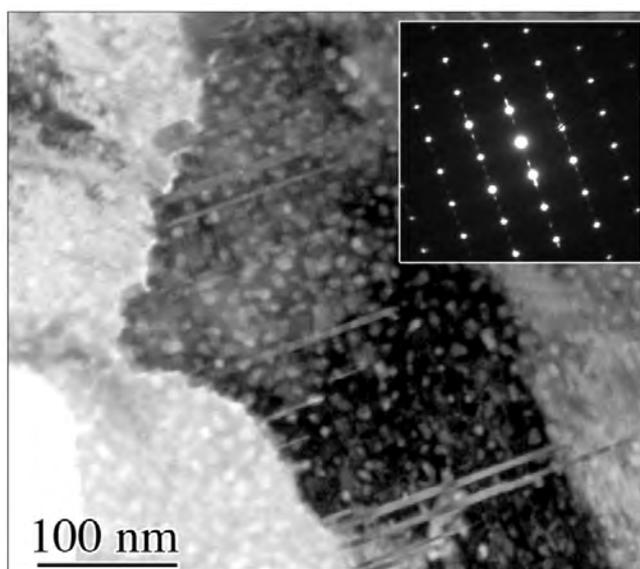


FIGURE 2.9 – Image de MET et diagramme de diffraction correspondant d'axes de zone $[010]_m \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{rh}$ indiquant que des croissances de lamelles de phase trigonale ont débutées à partir de germes formés au niveau d'un joint de grain de la phase monoclinique. L'image est relative à une ancienne couche obtenue par ESD. Cette couche présente de nombreuses cavités probablement issues d'une formation de bulles de dégazage de produits organiques lors du dépôt de la couche amorphe par ESD.

Pour l'autre cas de cristallisation directe de l'amorphe en phase trigonale, des observations en microscopie électronique à balayage (MEB)⁶ ont été réalisées sur l'ancien échantillon préparé en 2002. Le diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon est celui montré sur la précédente figure 2.7(b). La figure 2.10 montre deux images MEB où des sections elliptiques et circulaires d'ellipsoïdes de phase trigonale correspondent à celles observées en microscopie optique en polarisations croisées (voir figure 1.1 du chapitre 1). Chaque section d'ellipsoïde comporte un germe, plus ou moins central en fonction de son environnement. Compte tenu des précédentes caractérisations réalisées sur cet échantillon, les sections circulaires et de contraste étoilé doivent correspondre à une orientation selon un axe de zone $[111]_{rh}$ et les elliptiques à un axe $[111]_{rh}$ parallèle au plan de couche.

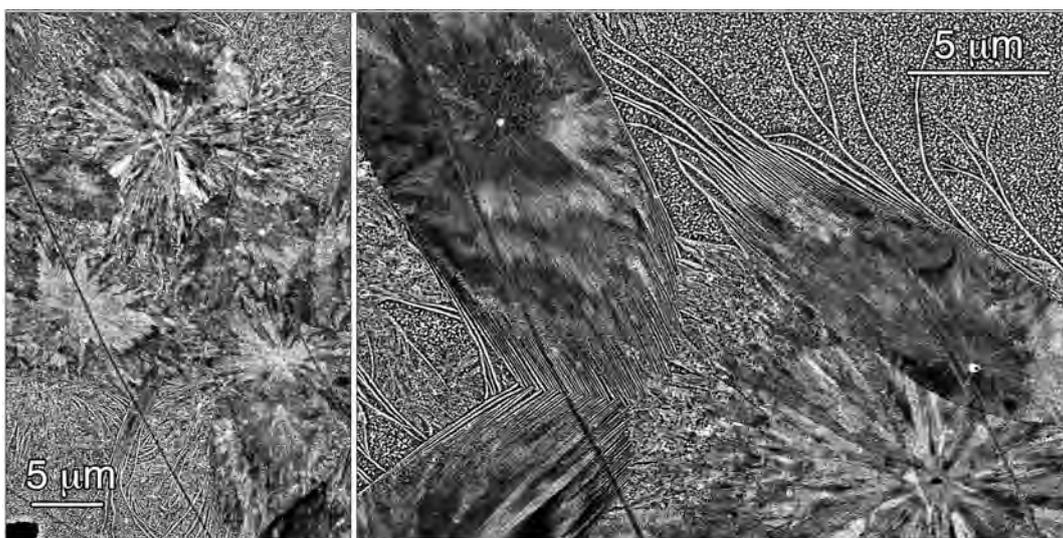


FIGURE 2.10 – Images MEB (a) et (b) de la couche de structure mixte trigonale et monoclinique. (Remarque : la surface présente deux grandes rayures)

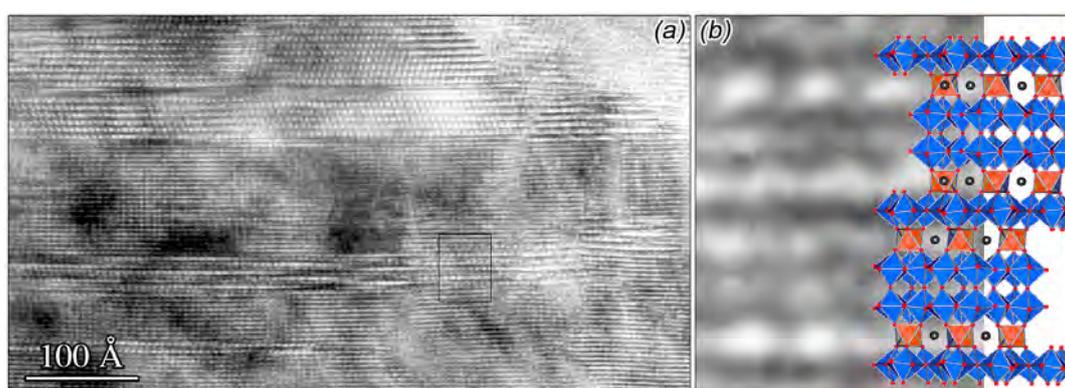


FIGURE 2.11 – (a) Lamelle de phase du type $(\text{Na,K})_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ [50] présentant une déviation de croissance par rapport à un accolement entre plans cristallographiques $(111)_{rh} \parallel (001)_m$, (b) agrandissement de la partie encadré en (a) et comparaison avec la structure de $(\text{Na,K})_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$.

6. Observations MEB réalisées avec le concours de Béatrice Doisneau-Cottignies (I.E. CNRS au LMGP)

Les zones d'inter-croissances des phases trigonale et monoclinique sont discernables sur ces images. Elles sont bien parallèles aux traces des plans $(111)_{rh} \parallel (001)_m$. Mais, curieusement, les lamelles de phase trigonales présentent des prolongements déviés par rapport aux traces de plans $(111)_{rh} \parallel (001)_m$. Dans ce cas, j'ai vérifié par MET que les relations d'orientation cristallographiques indiquées dans la section 2.2 sont conservées et que ces déviations semblent résulter de défauts structuraux dans une autre structure. Par exemple, sur l'image haute résolution de la figure 2.11, correspondant à des axes de zone $[100]_m \parallel [10\bar{1}]_{rh}$, la structure d'une lamelle en déviation par rapport à un parallélisme des plans $(111)_{rh} \parallel (001)_m$ ne correspond pas à l'alternance entre couches de bipyramides TaO_7 (B) et d'octaèdres TaO_6 (O) de type B/O/B/O mais plutôt à une alternance 2B/O/B/O/2B/O/B/O propre à la structure de $\text{Cu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ étudiée par Palasyuk et al. [50]. La déviation résulte de plusieurs déphasages sur l'alternance de ces couches.

Il semble par ailleurs, d'après les nombreux domaines d'inter-croissances de phase trigonale dans la phase monoclinique observés par MEB qu'une autre texture serait des axes $[111]_{rh} \parallel [001]_m$ parallèles au plan de la couche (cette autre texture sera analysée au chapitre 4).

2.7 Groupes d'espace non-centrosymétriques

2.7.1 Cas de la phase $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$

Concernant le groupe d'espace de la phase trigonale, deux possibilités $R3c$ et $R3$ sont considérées en réf. [25]. Ces groupes sont respectivement relatifs à des groupes ponctuels $3m$ et 3 correspondant à différentes matrices de coefficients piézoélectriques (voir la section A.2 en annexe A). Le groupe $R3$ a été considéré en raison d'une réflexion 333 de très faible intensité observée par diffraction des rayons X (voir figure 2.7(b)) ainsi que d'un réseau de franges 111 observé par imagerie MET haute résolution [25]. Or sachant que les propriétés piézoélectriques deviennent optimales à l'approche de transitions morphotropiques⁷, la coexistence de ces deux formes structurales $R3c$ et $R3$ était envisageable.

Atome	Site	x_h	y_h	z_h	Site	x_R	y_R	z_R	poly
Na(1)	12c	0	0	0.1676	4c	0.1676	0.1676	0.1676	
Ta(1)	18e	0.6339	0	1/4	6e	0.8839	1/4	- 0.3839	bipyramide
Ta(2)	6b	0	0	0	2b	0	0	0	octaèdre
O(1)	36f	0.033	0.272	0.0309	12f	0.7919	0.3029	0.9979	octaèdre/bipyramide
O(2)	18e	0,25	0	1/4	6e	1/2	1/4	0	bipyramide
O(3)	12c	0	0	0.0939	4c	0.0939	0.0939	0.0939	bipyramide

TABLE 2.1 – Données cristallographiques sur la phase $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de groupe d'espace $R\bar{3}c$ dans le système de maille hexagonale ($a = 6.198\text{\AA}$, $c = 36.56\text{\AA}$, $V_{hex} = 1216.3 \text{\AA}^3$, $Z_{hex} = 6$) et dans le système maille rhomboédrique ($a = 12.7012$, $\alpha = 28.245^\circ$, $V_R = V_{hex}/3$, $Z_R = 2$) d'après Mattes et Schaper [54] (tableau 2.1).

L'image haute résolution de microscopie électronique à transmission montrée sur la figure 2.3(b) est pour une partie relative à la structure de $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ orientée suivant un axe de zone $[10\bar{1}]_{rh}$, ou $[2\bar{1}\bar{1}0]_{hex}$ dans le système de maille hexagonale. Elle

7. e.g. en fonction du rapport des concentrations en Na et K et de la température.

montre que le groupe d'espace de $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ est non-centrosymétrique. La copie d'une partie de cette image est montrée sur la figure 2.12 ci-après, où il peut être constaté que les variations de contraste de l'image de cette structure ne sont pas centrosymétriques. La transformée de Fourier de l'image en insert de la figure 2.3 a permis de vérifier la précision de l'orientation suivant un axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]_{hex}$. Compte tenu du mécanisme de la réaction de transformation $2\text{Ta}_2\text{O}_5 + (\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{O} \rightarrow (\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ proposé, les contrastes en gris foncé, presque noirs, seraient dus aux colonnes d'atomes Ta, ce qui permet de superposer à cette image le modèle de polyèdres TaO_7 (en bleu) et TaO_6 (en rouge) et d'atomes de Na, K (en jaune) de la structure. Il apparaît que des dissymétries de contraste se situent de part et d'autres des rangées d'octaèdres TaO_6 . Sur un agrandissement d'une partie de l'image (figure 2.12(b)), il est possible d'estimer que les sites Ta à l'intérieur des octaèdres TaO_6 se trouvent à environ 52 et 66 pixels (ou 53 et 65 pixels) des deux couches adjacentes de sites Ta aux centres des bipyramides TaO_7 , suivant la direction de l'axe ternaire.

D'après les données cristallographiques sur la natrotantite $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ $R\bar{3}c$ (tableau 2.1) le passage à un groupe d'espace $R\bar{3}c$ ou $R3$ implique que les ions alcalins ne se situent plus sur un seul site Wyckoff $4c$ de $R\bar{3}c$ dans le système de maille rhomboédrique mais sur 2 sites de Wyckoff $2a$ dans le cas de $R\bar{3}c$ ou sur 4 sites de Wyckoff $1a$ distincts dans le cas de $R3$. La substitution Na^+ par K^+ peut donc présenter différentes distributions comprises entre deux extrêmes, (i) une substitution isomorphique (des taux d'occupations en $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ identiques sur chaque sites de Wyckoff) et (ii) un ordre chimique (par exemple, un site sur deux occupé uniquement par Na^+ ou K^+ pour un rapport $\text{Na}^+ / \text{K}^+ = 1$).

Dans le cas du groupe centrosymétrique $R\bar{3}c$, ces sites Ta (Ta(2) dans le tableau 2.1) devraient se situer à mi-distances (59 pixels) de ces deux couches adjacentes. Il y a donc un décalage relatif de 6 ou 7 pixels. Par rapport au paramètre c_{hex} de $6(52+66) = 708$ pixels, la coordonnée z de ce site Ta(2) est comprise entre $\pm 6/708$ et $\pm 7/708$ ($\simeq 0.00847$ et 0.0099) au lieu de 0 (et pour une cote z de Ta(1) maintenue à $1/4$), soit une distance de décalage comprise entre 0.31 et 0.36 Å des atomes Ta situés dans les unités octaédriques TaO_6 .

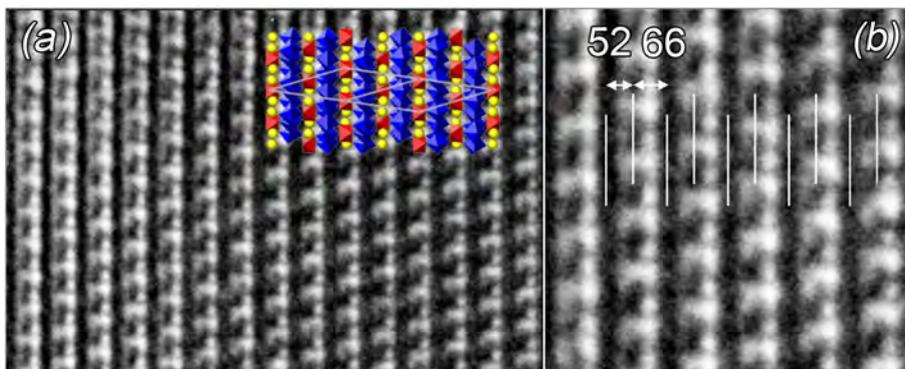


FIGURE 2.12 – (a) Rappel d'une partie de l'image haute résolution de la figure 2.3(b) montrant que la structure trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ orientée suivant un axe de zone $[10\bar{1}]_{rh}$, ou $[2\bar{1}\bar{1}0]_{hex}$ présente des variations de contrastes caractéristiques d'une non-centrosymétrie (le modèle de polyèdres de la phase trigonale est superposé sur une partie de l'image); (b) mesures du décalage en pixels des sites Ta à l'intérieur des octaèdres TaO_6 par rapport aux couches des sites Ta à l'intérieur des bipyramides TaO_7 .

Des simulations d'images haute résolution ont permis de confirmer cette analyse. Pour cela, les données cristallographiques de Maso et al. [65] relatives au composé $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ont été utilisées. La structure de ce composé est a priori isostructurale de $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. Ce composé présente des transitions de groupe d'espace $R3 \rightarrow R3c \rightarrow R\bar{3}c$ en fonction de la température (tableau 2.2). La présentation des données cristallographiques dans ce tableau permet de comparer les coordonnées des sites atomiques entre les trois groupes. Les valeurs indiquées en bleu sont déduites des opérations de symétrie propres aux groupes $R3c$ et $R\bar{3}c$. Les sites atomiques Nb à l'intérieur des octaédres NbO_6 correspondent à Nb(3) et Nb(4) dans $R3$ et Nb(2) dans $R3c$ et $R\bar{3}c$. Dans $R\bar{3}c$, les coordonnées z sont de 0 et $\frac{1}{2}$ (plus les translations d'origine $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) + (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$); elles sont de 0.9964(8) et 0.4964(8) dans $R3c$ et de 0.995(9) et 0.4941(4) dans $R3$. Pour simuler des images haute résolution à partir du programme de Stadelmann [71], les sites Ag dans le groupe $R3c$ ont été remplacés par des sites occupés à 93% par Na et 7% par K et les sites Nb ont été remplacés par des sites Ta. La coordonnée z de Ta(2) a été fixée à des valeurs comprises entre 0.989 et 0.991 (i.e. compte tenu des précédentes mesures sur l'image haute résolution, comprises entre $1-0.00847 = 0.99153$ et $1-0.0099 = 0.9901$ et du changement de cote z de Ta(1) de 0.25 à 0.2484(1)). Les paramètres de maille ont été fixés à ceux mesurés en diffraction des rayons X sur le composé $(\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.93})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$: $a = 6.194(6)$ Å, $c = 36.599(9)$ Å, $\gamma = 120^\circ$.

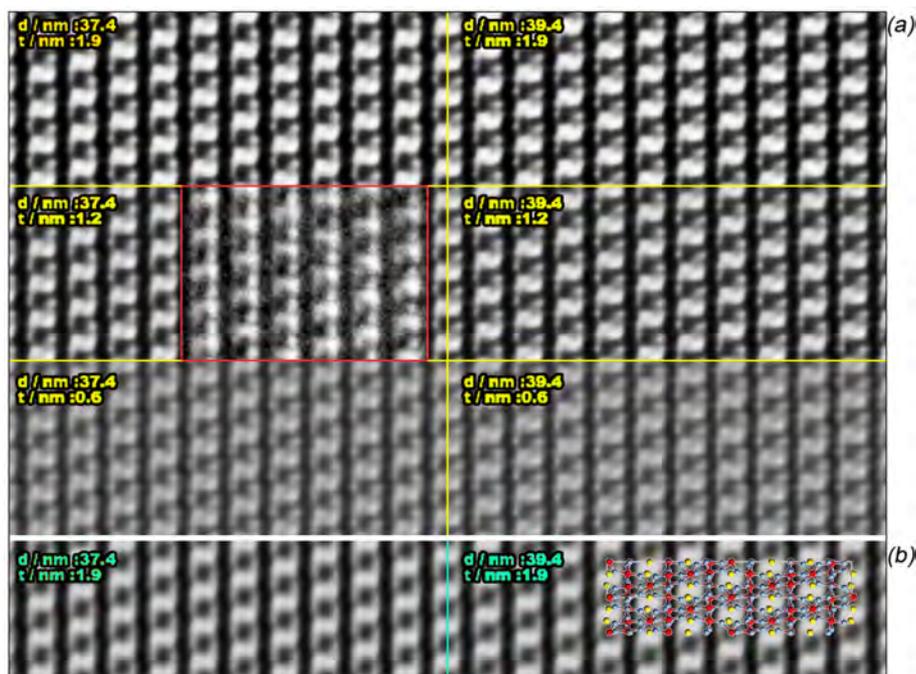


FIGURE 2.13 – (a) Images simulées pour deux valeurs de défocalisations et trois valeurs d'épaisseur d'échantillon dans le cas du groupe d'espace $R3c$ et d'une cote $z = 0.990$ du site Ta(2). La partie encadrée en rouge correspond à une partie de l'image haute résolution montrée sur la figure 2.12. (b) Images simulées dans le cas de la structure centrosymétrique $R\bar{3}c$ avec une superposition de structure atomique (Ta en rouge, O en bleu et Na, K en jaune).

Le calcul des images par la méthode de "multislices" prend en compte les caractéristiques du microscope et de sa fonction de transfert (tension d'accélération (200 kV, aber-

(a)				(b)				(c)							
Atome	Site	x	y	z	Atome	Site	x	y	z	Atome	Site	x	y	z	poly.
Ag(1)	3(a)	0	0	0.3255(5)	Ag(1)	6(a)	0	0	0.3268(2)	Ag(1)	12(c)	0	0	0.32823(7)	poly.
Ag(2)	3(a)	0	0	0.8279(5)	Ag(2)	6(a)	0	0	0.8268(2)	Nb(1)	18(e)	0	0	0.82823(7)	
Ag(3)	3(a)	0	0	0.1678(4)			0	0	0.1731(8)			0	0	0.17176(3)	
Ag(4)	3(a)	0	0	0.6701(4)	0	0	0.6731(8)	0	0			0.67176(3)			
Nb(1)	9(b)	0.3613(13)	0.995(9)	0.2469(3)	Nb(1)	18(b)	0.3665(6)	0.003(1)	0.2484(1)	Nb(1)	18(e)	0.3632(2)	0	1/4	NbO ₇
Nb(2)	9(b)	0.999(1)	0.634(1)	0.7476(3)	Nb(2)	6(a)	0.996(9)	0.6334(4)	0.7484(1)	Nb(2)	6(b)	0	0.6367(8)	3/4	
Nb(3)	3(a)	0	0	0.9953(4)			0	0	0.9964(8)			0.9964(8)	0	0	0
Nb(4)	3(a)	0	0	0.4941(4)	O(1)	18(b)	0	0	0.4964(8)	O(1)	36(f)	0	0	1/2	NbO ₆
O(1)	9(b)	0.058(2)	0.428(2)	0.1972(3)			0.058(1)	0.4201(9)	0.1970(1)			0.1970(1)	0.0573(2)	0.4223(2)	
O(2)	9(b)	0.582(2)	0.9412(18)	0.6970(3)	0.5798(1)	0.941(9)	0.6970(1)	0.6970(1)	0.5776(8)	0.9426(8)	0.69761(3)	0.69761(3)	0.69761(3)	NbO ₆	
O(3)	9(b)	0.408(2)	0.056(2)	0.3019(2)	O(2)	18(b)	0.4094(9)	0.054(1)	0.3021(1)	O(2)	18(e)	0.4223(2)	0.0573(2)		0.30238(7)
O(4)	9(b)	0.950(2)	0.5819(19)	0.8032(2)			0.945(9)	0.5905(1)	0.8021(1)			0.8021(1)	0.9426(8)		0.5776(8)
O(5)	9(b)	0.736(1)	0.003(2)	0.2500(3)	O(3)	18(b)	0.7499(7)	0.998(9)	0.2505(2)	O(3)	18(e)	0.7518(3)	0	1/4	NbO ₇
O(6)	9(b)	0.999(3)	0.232(1)	0.7479(3)			0.001(1)	0.2500(3)	0.7505(2)			0.7505(2)	0	0.2481(7)	
O(7)	3(a)	0	0	0.4084(4)	O(4)	6(a)	0	0	0.4081(1)	O(4)	12(c)	0	0	0.40707(5)	NbO ₇
O(8)	3(a)	0	0	0.9102(4)			0	0	0.9081(1)			0.9081(1)	0	0	
O(9)	3(a)	0	0	0.0938(4)	O(5)	6(a)	0	0	0.0942(2)	O(5)	6(a)	0	0	0.09292(5)	NbO ₇
O(10)	3(a)	0	0	0.5953(4)			0	0	0.5942(2)			0.5942(2)	0	0	

TABLE 2.2 – (a) structure de Ag₂Nb₄O₁₁ à 10 K, groupe d'espace R3̄ (n°. 146, maille hexagonale : a = b = 6.20524(9) Å, c = 37.0175(6) Å, γ = 120° et V = 1234.40(5) Å³), (b) structure de Ag₂Nb₄O₁₁ à 298 K, groupe d'espace R3̄c (no. 161, maille hexagonale : a = b = 6.2080(1) Å, c = 37.0135(7) Å, γ = 120° et V = 1235.38(5) Å³), (c) structure de Ag₂Nb₄O₁₁ à 573 K, groupe d'espace R3̄c (no. 167, maille hexagonale : a = b = 6.2301(1) Å, c = 37.0163(7) Å, γ = 120° et V = 1244.26(5) Å³). Les 3 groupes présentent des origines en (0, 0, 0) + (2/3, 1/3) + (1/3, 2/3, 2/3) + (1/3, 2/3, 2/3). Dans R3̄c, la symétrie des sites 9(b) est x, y, z ; y, x−y, z ; x+y, x, z ; dans R3̄c s'ajoute la symétrie x̄, ȳ, z + 1/2 ; x̄+y, y, z + 1/2 ; x, x−y, z + 1/2 pour les sites 18(b) puis dans R3̄c la centrosymétrie 1̄ pour les sites 36(f).

rations chromatique (1.4 mm) et sphérique (0.5 mm)), conditions d'illumination (angle de convergence du faisceau), instabilités de focalisation et, s'il y a lieu, d'astigmatisme, de vibrations et de déplacement d'objet pendant la prise de vue. Ces calculs prennent également en compte les pouvoirs diffusant des atomes pour les électrons ainsi que les facteurs de structure propres aux composés cristallins. Les calculs sont réalisés pour différentes valeurs de focalisation de la lentille objectif et d'épaisseur d'objet. Les comparaisons entre les images simulées et l'image expérimentale sont en partie subjectives car les contrastes et la luminosité des images sont ajustés pour rechercher la meilleure ressemblance. Sur la figure 2.13(a), j'ai rassemblé 6 images simulées qui se rapprochent le plus de celle observée au microscope. Cette dernière est superposée aux simulations dans un encadrement de lignes rouges. Il semble que la meilleure simulation corresponde à une défocalisation de 37.4 nm pour une épaisseur d'objet de 1.2 nm, assez proche de l'optimum de défocalisation ou condition de Scherzer pour le meilleur contraste de la fonction de transfert du microscope qui est à 43.7 nm.

Afin de confirmer que les variations de contrastes observées sont bien dues à des décalages des atomes Ta des octaèdres TaO_6 par rapport aux tantales des bipyramides, des simulations ont aussi été réalisées dans le cas de la structure centrosymétrique $R\bar{3}c$ (figure 2.13(b)). Il apparaît que le contraste noir des atomes Ta des octaèdres est bien à mi-distance des couches adjacentes des atomes Ta des bipyramides TaO_7 .

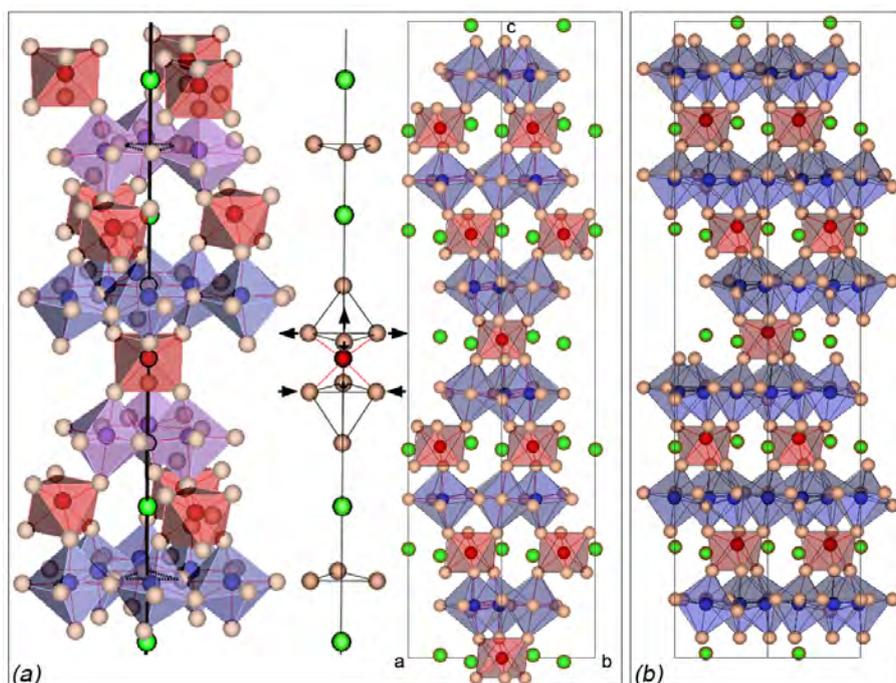


FIGURE 2.14 – (a) Structure de groupe d'espace $R\bar{3}c$ vue en perspective et suivant un axe de zone $[11\bar{2}0]$, où les sites Ta(2) (ou Nb(2)) représentés en rouge se situent au centres d'octaèdres O_6 presque réguliers. Le déplacement de ces sites dans la direction d'axe $[0001]$ est supposé provoquer l'écartement de 3 sites O(1) et le rapprochement de 3 autres sites O(1) (voir flèches) lors d'une transition de groupe d'espace $R\bar{3}c \rightarrow R3c$; (b) modèle respectant des distances minimales de liaison entre sites atomiques (voir texte)

Le déplacement du site Ta(2) à une cote z de 0.99 introduit cependant 3 courtes distances de liaison Ta-O, égales à 1.8235 Å, entre Ta(2) et 3 sites O(1) de l'octaèdre

TaO₆ (figure 2.7.1(a)). En effet, compte tenu des rayons ioniques de 1.32 Å pour O²⁻ en coordinence II (car chaque oxygène est relié à deux Ta⁵⁺) et de 0.64 à 0.74 Å pour Ta⁵⁺ en coordinence VI à VIII [96], la distance minimale de liaison Ta-O dans les octaèdres TaO₆ est de 1.96 Å. Il est donc probable que ces trois sites oxygène s'écartent les uns des autres. Des tentatives pour placer ces 3 sites O(1) à 1.96 Å de Ta(2) nécessitent cependant de modifier les positions d'autres sites pour ne pas introduire d'autres distances trop courtes, en particulier entre oxygènes. Un exemple de modification respectant des distances minimales entre sites est montré sur la figure 2.7.1(b) et le tableau 2.3. Des simulations d'images réalisées avec ce modèle ont donné des résultats très proches de ceux présentés sur la figure 2.13.

<i>R3c</i>					
Atome	Site	x	y	z	poly.
Na,K(1)	6(a)	0	0	0.3268	
Na,K(2)	6(a)	0	0	0.1732	
Ta(1)	18(b)	0.3666	0.003	0.2494	TaO ₇
Ta(2)	6(a)	0	0	0.989	TaO ₆
O(1)	18(b)	0.0701	0.450	0.197	TaO ₆ et TaO ₇
O(2)	18(b)	0.360	0.0476	0.3021	
O(3)	18(b)	0.7499	0.998	0.242	TaO ₇
O(4)	6(a)	0	0	0.4081	
O(5)	6(a)	0	0	0.0942	

TABLE 2.3 – Coordonnées des sites atomiques du modèle présenté sur la figure 2.7.1(b).

La figure 2.7.1(b) montre que pour cette transformation de groupe d'espace de $R\bar{3}c$ (en (a)) à $R3c$ (en (b)) tous les octaèdres sont déformés de la même façon et que l'inclinaison des axes des bipyramides augmente. Ces déformations peuvent être semblables pour des déplacements du site Ta(2) dans des directions de sens opposés $[0001]$ et $[000\bar{1}]$, ce qui a priori impliquerait la possibilité d'une inversion de polarité et une propriété ferroélectrique si des moments dipolaires sont conservés à champ électrique nul. Toutefois, comme ce dernier n'est peut-être jamais nul dans le cas d'observations en MET, on ne peut pas conclure à une ferroélectricité. En effet, en observant systématiquement une structure de groupe d'espace $R3$ suivant un axe de zone $[1\bar{1}00]_{hex}$ (ou $[\bar{1}2\bar{1}]_{Rh}$) et systématiquement de groupe $R3c$ suivant un axe de zone $[11\bar{2}0]_{hex}$ (ou $[10\bar{1}]_{Rh}$, i.e. pour lequel il y a des conditions sur des réflexions hhl (avec $l = 2n$) et hhh (avec $h = 2n$), Audier et al. [25] ont noté que cela pouvait être dû à une influence du faisceau d'électron. Comprendre pourquoi était donc intéressant (voir le chapitre suivant).

2.7.2 Cas des phases mL -Ta₂O₅

Il a été mentionné à la fin du chapitre 1 que, dues aux propriétés piézoélectriques des phases monocliniques mL -Ta₂O₅ [24, 44, 46–48, 83, 84], leurs groupes d'espace doivent être non-centrosymétriques. Ainsi, si les groupes $C112$ et $P112$ sont considérés au lieu $C112/m$ ou $P112/m$, le plan miroir normal à l'axe c d'ordre 2 n'existe pas⁸. Les axes des polyèdres

8. Rappelons que Stephenson et Roth [79] ont supposé l'existence de plans miroirs (001) pour déterminer un premier modèle de structure atomique $11L$ -Ta₂O₅ (voir les remarques du paragraphe 1.5.2).

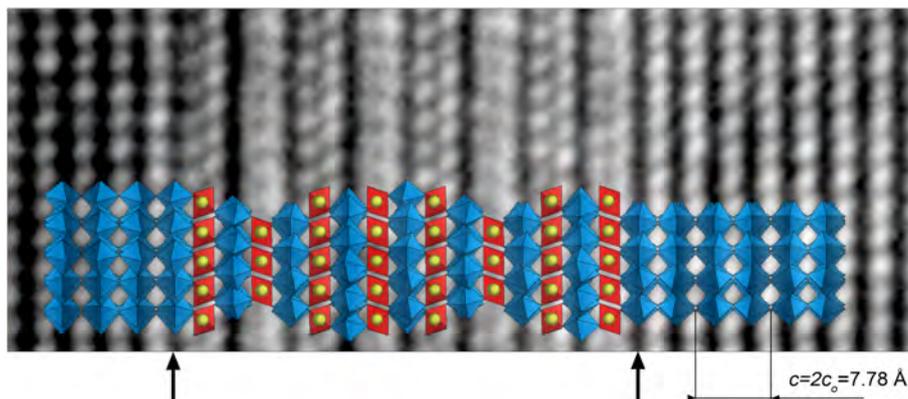


FIGURE 2.15 – Modèle sur l’arrangement de polyèdres TaO_7 inclinés dans la phase monoclinique de Ta_2O_5 en interface $(111)_{rh} \parallel (001)_m$ avec une lamelle de phase trigonale. (L’image haute résolution a été copiée de la ref. [25]).

TaO_7 et TaO_6 pourraient donc être légèrement inclinés par rapport à l’axe \mathbf{c} , comme le sont les polyèdres TaO_7 de la phase trigonale. L’inclinaison des axes des bipyramides a pour conséquence que le paramètre de maille suivant l’axe \mathbf{c} n’est pas égale à la hauteur d’une seule bipyramide mais à celle de n bipyramides ($n \geq 2$).

D’après le mécanisme de la réaction de transformation entre phase monoclinique et trigonale, des couches de bipyramides TaO_7 parallèles aux plans $\{001\}$ sont communes aux deux phases aux niveaux des interfaces planes $(111)_{rh} \parallel (001)_m$. Sachant que les axes des bipyramides présentent de petites inclinaisons par rapport à l’axe ternaire de la phase trigonale [53–55, 63, 65], ces axes de bipyramides sont également inclinés aux niveaux des interfaces avec la phase monoclinique, ce qui a priori implique des inclinaisons de polyèdres TaO_7 dans les couches $(001)_m$ voisines. Le cas le plus simple à considérer correspond à un doublement du paramètre c_o de la sous-maille de Lehovc (i.e. $n = 2$) avec des couches TaO_7 proches d’une symétrie miroir par rapport à des plans $(00z)$ de cotes $z = 0$ et $1/2$ (figure 2.15). Dans une analyse de type Rietveld d’un diagramme de poudre en diffraction des rayons X, Aleshina et Loginova [97] trouvent que le paramètre c de la phase orthorhombique $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ doit être doublé ; les paramètres de maille en fonction de ceux de la sous-maille de Lehovc seraient $a = 6.217 \text{ \AA}$ ($\simeq a_o$), $b = 3.677 \text{ \AA}$ ($\simeq b_o$), $c = 7.79 \text{ \AA}$ ($\simeq 2c_o$). Ces auteurs propose un groupe d’espace centrosymétrique $Pccm$ (n° 49) mais qui, compte tenu des conditions de réflexions ($l = 2n$ pour $(0kl)$, $(h0l)$ et $(00l)$) peut être également non-centrosymétrique $Pcc2$ (n°27).

2.8 Conclusion

L’analyse du mécanisme de la réaction de transformation d’une phase monoclinique $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$ en phase trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ nécessite de considérer que les structures monocliniques $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$ contiennent des lacunes Ta^{5+} et que leur neutralité électrique résulte probablement d’une petite proportion de protons H^+ ou de cations de métaux alcalins M^+ . La présence de protons sous forme de groupes hydroxydes $-\text{OH}$ dans les structures $mL\text{-Ta}_2\text{O}_5$ est probablement à l’origine de leurs propriétés de conduction protonique et de photocatalyse de production d’hydrogène à partir de H_2O , étudiées par de

nombreux auteurs⁹.

Les résultats d'une analyse d'images MET en haute résolution sur la phase trigonale montrent par ailleurs que des structures non-centrosymétriques sont identifiables. Toutefois, comme les deux groupes d'espace $R3c$ et $R3$, déduits d'observations en MET [25], dépendent des axes de zone observés et semblent être dûs à une interaction du faisceau d'électrons incidents avec le matériau piézoélectrique, une preuve de cette interaction est présentée au chapitre 3 suivant.

Compte tenu de ces résultats, un objectif dans la poursuite de mes recherches a été de confirmer que des groupes hydroxyles sont bien à l'origine d'une formation de défauts structuraux (chapitre 4) mais en recherchant en même temps un moyen de contrôler la fabrication de la phase trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ en couche mince (chapitre 5).

9. Une partie de ces résultats ont été publiés en collaboration avec Hervé Roussel dans un article intitulé "($\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$) $_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ($x \approx 0.93$) piezoelectric phase from the transformation of Ta_2O_5 thin films of monoclinic structure", *J. Solid State Chem.*, 200 (2013) 143-149 (i.e. réf. [98]).

Chapitre 3

Déformations piézoélectriques de la phase trigonale en MET

Résumé : Il est montré que le faisceau d'électrons de 200 keV d'énergie du microscope électronique à transmission (MET) a un effet très important de déformation de la phase piézoélectrique $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de structure trigonale. Différents changements de groupe d'espace de $R3c$ à $R3$ et $P1$ et de déformations sont observés en fonction de l'orientation cristallographique des échantillons par rapport à la direction du faisceau d'électrons. Des taux de déformation de la structure trigonale en structure triclinique atteignant plus de 12% sont mesurés lorsque l'axe polaire (correspondant à l'axe ternaire de la structure trigonale) est parallèle à la direction du faisceau d'électrons. Cet effet de déformation est interprété comme dû à la création d'un champ électrique au travers de l'échantillon qui s'oppose au passage des électrons. L'amplitude de la déformation pour une orientation cristallographique fixée, semble a priori dépendre du décalage angulaire entre ce champ électrique et la direction du faisceau d'électrons. Ces résultats sont en accord avec de précédentes mesures par effet Doppler des vitesses de déformation sous des champs électriques alternatifs de différentes amplitudes.

3.1 Introduction

Les effets de polarisation et d'orientation des dipôles d'un matériau piézoélectrique par un faisceau d'électrons ont fait l'objet de plusieurs recherches. Il y a des travaux commencés depuis plusieurs décennies sur des polymères piézoélectriques, par exemple par Gross [99] en 1987 : *"Electronbeam poling of piezoelectric polymer electrets"*, et qui sont toujours poursuivis d'après l'article de revue de Xunlin Qiu en 2010 [100] : *"Patterned piezo-, pyro-, and ferroelectricity of poled polymer electrets"*. Il y a aussi quelques travaux assez récents sur l'effet d'une irradiation électronique de cristaux piézoélectriques, par exemple, ceux de Glickman et al. [101] en 2006 : *"Electron-beam-induced domain poling in LiNbO_3 for two-dimensional nonlinear frequency conversion"*. Mais des informations très utiles dans le cadre de la présente étude ont été tirées des résultats du travail de thèse de Hadinata [102] relatif à un contrôle de la déformation de matériaux piézoélectriques par l'application d'un flux d'électrons (*"Strain control of piezoelectric materials using an applied electron flux"*).

Dans ce chapitre, des résultats d'observations MET sont d'abord présentées en section 3.2 à partir desquels une interprétation de l'influence du faisceau d'électrons est

proposée (section 3.2.1). Comme cette interprétation permet de suggérer que de grandes déformations piézoélectriques doivent avoir lieu lorsque la direction du faisceau d'électrons est proche de l'axe ternaire, correspondant à l'axe polaire de la structure trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ($x=0.93$), la section 3.3 se rapporte à des analyses des déformations observées en MET sur des échantillons orientés suivant cet axe. Les résultats de cette étude sont en bon accord avec de précédents résultats sur de très grands déplacements piézoélectriques mesurés par vibrométrie optique sur ce type de phase [24] (section 3.4).

3.2 Observations en MET suivant un axe de zone $[1\bar{1}00]_{hex}$ ou $[\bar{1}2\bar{1}]_{Rh}$

En répétant des observations en MET suivant un axe de zone de type $[1\bar{1}00]_{hex}$, j'ai vérifié ce que Audier et al. mentionnent dans leur article [25], que des structures peuvent correspondre au groupe $R3$ alors que suivant un axe de zone $[1\bar{2}10]_{hex}$ les structures correspondent à un groupe $R3c$ (cf. section 2.7.1). Des exemples sont montrés sur les figures 3.1 et 3.2. La diffraction électronique d'axe de zone $[\bar{1}2\bar{1}]_{Rh}$ (ou $[1\bar{1}00]_{hex}$) (figure 3.1(a)) obtenue en faisceau parallèle de très faible intensité à partir d'une sélection d'aire d'environ $0.5 \mu\text{m}$ de diamètre montre une géométrie typique d'une phase trigonale où le vecteur de diffraction de la réflexion $(10\bar{1})$ est bien perpendiculaire à l'axe ternaire $[111]$. Des réflexions (hhh) avec $h = 2n + 1$ de très faible intensité sont observées, mais comme celles-ci peuvent être interprétées par des phénomènes de diffraction multiples, on ne peut pas conclure à la possibilité d'un groupe d'espace $R3$.

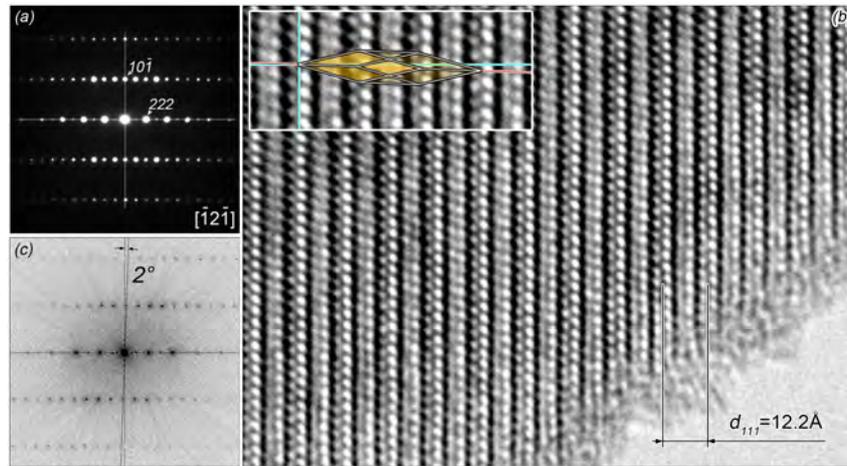


FIGURE 3.1 – (a) Diffraction électronique, (b) image haute résolution avec en (c) la TF de l'image de la phase trigonale observée suivant un axe de zone $[\bar{1}2\bar{1}]_{Rh}$ (ou $[1\bar{1}00]_{hex}$) (voir texte).

L'image haute résolution (b) a par contre été prise sous une très forte intensité, en augmentant la tension de la lentille condenseur jusqu'à focaliser le faisceau d'électron au niveau du plan objet de la lentille objectif. D'après les faibles variations de contraste observées entre franges de réseau hhh , il apparaît que la périodicité suivant la direction de l'axe ternaire est $d_{111} \simeq 12.2 \text{ \AA}$ et non $d_{222} \simeq 6.1 \text{ \AA}$ comme celle observée suivant un axe de zone $[1\bar{2}10]_{hex}$. Bien que sur la transformée de Fourier de l'image (figure 3.1(c)),

la direction d'observation présente un très léger écart angulaire par rapport à l'axe de zone $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]_{Rh}$ (ou $[\bar{1}\bar{1}00]_{hex}$), on constate que le vecteur de diffraction de la réflexion $(10\bar{1})$ n'est plus perpendiculaire à la rangée de réflexions (hhh) . L'écart par rapport à la direction perpendiculaire est d'environ 2° , ce qui est confirmé en examinant l'image haute résolution. L'insert de la figure 3.1(b) montre que la maille rhomboédrique a subi un cisaillement, a priori selon une direction perpendiculaire à l'axe ternaire, son groupe d'espace devenant probablement triclinique $P1$ par une séquence de transition entre groupes non-centrosymétriques : $R3c \rightarrow R3 \rightarrow P1$.

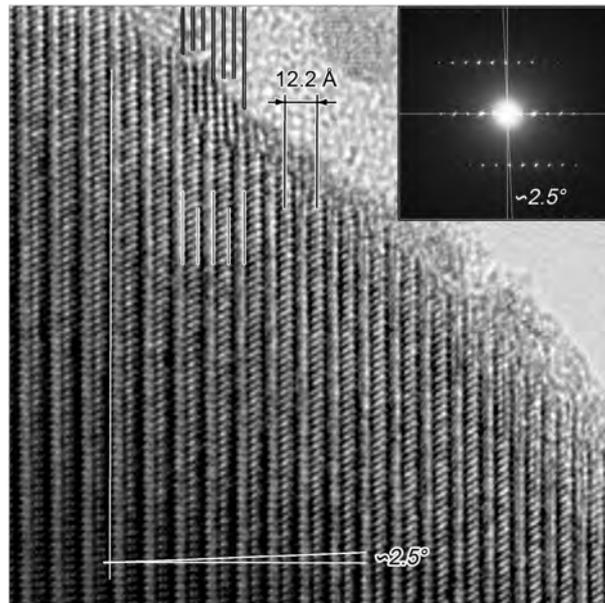


FIGURE 3.2 – Autre exemple d'observation MET de la phase trigonale orientée suivant un axe de zone $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]_{Rh}$ (ou $[\bar{1}\bar{1}00]_{hex}$). Un début de transformation de la phase $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ en phase monoclinique $mL-Ta_2O_5$ s'est produit sur le bord de l'objet, sous le faisceau d'électrons.

Un cisaillement de 2.5° est également visible sur l'autre exemple d'image haute résolution et sur sa transformée de Fourier de la figure 3.2. La périodicité des franges de réseau suivant la direction de l'axe pseudo-ternaire est de 12.2 \AA . A noter que cette image montre un début de transformation de la phase $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ en phase monoclinique $mL-Ta_2O_5$ sur le bord de l'objet qui s'est produit par irradiation électronique, pendant les réglages du microscope pour la prise de vue. Le rapport des périodes est $2/3$ avec $4 \times d_{222rh}$ (ou $2 \times d_{111rh}$) pour $6 \times d_{001o}$, ce qui indique une réversibilité de la réaction $(Na_xK_{1-x})_2O + 2Ta_2O_5 \rightleftharpoons (Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$. L'expulsion de Na_2O et K_2O donne lieu à la formation en bordure d'objet de matière amorphe de contraste gris clair contenant des nodules de contraste gris moyen.

En examinant d'anciennes observations suivant cet axe de zone, publiées en réf. [25] (figure 3.3), il apparaît qu'une déformation de cisaillement d'environ 1.2° est observable sur un fragment relativement épais (image (a)). Par contre, il n'y a pas de déformation observable sur une fine lamelle de phase trigonale, d'épaisseur $4 \times 12.2 \simeq 48.8 \text{ \AA}$, issue d'une croissance dans la phase monoclinique Ta_2O_5 (image (b)), ce qui peut éventuellement être dû à des contraintes d'interfaces. La périodicité des franges de réseau (111) à 12.2 \AA est également compatible avec le groupe d'espace $R3$.

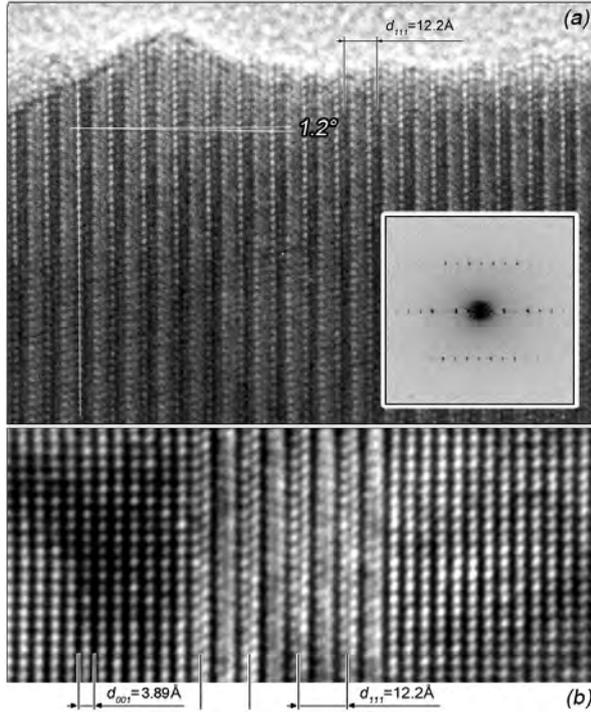


FIGURE 3.3 – Autres exemples d’images en haute résolution (a) d’une structure trigonale de groupe $R3$ présentant un cisaillement de 1.2° et (b) d’une lamelle de phase trigonale non cisillée, d’épaisseur $4 \times 12.2 \simeq 48.8 \text{ \AA}$ issue d’une croissance dans la phase monoclinique Ta_2O_5 et orientées suivant un axe de zone $[\bar{1}2\bar{1}]_{Rh}$ (ou $[1\bar{1}00]_{hex}$, d’après la réf. [25] (voir texte).

3.2.1 Interprétation de ces observations

Comme il a été précédemment suggéré [25], il semblait évident qu’une influence du faisceau d’électrons devait être considérée pour interpréter ces résultats sur un changement de groupe d’espace en fonction des orientations d’axes de zone $[11\bar{2}0]_{hex}$ et $[1\bar{1}00]_{hex}$. Le mémoire de thèse de Philip Clark Hadinata [102] sur le contrôle de la déformation de matériaux piézoélectriques par l’application d’un faisceau d’électrons, présente quelques explications que l’on peut adapter aux présentes observations de microscopie électronique à transmission.

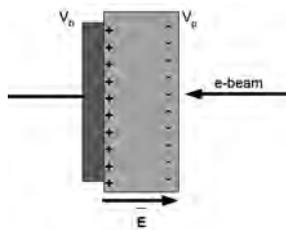


FIGURE 3.4 – Champ électrique dans un matériau piézoélectrique sous l’influence d’un faisceau d’électron. Le matériau isolant piézoélectrique en gris moyen est plaqué sur une électrode conductrice en gris foncé (d’après la réf. [102]).

Hadinata rappelle que lorsque un faisceau d’électrons frappe une plaque de matériau piézoélectrique (figure 3.4), il y a un grand nombre d’interactions entre les électrons primaires du faisceau et les particules du matériau (électron, atome, phonon) avec une expulsion d’électrons secondaires et de photons X. Ces interactions induisent des transferts d’énergie des électrons primaires vers les électrons du matériau. Comme un matériau piézoélectrique est un isolant à forte valeur de permittivité diélectrique, des électrons nappent la surface de la plaque en regard du faisceau. Il y a une polarisation et formation d’un champ électrique E entre cette couche d’électrons et une couche de charges positives (des trous) du côté de l’interface avec une électrode conductrice d’électrons. Des effets électromécaniques propres à la piézoélectricité peuvent donc se développer sous l’action

de ce champ électrique, i.e. des effets de déformation ou de contrainte d'après les équations constitutives de la piézoélectricité (voir le rappel de ces équations à la fin de l'annexe A).

Un courant électronique peut être créé dans le matériau si l'énergie des électrons primaires est supérieure à une barrière d'énergie potentielle propre au matériau. Mais ce courant électronique crée une polarité différente. La probabilité totale (p_t) qu'un électron traverse le matériau dans une direction opposée à celle du champ E est :

$$p_t = p^* \left(\frac{Eqa}{E_t} \right) \quad \text{où} \quad p^* = Ae \frac{-E_b}{E_t}$$

est la probabilité qu'en l'absence de champ externe, un électron primaire transmette une énergie E_t à un électron du matériau pour qu'il franchisse une barrière d'énergie E_b . A est un facteur de fréquence. q la charge de l'électron et a une distance de saut dans le réseau cristallin.

La polarité pour un saut est égale à qa et la densité de courant est :

$$j = np_tqa = np^* \left(\frac{Eqa}{E_t} \right) qa$$

où n est la densité d'électrons. La conductivité du matériau est :

$$\sigma = \frac{j}{E} = np^* \left(\frac{q^2a^2}{E_t} \right)$$

Compte tenu de la relation avec la mobilité ionique ($\sigma = nq\mu$), la mobilité des électrons est donc :

$$\mu_e = p^* \left(\frac{qa^2}{E_t} \right)$$

En dépit d'un caractère fortement isolant du matériau piézoélectrique, cette dernière équation indique la possibilité d'un courant d'électrons se déplaçant dans une direction opposée à celle du champ électrique.

Dans le cas des précédentes observations en MET, les échantillons correspondent à des fragments de couche déposés sur une grille en cuivre revêtue d'une membrane de carbone à trous (figure 3.5). La membrane carbone sur grille de cuivre joue le rôle d'électrode conductrice pour la fraction d'électrons absorbés donnant lieu à un courant au travers de l'échantillon.

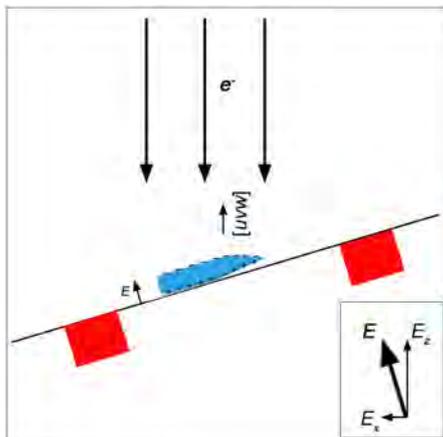


FIGURE 3.5 – Champ électrique E au travers d'un fragment piézoélectrique en MET. Le fragment (en bleu) est sur une grille en cuivre (en rouge) revêtue d'une membrane de carbone (en noir). Il est orienté suivant un axe de zone $[uvw]$. Le champ E est incliné par rapport à la direction du faisceau d'électrons. Il en résulte que des déformations peuvent être identifiables dans le plan image de la lentille objectif en fonction de la composante E_x du champ.

Il faut généralement incliner la grille de cuivre pour observer la structure du matériau suivant un axe de zone $[uvw]$ particulier. Ceci peut donner lieu à une inclinaison du champ électrique E de polarisation par rapport au faisceau d'électron incident. L'image de l'objet étant réalisée dans le plan image de la lentille objectif normal à la direction du faisceau incident, on peut éventuellement détecter la projection d'une déformation qui dépend de la composante E_x du champ. Cela peut être le cas des déformations de cisaillement de 1.2° , 2° et 2.5° observées sur les images haute résolution des figures 3.1, 3.2 et 3.3. A noter que le courant électronique j de direction opposée au champ électrique de polarisation E , ainsi que le module de ce champ doivent dépendre de l'intensité du faisceau d'électrons incidents. Comme cette intensité varie d'un facteur supérieur à 10^4 entre les conditions utilisées en diffraction en faisceau parallèle et en imagerie haute résolution, la déformation de cisaillement observable en haute résolution peut être pratiquement nulle en diffraction (figure 3.1).

L'effet de la composante de champ E_z doit être également considéré. Bien qu'une déformation dans la direction de E_z ne soit pas a priori observable, il apparaît, d'après les présents résultats, que son effet est différent en fonction de l'axe de zone observé, i.e. le groupe d'espace est $R3c$ suivant $[10\bar{1}]_{rh}$, ou $[2\bar{1}\bar{1}0]_{hex}$ alors qu'il devient $R3$ (ou $P1$) suivant $[1\bar{1}00]_{hex}$ (ou $[\bar{1}2\bar{1}]_{Rh}$).

Restait à faire cependant des observations de MET suivant l'axe de zone ternaire de la phase trigonale qui correspond à l'axe polaire unique de cette structure. D'après l'interprétation de résultats présentée ci-dessus, l'effet d'une composante de champ E_x devait dans ce cas, donner lieu à des déformations beaucoup plus importantes. Et c'est effectivement ce que j'ai vérifié.

3.3 Observations de MET suivant un axe de zone $[0001]_{hex}$ (ou $[111]_{Rh}$)

Différentes déformations de la structure trigonale ont systématiquement été observées en diffraction des électrons et en imagerie MET haute résolution en recherchant une orientation d'axe de zone ternaire. Ces déformations étaient généralement de faibles amplitudes pour de faibles inclinaisons entre la normale à la grille de cuivre et la direction du faisceau d'électrons (jusqu'à 7 à 8° d'inclinaison). Par exemple, sur la diffraction électronique, montrée sur la figure 3.6, une déformation comprise entre 2.8 et 3.4% a lieu suivant une direction proche de la verticale de direction $[1\bar{1}00]$. Pour déterminer cette déformation, la mesure de la distance réticulaire correspondant à la réflexion indexée $(11\bar{2}0)$ (ou $(1\bar{1}0)$ dans la maille rhomboédrique) a d'abord été vérifiée (i.e. entre 3.09 et 3.1\AA); un cercle est ensuite tracé passant dans ce cas par quatre réflexions de type $(30\bar{3}0)$, le couple de réflexions $(3\bar{3}00)$ et $(\bar{3}300)$ se trouvant à l'extérieur du cercle; une copie de ce cercle est alors allongée en ellipse passant par le couple de réflexions $(3\bar{3}00)$ et $(\bar{3}300)$; la différence de longueurs entre le grand axe de l'ellipse et le diamètre du cercle par rapport à ce diamètre permet de déterminer un pourcentage de déformation. Compte tenu des incertitudes de tracés et de mesures en nombre de pixels, la déformation est comprise entre 2.8 et 3.4% , ce qui est déjà très important pour un matériau piézoélectrique.

Cette déformation provoque un changement de groupe d'espace (très probablement de $R3c$ ou $R3$ à triclinique $P1$) et l'apparition de nouvelles réflexions de vecteurs de diffraction correspondant à environ $\frac{1}{3}\{3, \bar{3}, 0, 0\}$ ou $\frac{1}{3}\{1, 1, \bar{2}\}_{rh}$. Rappelons que les conditions de

réflexions dans la maille hexagonale sont $hkj0$: $-h + k = 3n$ et $h\bar{h}00$: $h = 3n$ suivant un axe zone $[0001]$ de $R3$, $R\bar{3}$, $R3c$ ou $R\bar{3}c$ alors qu'il n'y a aucune condition de réflexion dans le système de maille rhomboédrique.

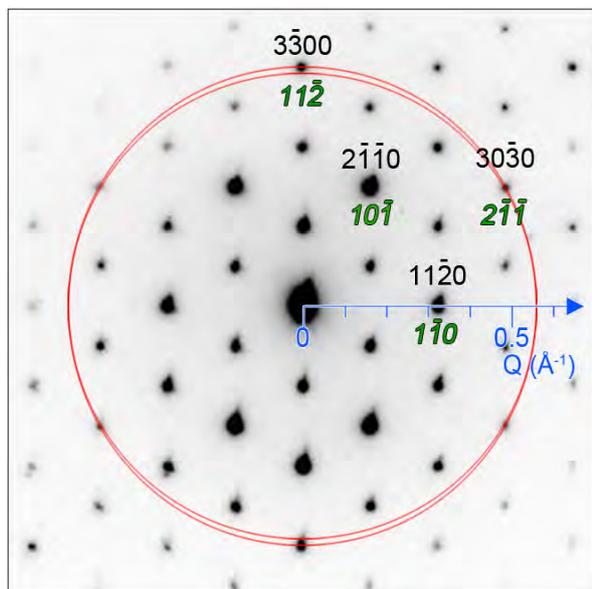


FIGURE 3.6 – Diagramme de diffraction des électrons suivant un axe de zone pseudo-ternaire présentant une déformation (de compression) comprise entre 2.8 et 3.4% (voir texte).

Toujours dans le cas de faibles inclinaisons des objets, une analyse un peu plus précise des déformations a pu être obtenue sur des images haute résolution. La figure 3.7 montre un exemple de structure où les franges de réseau semblent a priori respecter une symétrie hexagonale. Toutefois, d'après l'analyse de la transformée de Fourier de cette image, une petite déformation de l'ordre de 3 à 4% a été estimée selon une direction proche de $[1\bar{2}10]$. La structure doit être aussi triclinique d'après les spots situés au tiers des vecteurs $\{3, \bar{3}, 0, 0\}$.

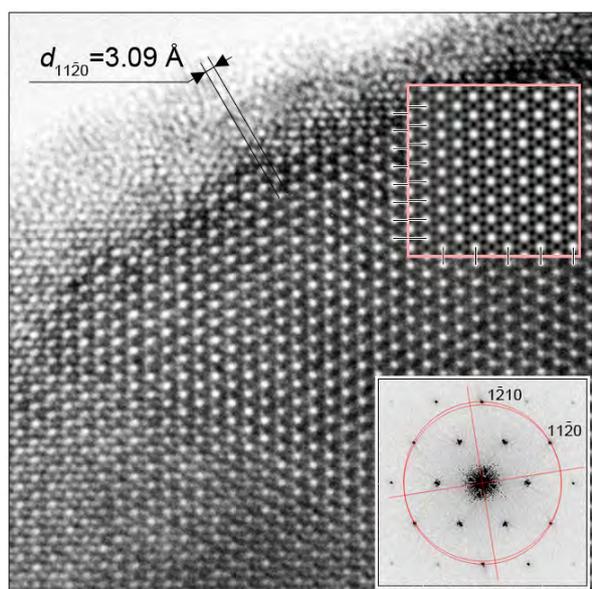


FIGURE 3.7 – Image haute résolution et transformée de Fourier de l'image suivant un axe de zone pseudo-ternaire présentant une déformation (de compression) d'environ 4.1%. La déformation suivant une direction $[1\bar{2}10]$ est déterminée par comparaison avec une simulation d'image de la structure trigonale d'axe de zone $[0001]$ (voir texte).

La déformation de contraction suivant la direction $[1\bar{2}10]$ est également mesurée par comparaison avec une simulation d'image de la structure trigonale en axe de zone $[0001]$ montrée dans l'insert entouré de lignes roses. Dans la direction horizontale $[10\bar{1}0]$, la

périodicité des franges de réseau a été ajustée à celle de l'image haute résolution. Dans la direction verticale $[1\bar{2}10]$, la périodicité des franges de l'image est plus petite que celle de la structure trigonale. Les mesures de la différence de périodicité permettent d'estimer que le pourcentage de contraction est de $4.1\% \pm 0.1\%$.

A noter que les contrastes de l'image sont différents entre les parties inférieure à gauche et supérieure au centre et à droite, mais sans aucune déviation entre les franges de réseau (ce qui peut être vérifié en observant l'image de la figure 3.7 sous des angles d'incidence élevés). Je pense que cette différence de contraste est peut être due à des directions d'axe polaires opposées et parallèles à la direction du faisceau d'électrons.

Des déformations beaucoup plus importantes ont été observées pour des inclinaisons d'objets de 20 à 30° ¹. La figure 3.8 montre le cas de la plus grande déformation observée.

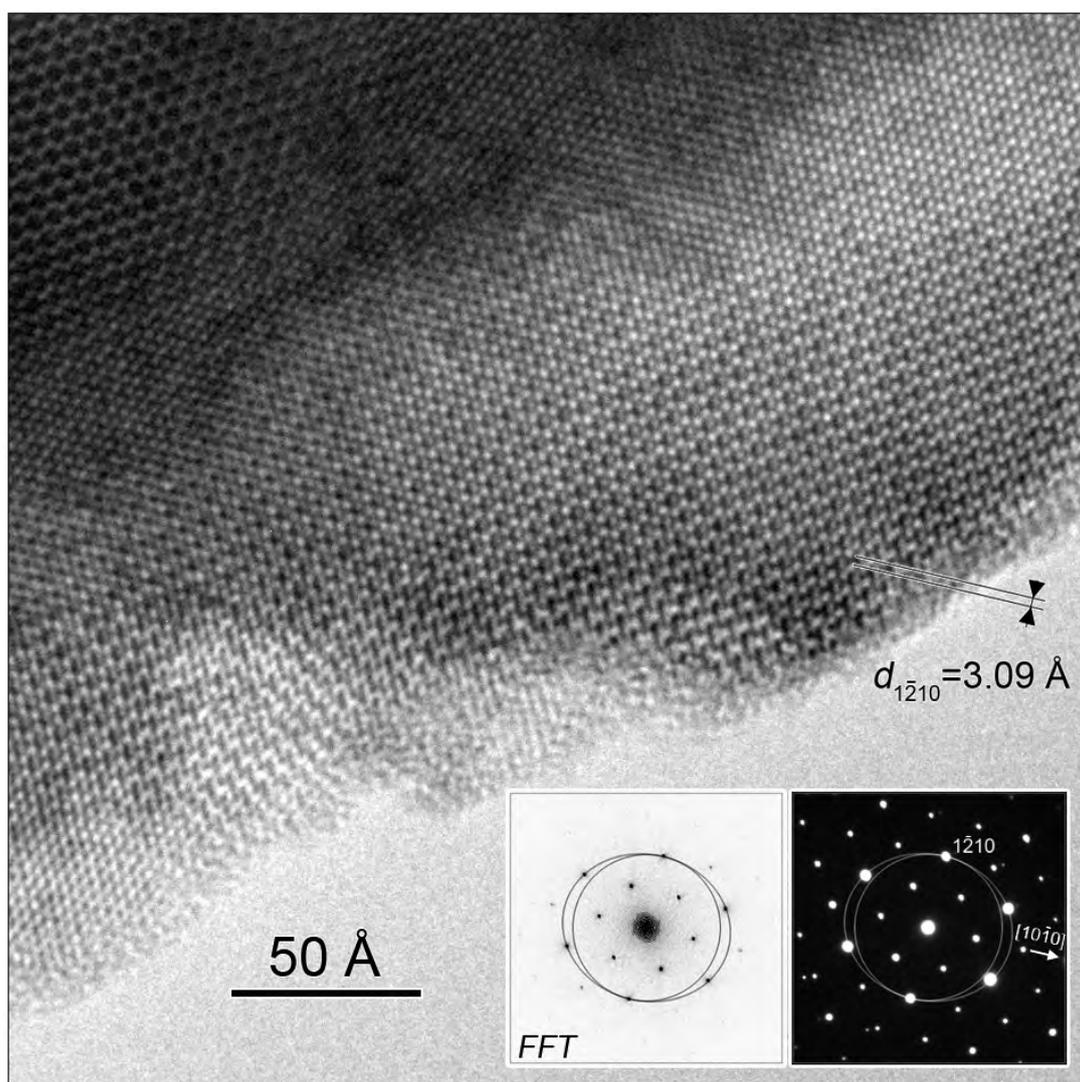


FIGURE 3.8 – Image haute résolution, diagramme de diffraction des électrons et transformée de Fourier de l'image (*FFT* pour Fast Fourier Transform) suivant un axe de zone pseudo-ternaire présentant une déformation (de compression) d'environ 12% dans une direction $[10\bar{1}0]$.

1. Le porte objet à double inclinaisons permet des rotations de $\pm 20^\circ$ environ.

Le diagramme de diffraction des électrons correspond à une aire sélectionnée par un diaphragme situé dans le plan image de la lentille objectif, beaucoup plus grande que l'aire de l'image haute résolution. D'après la transformée de Fourier de cette image, on retrouve bien les caractéristiques de la déformation observées en diffraction électronique. La déformation apparaît se produire suivant une direction particulière $[10\bar{1}0]$ (ou $[\bar{1}010]$) de la maille hexagonale. Etant donné qu'une simple compression suivant $[10\bar{1}0]$ créerait de trop courtes distances entre atomes, une déformation par cisaillement de la maille hexagonale dans la direction $[10\bar{1}0]$ (ou $[\bar{1}010]$) est beaucoup plus probable car cela permet de conserver un volume de maille constant et des distances entre atomes assez semblables. L'objectif a donc été d'ajuster la valeur de l'angle de cisaillement par des simulations réitérées du diagramme de diffraction des électrons qui étaient comparées au diagramme expérimental. Pour ajuster précisément cet angle, toutes les réflexions observées dans un rayon d'environ 16 \AA^{-1} ont été considérées. Une simulation de l'image haute résolution a ensuite été effectuée à partir du modèle de structure atomique de groupe d'espace $R3c$ cisillé (i.e. de groupe $P1$).

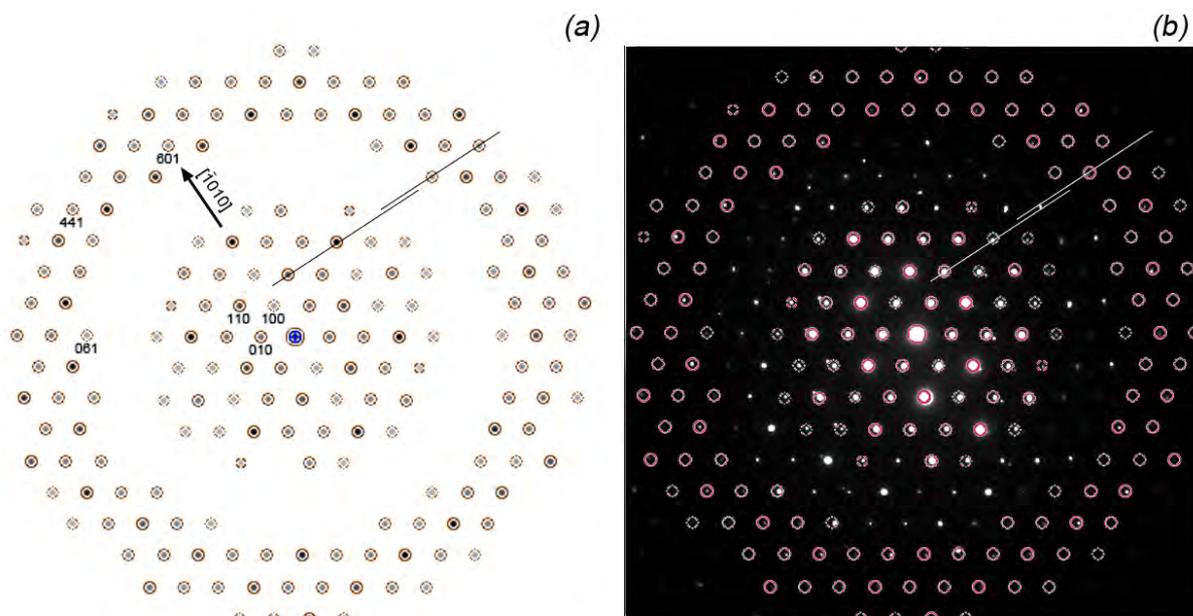


FIGURE 3.9 – (a) Simulation finale de la diffraction électronique et (b) comparaison avec le diagramme de diffraction expérimental. La direction du cisaillement $[10\bar{1}0]$ est indiquée par une flèche. Le décalage entre les zones de Laue d'ordres 0 et +1, dû à une petite translation égale à la composante du vecteur $(0, 0, 1)$ triclinique dans la direction du vecteur $(1, 0, 0)$ est indiqué par deux traits (voir texte).

La figure 3.9(a) montre la simulation finale de la diffraction de la structure trigonale cisillée selon un angle α_c de 28.61° dans la direction $[\bar{1}010]$. L'axe de zone de cette diffraction est issu de la transformation de l'axe $[0001]$ du système hexagonal en un axe de zone $[001]$ d'une maille triclinique de groupe d'espace $P1$. Les conditions de simulation (i.e. épaisseur de cristal en nm, angle d'acceptance et angle de convergence en mrad et déviation en \AA^{-1}) ont été réglées pour mettre en évidence les zones de Laue d'ordres 0 et +1 et obtenir des spots très fins (i.e. faisceau de très faible convergence). L'indexation de la diffraction est automatiquement générée par le programme. Les positions de chaque

réflexion ont été enregistrées sous forme de cercles entourant chaque spot dans un fichier d'image transparente, pour effectuer ensuite une comparaison avec la diffraction expérimentale, montrée sur la figure 3.9(b). Sur la zone de Laue d'ordre 0, les intensités des couples de réflexions (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}l)$ ne sont pas parfaitement symétriques en raison d'un léger écart par rapport à l'axe de zone $[00\bar{1}]$ triclinique, ce qui peut expliquer en partie des petits écarts de position de plusieurs réflexions par rapport aux centres des cercles². Ces écarts sont un peu plus importants pour la zone de Laue d'ordre +1, mais chaque tache se trouve bien à l'intérieur d'un cercle. Il y a une petite translation entre les zones de Laue d'ordres 0 et +1 qui résulte d'une composante du vecteur c^* (voir le dessin du réseau réciproque de la maille triclinique sur la figure 3.10).

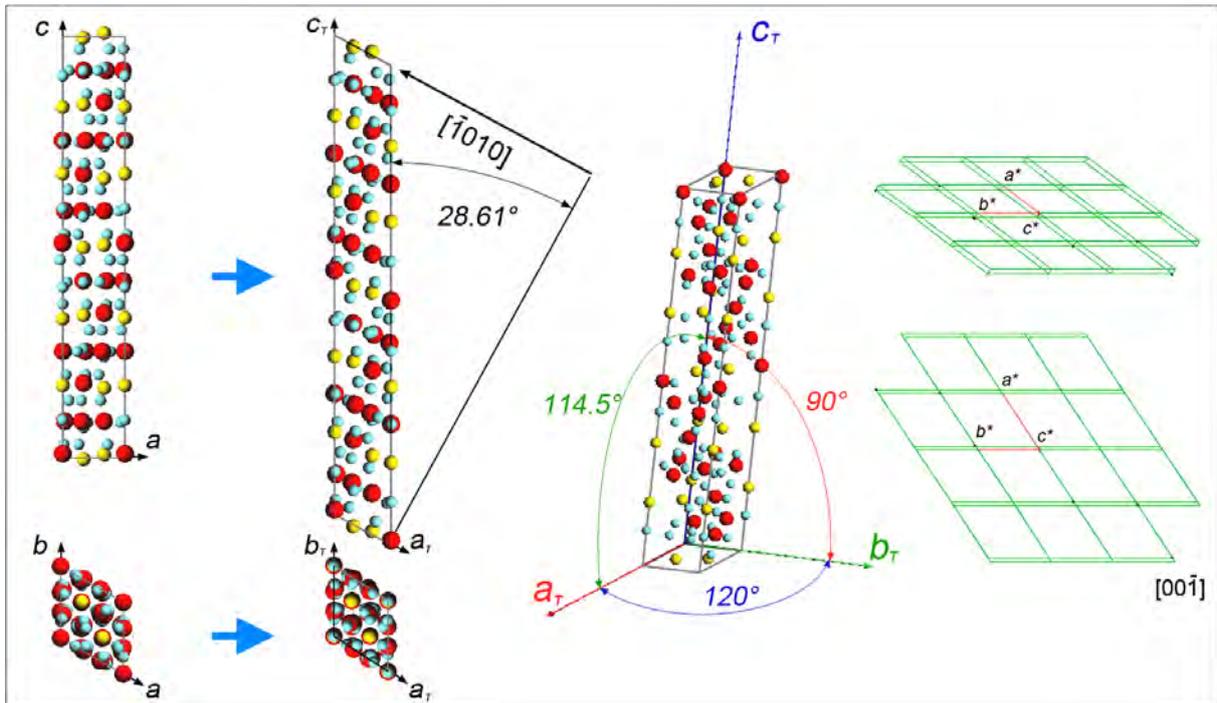


FIGURE 3.10 – Cisaillement de la maille hexagonale dans la direction $[\bar{1}010]$ et d'un angle de 28.61° en maille triclinique et, à droite, réseau réciproque de la maille triclinique.

La figure 3.10 montre le modèle de structure triclinique obtenue à partir du cisaillement de $\alpha_c = 28.61^\circ$ de la structure trigonale selon une direction $[\bar{1}010]$ (représentée dans le système de maille hexagonale). Le déplacement du site Ta(2) à l'intérieur des octaèdres TaO₆, qui avait permis d'obtenir les simulations d'images de la figure 2.13 a été conservé. Les paramètres de maille de la structure triclinique $P1$ sont $a_T = 6.194 \text{ \AA}$, $b_T = 6.194 \text{ \AA}$, $c_T = 41.6904 \text{ \AA}$, $\alpha_T = 90^\circ$, $\beta_T = 114.5^\circ$ et $\gamma_T = 120^\circ$. La maille contient 102 sites atomiques (12 Na, K, 24 Ta et 66 O). Dans ce cas, le taux de contraction dans une direction perpendiculaire aux plans $\{100\}$ de la structure triclinique est de 12.21% par rapport à une direction parallèle $[\bar{1}010]$ de la structure trigonale et un allongement de 13.9% suivant l'axe ternaire, i.e. le taux de contraction 12.21% est égal à $(d_{\bar{1}010} - d_{100})/d_{\bar{1}010}$ et l'allongement de 13.9% à $(c_T - c)/c$. A noter que la structure cisailée peut éventuellement correspondre

2. qui sont fonction d'écarts entre la sphère de Laue de rayon $1/\lambda = 39.84 \text{ \AA}^{-1}$ et des petits bâtonnets de longueur inversement proportionnels à l'épaisseur du cristal centrés aux nœuds du réseau réciproque (par exemple, des bâtonnets d'environ 0.084 \AA^{-1} pour une épaisseur de 1.2 nm), .

à une structure monoclinique de paramètres de maille $a_M = a_T \cdot \cos 30^\circ$, $b_M = b_T$, $c_M = c_T$, $\alpha_M = 90^\circ$, $\beta_M = 90^\circ + \alpha_c = 118.61^\circ$, $\gamma_M = 90^\circ$.

Sur la figure 3.11, la comparaison entre des images simulées de la structure triclinique orientée suivant un axe de zone [001] et une partie de l'image haute résolution de la figure 3.8 permet de constater que les franges de réseau présentent bien une même géométrie. Les variations de contraste, bien que différentes, sont néanmoins similaires, ce qui permet d'estimer que les coordonnées des sites atomiques du modèle sont assez proches de la réalité.

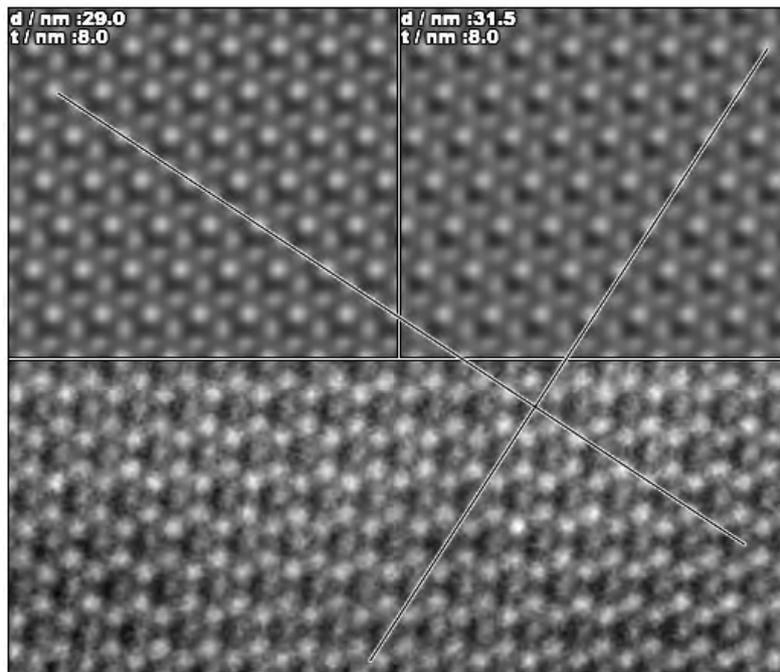


FIGURE 3.11 – Comparaison entre images simulées (en haut) et une partie de l'image haute résolution montrée sur la figure 3.8. Les lignes indiquent que les traces des franges de réseau $(100)_T$ et $(\bar{1}20)_T$ sont bien sans déviation entre l'image haute résolution et les simulations.

3.4 Discussion et conclusion

D'après des mesures de déplacement piézoélectrique en vibrométrie optique sur cette phase trigonale, Audier et al. [24] ont trouvé une valeur maximale de déplacement de plus 5000 pm (ou 5 nm) sur une couche de 67 nm d'épaisseur, en appliquant une tension crête de 535 V à 3.31 kHz, soit un taux de déformation d'environ 7.5%. L'échantillon utilisé était celui montré sur la figure 1.1. Il était monté entre deux électrodes métalliques avec son substrat de silicium et une feuille de mica entre deux couches de colle cyanoacrylate. Le diamètre du faisceau laser permettant de mesurer une vitesse de déplacement par effet Doppler en fonction des alternances de champ électrique était au minimum de 10 microns. Cependant, le film d'or servant d'électrode sur la surface de l'échantillon ne permettait pas d'identifier le type de grain testé. La force de Coulomb créée entre les deux électrodes donnait également lieu à un déplacement, probablement par déformation majoritaire de la colle et du mica. Mais cet effet pouvait être facilement discriminé de l'effet piézoélectrique

car il est d'une fréquence double de celle du déplacement piézoélectrique³. Sur la figure 3.12, j'ai recopié une figure de la ref. [24] indiquant que le déplacement piézoélectrique varie linéairement en fonction de la tension crête U_c tandis que le déplacement de Coulombs varie en U_c^2 .

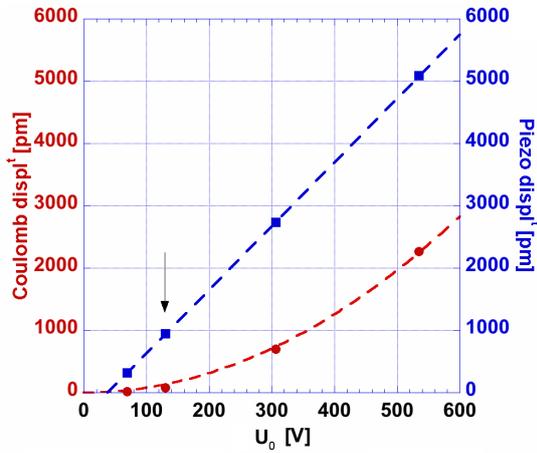


FIGURE 3.12 – Copie d'une figure de la ref. [24] sur des valeurs maximales de déplacements piézoélectriques (et de Coulombs) mesurées par vibrométrie optique sur une couche constituée majoritairement de phase trigonale (La flèche indique une mesure à 5kHz au lieu de 3.31 kHz pour les autres).

Vis-à-vis de ces anciens résultats, les amplitudes de déformations déduites des présentes observations en MET confirment donc que des déformations extrêmement importantes se produisent dans la phase piézoélectrique $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ($x = 0.93$) par application d'un champ électrique.

La plus grande déformation observée résulte d'une transition trigonale \rightarrow triclinique (ou peut être monoclinique en changeant a_T en $a_M = a_T \cos 30^\circ$ pour $\gamma = 90^\circ$ et β égal à l'angle de cisaillement plus $\pi/2$). Cette aptitude à une grande déformation est apparemment obtenue lorsque la direction du champ électrique s'opposant au passage du faisceau d'électrons est différente de celle de l'axe polaire de la structure trigonale, i.e. lorsque la zone d'axe d'ordre 3 est obtenue pour une forte inclinaison de l'échantillon.

Comme des recherches bibliographiques pour trouver des travaux mentionnant une déformation de phase piézoélectrique par interaction du faisceau d'électrons d'un MET n'ont donné aucun résultat, il semble que ce cas de déformation constitue un résultat original. Notons cependant qu'il est probable qu'aucune contrainte ne s'oppose à la déformation du dernier grain présentement étudié. Pour des grains jointifs de grands diamètres d'une couche très mince de quelques dizaine de nanomètres d'épaisseur, ces contraintes peuvent être très faibles pour permettre de grandes déformations, ce qui serait le cas des couches testées en vibrométrie optique [24]. Par contre, pour une céramique polycristalline massive, des contraintes entre grains voisins beaucoup plus fortes doivent limiter leurs déformations.

3. La force de Coulomb est toujours attractive par inversion du champ électrique alors que la déformation piézoélectrique s'inverse avec l'inversion des moments dipolaires. J'indiquerai au chapitre 5, à propos de nouvelles mesures en vibrométrie optique, que des harmoniques de vibration sont aussi à considérer.

Chapitre 4

Formation de défauts structuraux

Résumé : La formation de défauts structuraux dans les structures monocliniques mL - Ta_2O_5 a été étudiée par cristallisation à $850^\circ C$ sous atmosphère O_2 - H_2O de couches minces amorphes déposées sur des substrats de silicium (001) par MOCVD à injection. Ces défauts ont été observés par MET haute résolution. Ils correspondent à des alignements de lacunes Ta^{5+} et, peut être de lacunes O^{2-} , de direction [001] et rassemblés à des joints de domaines en rotations de $\pm 2\pi/3$ ou $\pm 2\pi/6$ autour de [001]. Différentes pressions partielles de gaz H_2O mélangé à de l'oxygène ont été obtenues par barbotage de O_2 dans de l'eau déionisée ainsi que dans des solutions aqueuses de Na_2CO_3 - K_2CO_3 maintenues à différentes températures entre 25 et $45^\circ C$. La concentration en défauts structuraux augmente considérablement avec la pression partielle de H_2O et le temps de traitement thermique d'après des résultats d'analyses en diffraction des rayons X, obtenus conjointement à des observations en microscopie électronique à transmission. Des défauts structuraux similaires, incluant principalement des ions K^+ d'après des analyses chimiques en XEDS, ont été observés en utilisant du gaz H_2O par barbotage de O_2 dans des solutions aqueuses de Na_2CO_3 - K_2CO_3 . Les ions Na^+ contribuent principalement à la formation d'une autre phase de composition proche de $(Na_{0.8}K_{0.2})_2Ta_4O_{11}$ et de structure du type natrotantite.

Dans une discussion relative à la neutralité électrique de ces défauts, les lacunes Ta^{5+} sont supposées être occupées par des H^+ sous forme de groupes hydroxyles pontés Ta-OH-Ta, qui seraient stables à haute température, car ces défauts sont encore observés par MET après plusieurs traitements thermiques jusqu'à $850^\circ C$ sous vide, pendant 2 heures. Une preuve de la présence d'atomes d'hydrogène dans Ta_2O_5 a été recherchée à partir d'analyses en spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Des profils de variation d'émissions d'ions H^- , $^{18}O^-$, TaO^- et $^{30}Si^-$ (ou d'ions H^+ , $^{18}O^+$, Ta^+ et TaO^+) ont été mesurés au travers de l'épaisseur des couches par des abrasions successives. Des analyses spatiales 3D, avec une résolution de l'ordre de $0.1 \mu m$, ont également été réalisées. Les résultats obtenus indiquent que des échantillons sans et avec ces défauts structuraux contiennent bien des répartitions homogènes d'atomes d'hydrogène.

4.1 Introduction

La présence de lacunes Ta^{5+} dans Ta_2O_5 a été considérée au chapitre 2 pour expliquer un mécanisme de transformation de Ta_2O_5 en $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$, établi sur la base de relations d'orientations cristallographiques spécifiques entre ces phases et d'un

rapport rationnel de franges de réseau (hkl) à l'interface entre les deux structures ; c'est-à-dire que trois périodes de franges de réseau (001) de la phase monoclinique Ta_2O_5 donne lieu à la formation de deux périodes de franges de réseau (111) de phase trigonale $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$. Des lacunes de Ta^{5+} ont été observées par microscopie électronique à transmission haute résolution, mais rassemblées en plusieurs colonnes [001] à des joints de domaines de Ta_2O_5 de même axe de zone [001] dans des films minces déposés par électro-spray (ESD) puis cristallisés à 890°C sous oxygène. Il a été avancé que si ces défauts linéaires correspondent à des colonnes de lacunes Ta^{5+} ou de lacunes de Ta^{5+} et O^{2-} de mêmes coordonnées x, y , la neutralité électrique doit alors provenir de la présence d'autres cations. Contrairement aux propositions de différents cristallographes sur la présence de lacunes O^{2-} ou d'interstitiels Ta^{5+} permettant d'ajuster une stoechiométrie Ta_2O_5 [35, 38, 41], il a été suggéré que la neutralité électrique de l'oxyde de tantale est due à la présence de protons H^+ ou de cations métalliques M^+ sous forme de ligands hydroxyles pontés Ta-OH-Ta ou de ligands Ta-OM-Ta. La formation de ligands Ta-OH-Ta dans l'oxyde de tantale se justifiait par la forte sensibilité à l'humidité du précurseur chimique utilisé pour le dépôt par ESD (i.e. l'hydrolyse de groupes alcoxydes $O-C_2H_5$ du précurseur tétraéthoxyde pentanedionate de tantale (V)). Des groupes hydroxyles -OH permettant d'envisager une éventuelle propriété de conduction protonique, un mécanisme de diffusion des protons le long de ces défauts linéaires a été suggéré par analogie à la conduction d'ions hydroxonium H_3O^+ dans l'eau, proposée initialement par de Grotthuss en 1806 [103] (encart 2.5.1 et figure 2.6).

Compte tenu de ces résultats, mon objectif a été de prouver que la formation de ces défauts structuraux est due à une réaction entre l'oxyde de tantale et H_2O . La formation de ces défauts a été étudiée sur des films minces préparés dans un état amorphe par MOCVD à injection puis cristallisés sous balayage de gaz O_2 et O_2-H_2O . Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission haute résolution et analyse chimique XEDS. Les résultats expérimentaux, présentés dans la section 4.3. sont relatifs à des caractérisations structurales de films Ta_2O_5 cristallisés sous oxygène pur (paragraphe 4.3.1) et à des variations de la concentration en défauts formées en fonction de différents paramètres : pression partielle de H_2O , durée de traitement thermique, gaz H_2O obtenu à partir d'eau déionisée ou de solutions aqueuses $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (paragraphe 4.3.2 et 4.3.3). Avec une mise en évidence d'atomes d'hydrogène contenus dans ces échantillons par des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) (section 4.4.2), la formation possible de groupes hydroxyles pontés Ta-OH-Ta, stables à haute température, est discutée.

4.2 Procédures expérimentales

Les expériences de cristallisation ont été réalisées sur des films minces de 70 à 80 nm d'épaisseur, déposés par décomposition chimique d'une vapeur d'organo-métallique (MOCVD) sur des substrats de silicium (001) chauffés à 570-580°C. La technique de MOCVD utilisée, brièvement décrite dans l'encart 4.2, comprend une source de précurseur à injection. Une description du procédé de MOCVD à injection peut être consultée dans l'article de ses inventeurs, Sénateur et al. [30]. Le précurseur chimique était la diméthyl-amino-éthoxyde de tétraéthoxyde de tantale (Laboratoire Multivalent, Ltd, UK) entraîné par un mélange de gaz vecteurs argon et oxygène.

4.2 Principe de la MOCVD à injection

La CVD est basée sur la décomposition de molécules de précurseurs à l'état vapeur adsorbées à la surface d'un substrat. L'apport de matière à la surface du substrat dépend des coefficients de diffusion des espèces et de l'épaisseur d'une couche limite dans laquelle la vitesse du flux gazeux passe de sa valeur moyenne loin du substrat à une valeur nulle à la surface de celui-ci. Une fois les espèces actives adsorbées à la surface, ce sont les lois de la thermodynamique chimique qui déterminent les réactions qui ont lieu. La qualité du dépôt résulte de leur cinétique respective dans les étapes suivantes :

1. - le transport en phase gazeuse des précurseurs vers la couche limite et la diffusion des molécules de précurseurs à travers la couche limite,
2. - l'adsorption de ces molécules à la surface du substrat et leur décomposition,
3. - la diffusion des atomes à la surface et leur fixation sur un site de germination ou de croissance du film, et
4. - la désorption des produits de la réaction et leur transport à travers la couche limite jusqu'à leur évacuation.



Injecteur et réservoir de précurseur

La MOCVD à injection consiste à réaliser une évaporation flash de micro quantités de solution renfermant les précurseurs dans une enceinte sous vide. L'injection est réalisée grâce à une ou plusieurs micro-électrovannes rapides pilotées par ordinateur, telles que celles employées dans l'industrie automobile. Chaque électrovanne est couplée à un réservoir contenant le précurseur pressurisé par une arrivée de gaz neutre. L'extrémité de l'injecteur débouche dans une enceinte sous vide puis dans une chambre d'évaporation. L'enceinte est thermostatée à une température au moins égale à celle de l'évaporateur pour éviter la condensation du précurseur. Les gaz sont ensuite entraînés jusqu'à la surface chauffée du substrat. La solution utilisée est constituée de précurseur organométallique dissous dans un solvant adapté à ce procédé.

Les vapeurs entraînées jusqu'à la zone de réaction par un flux gazeux assurant le rôle de gaz vecteur et de comburant sont décomposées au voisinage du substrat (plaque de silicium) placé à l'intérieur d'un four.

Un système de pompage maintient un vide de quelques torrs dans l'enceinte et assure l'évacuation des résidus de la réaction. Les différentes caractéristiques des dépôts; vitesse de croissance, épaisseur, composition, morphologie et structure sont contrôlées par :

- la nature de la solution source (précurseurs, solvants, concentrations,
- la séquence d'injection (durée et fréquence d'ouverture de l'injecteur, pressurisation du réservoir, nombre total d'injections,
- les températures du substrat et de l'évaporateur,
- la pression totale dans l'enceinte,
- la nature et le débit des gaz vecteur/actifs.

L'ajustement de tous ces paramètres nécessite un grand nombre d'expériences.

Les couches minces ont ensuite été cristallisées par traitements thermiques sous balayage de O_2 pur ou d'un mélange de gaz O_2 - H_2O de pression partielle en H_2O variable. Le gaz H_2O a été obtenu par barbotage d'un faible flux d'oxygène ($16 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans l'eau pure déionisée ou dans une solution aqueuse Na_2CO_3 - K_2CO_3 , chauffée à différentes températures comprises entre 25 et 45°C. Dans ces conditions, les pressions partielles de H_2O , considérées comme proches de celles d'équilibres thermodynamiques, se situent dans une plage de 3 à 15 kPa. La concentration molaire de la solution aqueuse Na_2CO_3 - K_2CO_3 était 0.1M (sauf pour un essai à 0.15M) avec un rapport Na_2CO_3/K_2CO_3 de 90/10 car la formation d'une phase $(Na_{0,93}K_{0,07})_2Ta_4O_{11}$ de type natrotantite pouvait être escomptée.

La plupart des traitements de cristallisation ont été réalisés dans les conditions suivantes : un échantillon de film mince d'environ 1 cm^2 de surface sur son substrat de silicium était placé à l'intérieur d'un tube de silice de 2.5 cm de diamètre puis chauffé à une vitesse de $5^\circ\text{C. min}^{-1}$, jusqu'à environ 200°C sous oxygène pur puis sous mélange de gaz $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ jusqu'à 850°C ; la température de 850°C était maintenue pendant 2 heures avant d'opérer un refroidissement à $5^\circ\text{C. min}^{-1}$; le flux de gaz H_2O était arrêté à environ 200°C avant un complet refroidissement à température ambiante. Quelques autres expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes : (i) du gaz H_2O obtenu à partir d'eau déionisée a été ajouté aux gaz vecteurs argon + oxygène lors de la fabrication de films minces d'oxyde de tantale amorphe par i- MOCVD et la cristallisation a été effectuée sous oxygène pur (dans ce cas, l'état amorphe de la couche mince a été vérifiée par diffraction des rayons X avant le traitement de cristallisation), (ii) la température de 850°C sous mélange de gaz $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a été maintenue pendant 3 heures au lieu de 2 heures et (iii) le gaz H_2O n'a été introduit qu'au cours d'un chauffage entre 200 et 650°C puis le traitement jusqu'à 850°C suivi d'un palier de 2 heures à 850°C et d'un refroidissement, a été achevé sous O_2 pur.

Les films d'oxyde de tantale cristallisé ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur goniomètre $\theta/2\theta$ en utilisant la longueur d'onde d'émission $\text{K}\alpha_1$ du cuivre. Une texture de film mince a été caractérisée par diffraction des rayons X sur un goniomètre de texture. Comme précédemment, les observations MET ont été réalisées sur un JEOL 2011 UHR. Les échantillons de MET étaient soit des petits fragments, obtenus par grattage de la surface du film avec une pointe de diamant et déposés sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone à trous ou des sections au travers de l'épaisseur du film, préparées par polissage mécanique et amincissement ionique. La composition chimique des échantillons a été analysée par spectrométrie à dispersion d'énergie de rayons X (XEDS-INCA d'Oxford Instrument monté sur le MET).

Des simulations d'images haute résolution MET de la structure $11\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ et de défauts structuraux ont été effectuées en utilisant le programme JEMS de Stadelmann [71].

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Cristallisation sous oxygène pur

Tous les diagrammes $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X des couches minces de Ta_2O_5 , cristallisées à 850°C pendant 2 h sous O_2 pur ne présentaient que deux réflexions intenses. Un exemple est montré sur la figure 4.1(a) où la première réflexion intense correspond à la réflexion (200) d'une ou de plusieurs phases monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ et la deuxième, à la réflexion (002) du substrat de silicium (001), provenant d'effets de diffraction multiples. La réflexion (200) et les réflexions (201), (202), (400) et (401) de faibles intensités sont caractéristiques des réflexions ($h00$) et ($h0l$) de la sous-maille de Lehovc [81] propre à toutes les structures monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ [34, 35] (cf. section 1.5.2) d'après la comparaison avec le diagramme de poudre de la structure $25\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ où les réflexions de la sous-maille de Lehovc sont indexées en rouge (figure 4.1 (b)).

Les profils en intensité des réflexions (200) et (201) du film mince et de la poudre sont différents (figure 4.1 (c)). Pour le film mince (partie gauche de la figure 4.1 (c)) le calcul des coefficients d'une somme de deux fonctions gaussiennes :

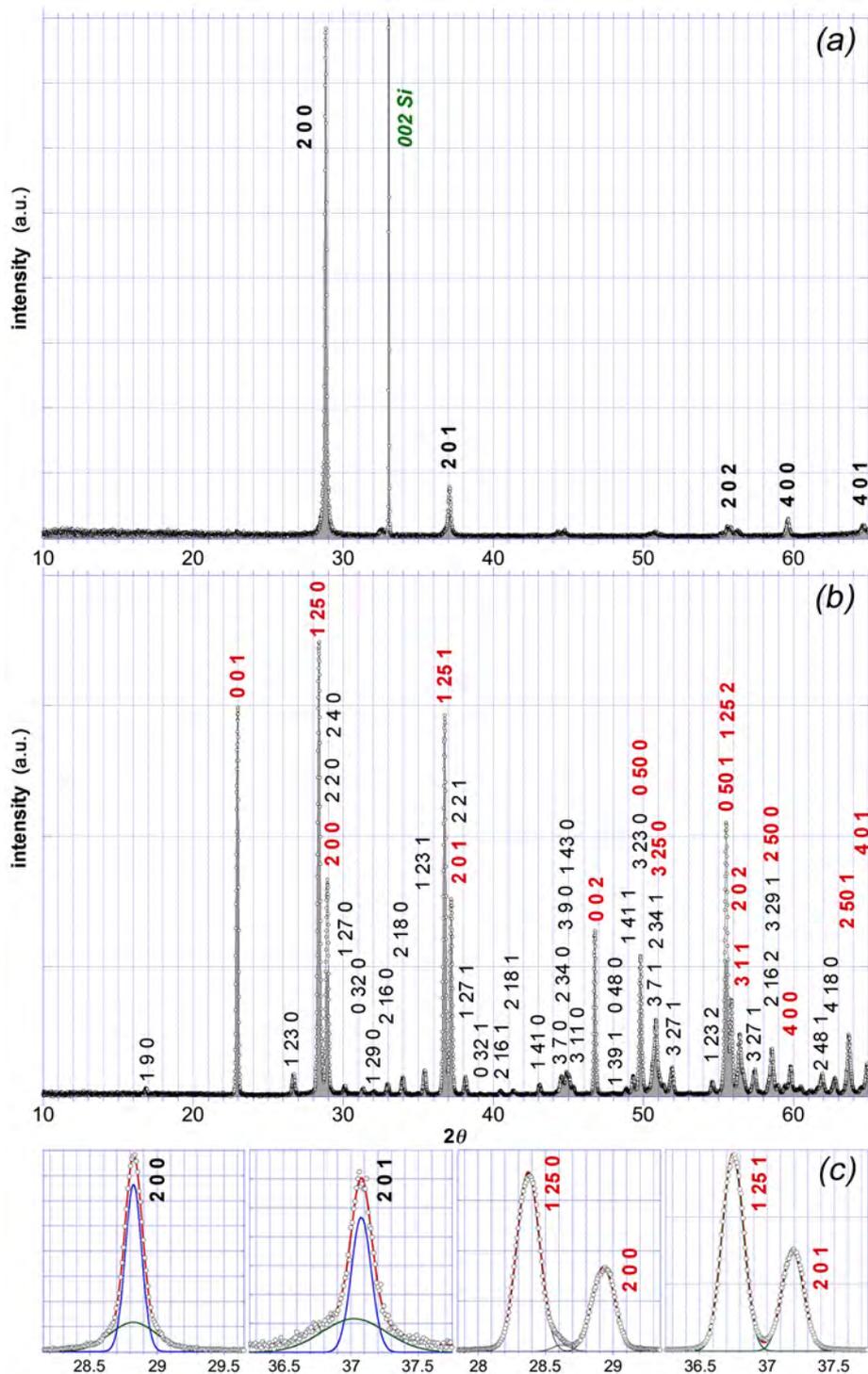


FIGURE 4.1 – (a) diagramme de diffraction des rayons X $\theta/2\theta$ d'un film mince Ta_2O_5 , cristallisé à 850°C pendant 2 heures sous O_2 pur, et (b) comparaison avec le diagramme de poudre de la structure monoclinique $25\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ où les réflexions indexées en rouge correspondent à celles de la sous-maille de Lehovc [81]. (c) comparaison entre les profils $I(2\theta)$ des réflexions (200) et (201) décrites par une somme de deux fonctions gaussiennes dans le cas du film mince (deux figures de gauche) et par une seule fonction gaussienne dans le cas de la poudre $25\text{L-Ta}_2\text{O}_5$. Les coefficients de corrélation de ces ajustements de fonctions gaussiennes sont compris entre 0.998 et 0.999.

$$I(2\theta) = a.\exp\left(-\frac{(2\theta - b)^2}{2c^2}\right) + a'.\exp\left(-\frac{(2\theta - b')^2}{2(c')^2}\right)$$

permet de simuler avec une très bonne précision les profils en intensité ; tandis que pour la poudre issue de deux traitements thermiques successifs à 1210°C et 1000°C, les réflexions (200) et (201) (de même que les réflexions (1 25 0) et (1 25 1)) présentent les profils standards d'une seule fonction gaussienne.

Les déviations standards (ou écart types) des deux fonctions gaussiennes pour chaque réflexion du film mince sont dans des rapports (c'/c) de 2.88 pour (200) et de 3.26 pour (201). Leurs centres (b et b') sont identiques dans le cas de (200) et légèrement différents dans le cas de (201) (i.e. 37.024° et 37.079°). Les déviations standards des fonctions gaussiennes étroites sont proches de celles observées pour la poudre ($c = 0.043$ et 0.052 pour (200) et (201) du film et $c = 0.056$ et 0.061 pour (200) et (201) de la poudre) et leurs centres sont très peu différents, 28.825° et 37.079° pour le film et 28.93° et 37.191° pour la poudre. Le fait de déconvoluer des profils d'intensité en deux fonctions gaussiennes semble indiquer que deux phases ou deux états structuraux sont à distinguer dans le film mince. Compte tenu d'un élargissement d'origine instrumentale de l'ordre de 0.04° à mi-hauteur des raies de diffraction, la taille moyenne des domaines cohérents (L) dans la direction du vecteur de diffraction (2, 0, 0), estimée à partir de la formule de Scherrer ($\Delta(2\theta) \simeq 0,9\lambda/L.\cos\theta$) et appliquée à la gaussienne étroite, correspond à environ 60-75nm, c'est-à-dire à l'épaisseur de la couche mince, environ. Pour la gaussienne large, la taille moyenne des domaines cohérents serait beaucoup plus petite. Toutefois, il est possible que la largeur de cette gaussienne provienne au moins en partie d'un effet de contrainte.

Différentes structures mL -Ta₂O₅ ont été identifiées par MET dans cette couche mince. Par exemple, des observations permettant d'identifier la structure 19L-Ta₂O₅ (présentée au chapitre 1 figure 1.7) sont montrées sur la figure 4.2(a). D'après l'image en champ clair montrant une cross-section de la couche mince sur son substrat il apparaît qu'une couche de SiO₂ de 45 nm d'épaisseur se situe entre la couche cristallisée de Ta₂O₅ de 65 nm et le substrat (001)Si. Etant donné que l'épaisseur de la couche initiale de SiO₂ avant traitement thermique sous flux de O₂, était inférieure à 2-3 nm, cette couche interfaciale s'est probablement formée par oxydation du silicium résultant d'une inter-diffusion d'ions oxygène et d'électrons au travers des couches Ta₂O₅ et SiO₂.

Sur le diagramme de diffraction des électrons, correspondant à une aire sélectionnée de la couche orientée suivant un axe de zone [001], la réflexion ($\bar{1}10$)_o de la sous-maille de Lehovéc peut également s'indexer (1 19 0) en comptant les espacements périodiques entre réflexions selon une direction parallèle à [010]. On obtient donc une valeur de $m = 19$ caractéristique d'une structure 19L-Ta₂O₅. Le léger contraste de franges observé sur l'image champ clair est dû à la périodicité de $b/2 = 19b_0/2 = 69.54/2 \text{ \AA} \simeq 3.5$ nm. La figure 4.2(b) montre un autre exemple relatif à une structure 11L-Ta₂O₅. Sur la diffraction électronique d'axe de zone [001] la réflexion ($\bar{1}10$)_o correspond aussi à (1 11 0) et donc à $m = 11$. A partir d'une simulation de l'image haute résolution (montrée en bas de la figure 4.2(b)) et d'une projection [001] de la structure atomique, on peut vérifier que les positions des points de contraste noir correspondent bien aux projections [001] des colonnes d'atomes Ta-O. Les chaînes de polyèdres TaO₇ en zigzag, représentées en couleur bleue claire, donnent lieu à un léger contraste de franges en gris clair.

Les résultats d'analyses chimique par XEDS ont révélé les éléments Ta et O uniquement. Notons qu'une analyse quantitative de la teneur en élément léger comme l'oxygène

est trop imprécise pour déterminer une composition de l'oxyde de tantale.

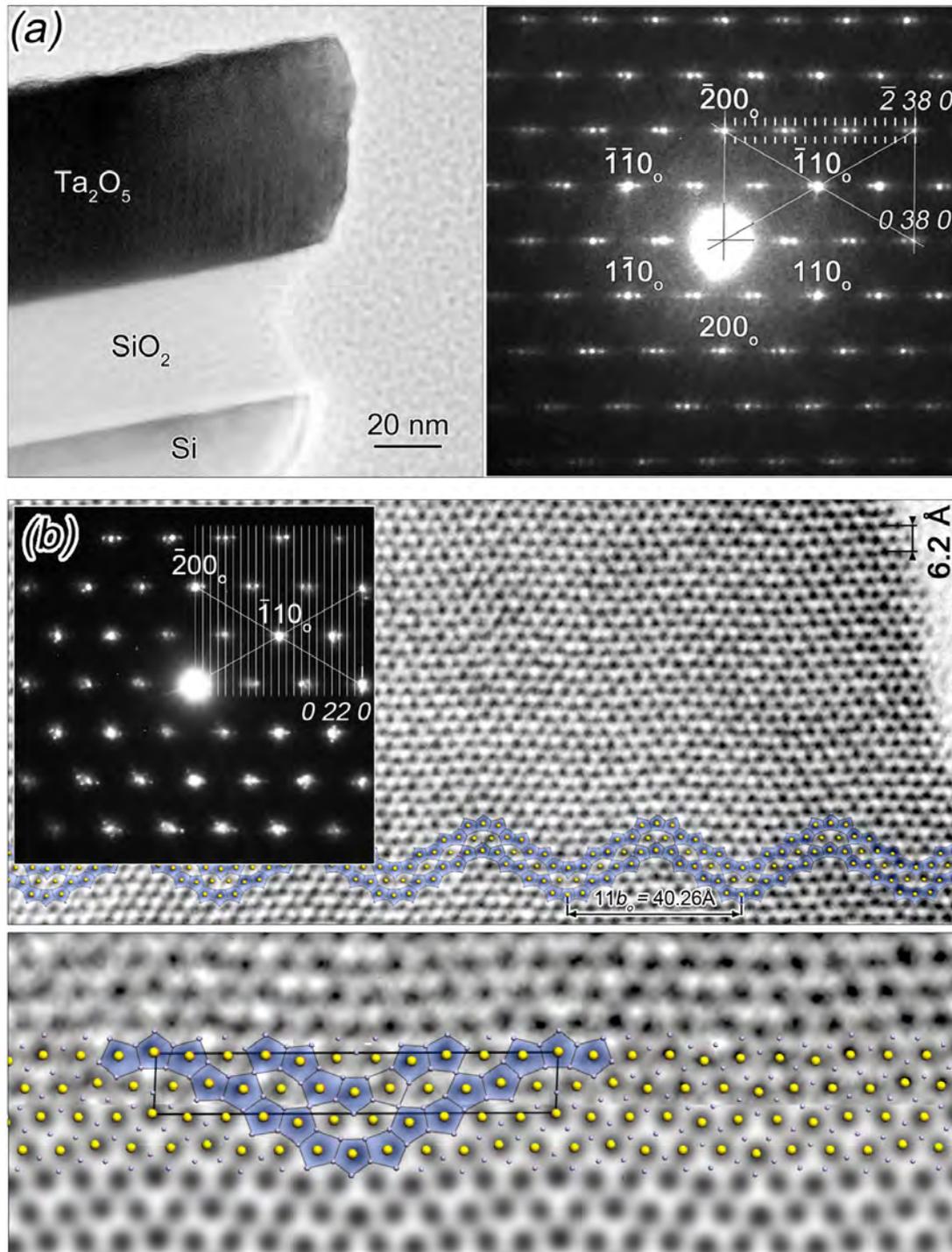


FIGURE 4.2 – Deux exemples d’observations MET sur des sections de la couche texturée de Ta_2O_5 : (a) cas d’une structure 19L- Ta_2O_5 présentant un axe $[100]$ à environ 10° de la normale au plan du substrat $(001)\text{Si}$; (b) cas d’une structure 11L- Ta_2O_5 (voir texte).

Le diagramme de la figure 4.1(a) étant caractéristique d’une texture, cette dernière a été étudiée en utilisant un goniomètre de texture (figure 4.3). Le faisceau de rayons X ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$) était collimaté sur 1 mm^2 avec un ajustement précis du point d’impact de ce faisceau

au centre de la surface de l'échantillon au cours de rotations en azimut φ et polaire χ .

L'axe de rotation en φ était normal à la surface de l'échantillon, i.e. parallèle à l'axe du substrat [001]Si. Pour un angle 2θ de 28.825° , correspondant à l'angle de Bragg du vecteur de diffraction Q_{200} , des scans $I(\chi)$ ont été mesurés pour $-80^\circ \leq \chi \leq 80^\circ$ à différentes valeurs d'angle φ incrémentées par pas de 10° entre 0 et 170° .

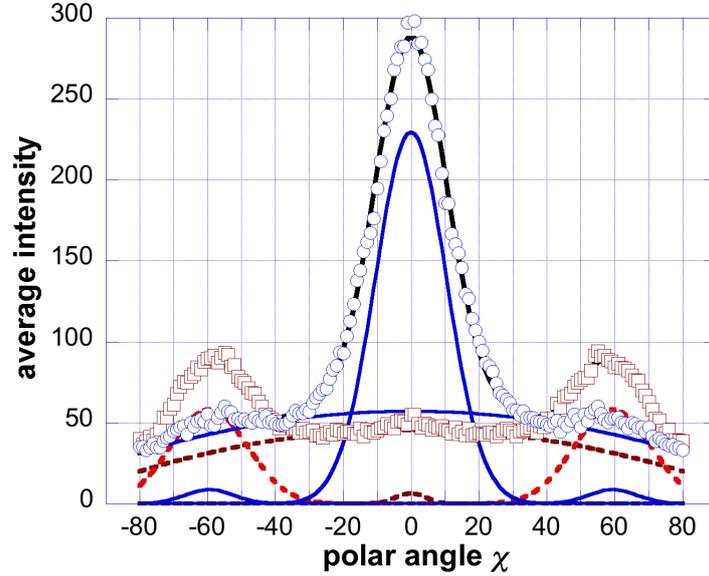


FIGURE 4.3 – Caractérisation de la texture du film mince de Ta_2O_5 relative au diagramme de diffraction des rayons X en $\theta/2\theta$ montré sur la figure 4.1(a) : Les cercles bleus et carrés rouges correspondent aux valeurs moyennes de 17 scans en χ pour des angles 2θ correspondant respectivement aux réflexions (200) et (110). Les courbes gaussiennes et paraboliques ajustées aux variations $I(\chi)$ et du bruit de fond pour chaque réflexion (200) et (110) sont respectivement tracées en bleu et rouge.

Ces scans ont été répétés en sélectionnant un angle 2θ de 28.385° correspondant à l'angle de Bragg du vecteur de diffraction Q_{110} de la sous maille de Lehovc et équivalent à un vecteur Q_{1m0} d'une structure monoclinique $mL-Ta_2O_5$. L'angle entre plans (110) et (200) dans la sous-maille de Lehovc est égal à $\tan^{-1}(\frac{a_o}{b_o}) = \tan^{-1}(\frac{6.2}{3.66}) = 59.44^\circ$ (ou -59.44° entre un plan $(1\bar{1}0)$, équivalent à (110), et (200)). Les résultats des scans $I(\chi)$ montraient que les variations d'intensité en fonction de χ pour différentes valeurs d'angle φ étaient semblables, à l'exception de deux scans toutefois, présentant des pics étroits à $\chi \simeq \pm 55^\circ$. Des valeurs moyennes d'intensité $I(\chi)$ ont donc été considérées pour analyser des fonctions de distribution angulaires $I(\chi)$ des plans (200) et (110) (figure 4.3). Les variations d'intensité du bruit de fond, qui dépend de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et donc de l'angle χ , ont été estimées par des fonctions paraboliques $I_b(\chi) = a - (\chi^2)/b$. Ces dernières ajoutées aux fonctions gaussiennes $I_G(\chi) = c \cdot \exp(-\frac{(2\chi-d)^2}{2h^2})$ permettent d'obtenir une représentation satisfaisante des résultats expérimentaux. Les intensités des réflexions (200) sont distribuées sur une courbe gaussienne centrée à χ et $\varphi = 0^\circ$ et sur $-25^\circ \lesssim \chi \lesssim +25^\circ$. Les deux petites courbes gaussiennes centrées à $\chi = \pm 59.44^\circ$ sont dues à une petite fraction de la distribution d'intensité $I(2\theta)$ des réflexions (110) d'angle de Bragg très voisin de celui de la réflexion (200) (28.825° et 28.385° , respectivement). De même, les intensités des réflexions (110) présentent des distributions en fonctions gaus-

siennes similaires à celle de (200) mais centrées à $\chi = \pm 59.44^\circ$ et pour $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$; la petite fonction gaussienne centrée à χ et $\varphi = 0^\circ$ est dans ce cas due à une petite partie de l'intensité $I(2\theta)$ des diffractions (200).

La texture de ce film mince de Ta_2O_5 est donc type fibre, d'axes [100] distribués angulairement selon une fonction gaussienne en deux dimensions centrée sur la normale au plan du substrat (001)Si et étalée sur $\pm 25^\circ$.

Cette texture est différente de la texture de plans $\{110\}_o$ parallèles à la surface du substrat observée par Nakagawa *et al.* [47] pour des films de Ta_2O_5 obtenus par une technique de pulvérisation cathodique. La phase β Ta_2O_5 [104] est considérée par Nakagawa *et al.* [47] ($a_\beta = 7.31\text{\AA}$, $b_\beta = 15.53\text{\AA}$, $c_\beta = 21.54\text{\AA}$, $\beta = 120.35^\circ$). La structure monoclinique de β étant reliée à la sous-maille de Lehovc par les équations vectorielles $\mathbf{a}_\beta = 2\mathbf{b}_o$, $\mathbf{b}_\beta = 4\mathbf{c}_o$, $\mathbf{c}_\beta = 3\mathbf{a}_o - 3\mathbf{b}_o$ (figure 4.3.1), le plan $(110)_o$ de la sous-maille de Lehovc correspond au plan (200) de β Ta_2O_5 .

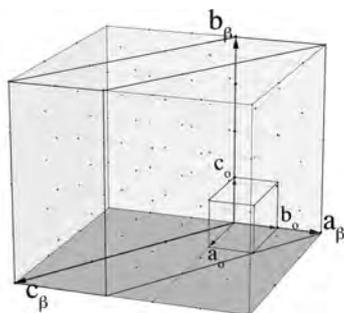


FIGURE 4.4 – Relations vectorielles entre la structure monoclinique de β et la sous-maille de Lehovc : $\mathbf{a}_\beta = 2\mathbf{b}_o$, $\mathbf{b}_\beta = 4\mathbf{c}_o$, $\mathbf{c}_\beta = 3\mathbf{a}_o - 3\mathbf{b}_o$,

Cette texture est aussi différente de la texture de fibre d'axes $[001]_o$ ou $[001]_m \parallel [111]_{rh}$ précédemment analysée sur d'anciens échantillons partiellement transformés en phase trigonale (section 1.5.1 et figure 2.8) ainsi que sur un nouvel échantillon cristallisé dans un creuset d'alumine neuf pour prouver l'origine d'une pollution en Na et K (section 1.4 et figure 1.4).

Il y a donc trois types de texture : (i) celle de Nagakawa *et al.* $(110)_o \parallel (001)_{Si}$; (ii) celle d'axe de fibre $[001]_o \parallel [111]_{rh}$ qui serait issue d'une cristallisation de phase mL - Ta_2O_5 venant à la suite d'un début de cristallisation de l'amorphe en phase trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ orientés en $[111]_{rh}$ selon la normale au plan du substrat, et (iii) celle d'axe de fibre $[100]_o \parallel [001]_{Si}$ observée dans le cas de la présente cristallisation de la couche amorphe sous oxygène pur.

4.3.2 Influence d'une atmosphère O_2 - H_2O

4.3.2.1 gaz H_2O à partir d'eau déionisée

Les résultats d'observations MET des échantillons cristallisés en présence de différents mélanges de gaz O_2 - H_2O m'ont permis de constater que la densité de défauts structuraux dans les phases mL - Ta_2O_5 augmente fortement en fonction de la pression partielle H_2O . Par exemple, la figure 4.5 (a, b) montre deux images en haute résolution associées à des diagrammes de diffraction électronique d'axe de zone [001] obtenus en sélection d'aire, qui sont relatives à deux échantillons cristallisés à 850°C pendant 2 heures sous des pressions partielles de H_2O estimées à 3 kPa (image (a)) et 15 kPa (image (b)). Ces échantillons correspondent aux échantillons 3 et 6 indiqués après dans le tableau 4.1.

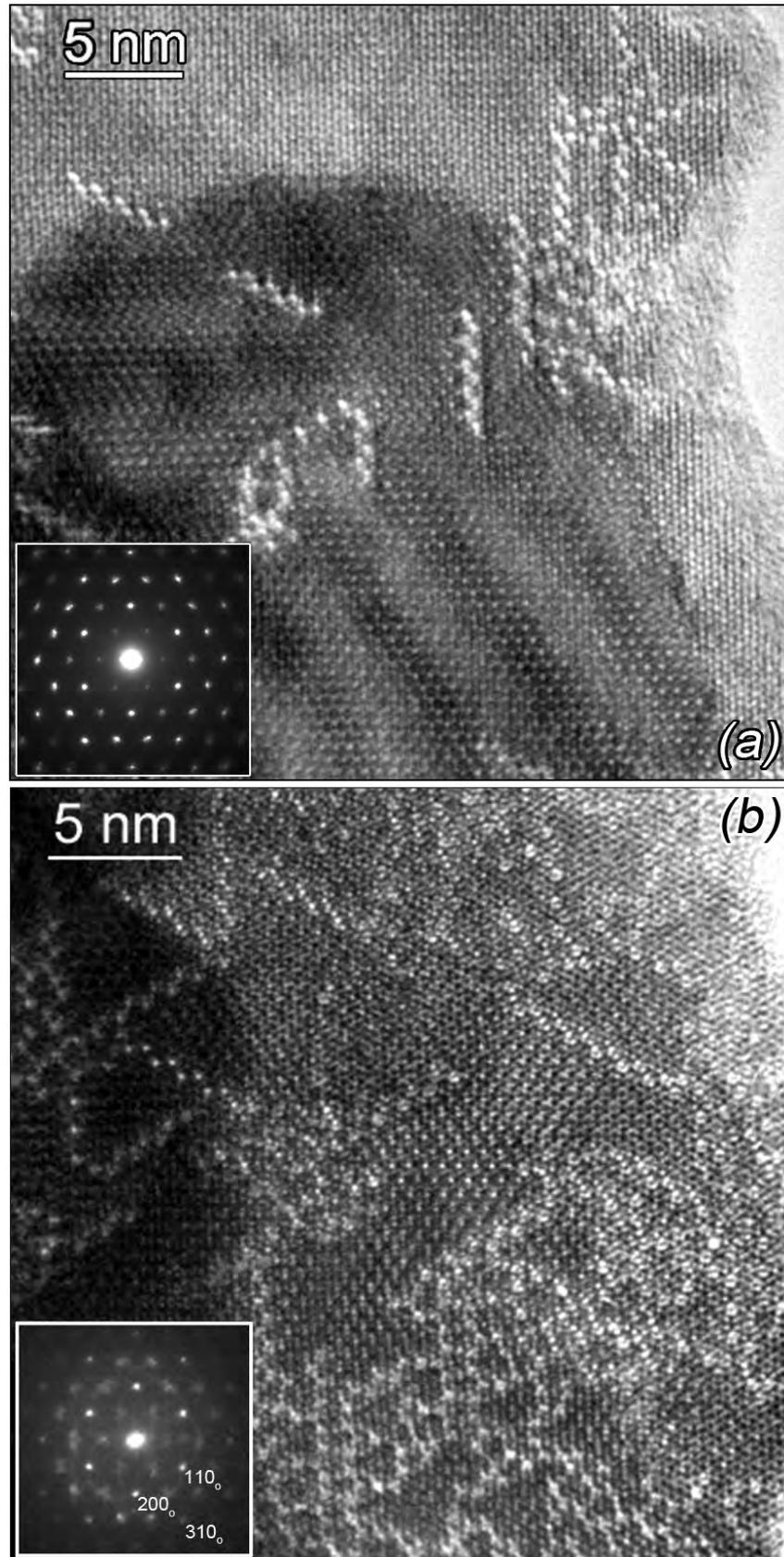


FIGURE 4.5 – Images MET haute résolution de défauts structuraux et diagrammes de diffraction électronique correspondants de deux échantillons cristallisés à 850°C sous des pressions partielles de H₂O de 3 kPa (a) et 15 kPa (b).

Sur l'image (a), les chapelets de défauts ne sont pas distribués de façon homogène mais se situent préférentiellement à des joints de domaines en rotations de 60° ou 120° autour de l'axe de zone $[001]$. Avec l'augmentation de la densité de défauts, il y a une augmentation de la diffusion diffuse observable en diffraction électronique. Seules les réflexions de la sous-maille de Lehovec $(110)_o$, $(200)_o$, $(310)_o, \dots$ selon l'axe de zone $[001]_o$ restent relativement bien définies.

Bien que la structure exacte de ces défauts ne soit pas connue, des résultats de simulations d'images haute résolution permettent au moins de vérifier que des colonnes $[001]$ de sites Ta^{5+} et O^{2-} sont complètement ou partiellement inoccupées. La figure 4.6 montre deux agrandissements d'images haute résolution d'axe de zone $[001]$ où la partie centrale des défauts correspond soit à un point noir manquant (contraste blanc) ou à un point de contraste gris plus ou moins clair. Différentes simulations d'images ont été réalisées pour des taux d'occupation variables aux niveaux de deux sites de Wyckoff Ta^{5+} et O^{2-} de mêmes coordonnées x, y de la structure $11\text{L-Ta}_2\text{O}_5$. Les images simulées de la figure 4.6(b) correspondent, à gauche, à des taux d'occupation nuls pour les sites Ta^{5+} et O^{2-} et, à droite, à un taux nul pour le site Ta^{5+} et un taux de 1 pour le site O^{2-} . Les contrastes obtenus sont semblables à ceux observés sur les images haute résolution. Mais comme ces contrastes peuvent être modifiés de façon continue de blanc à noir en fonction de ces taux d'occupation, la structure des défauts peut comprendre des colonnes de sites Ta^{5+} et O^{2-} complètement ou partiellement inoccupés.

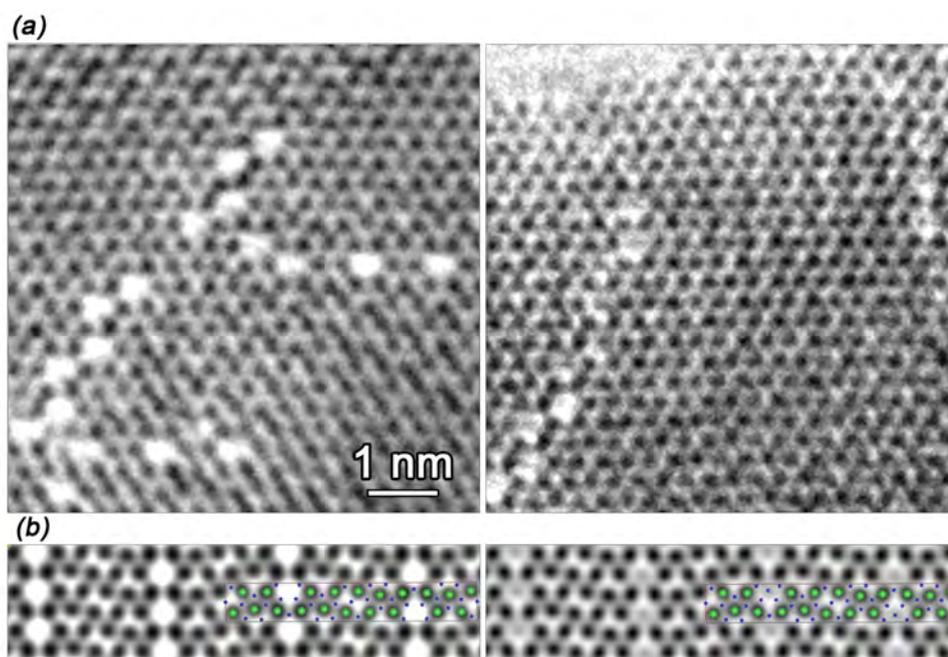


FIGURE 4.6 – (a) Images MET haute résolution de défauts structuraux orientés suivant un axe de zone $[001]$ et (b) images simulées (voir texte).

Des analyses chimiques par XEDS ont systématiquement été effectuées sur chaque échantillon étudié par MET. Pour la plupart des échantillons, seuls les éléments Ta et O ont été détectés. Des traces d'une pollution en potassium ont toutefois été détectées dans quelques échantillons. Dans ce cas, les traitements thermiques ont été répétés sur de nouveaux échantillons après un nettoyage complet de l'installation à l'eau déionisée, ce qui permettait de supprimer (ou de réduire) cette pollution.

La variation de densité des défauts, constatée à partir d'observations en MET, n'est cependant que qualitative en raison des répartitions inhomogènes de ces défauts et du caractère ponctuel des observations. Des analyses par diffraction des rayons X ont donc été réalisées dans le but d'obtenir un résultat caractéristique d'une variation globale de cette densité en fonction de différents paramètres (P_{H_2O} , T et *temps* de traitement thermique). Les changements observés par diffraction des électrons, tels que ceux observés entre les deux diagrammes de diffraction de la figure 4.5, indiquaient que ce type de résultat était susceptible d'être obtenu par diffraction des rayons X. Tous les films traités thermiquement en présence de mélanges de gaz O_2 - H_2O ont été analysés par diffraction des rayons X sur goniomètre $\theta/2\theta$. Sur chaque diagramme de diffraction, la réflexion (200) a été observée comme étant la plus intense ; indiquant une texture de fibre d'axe [100] normal au plan du substrat (001)Si, telle que celle précédemment caractérisée par diffraction sur goniomètre de texture. Par exemple, le diagramme de diffraction des rayons X, montré sur la figure 4.7(a) est relatif à un échantillon cristallisé sous une pression partielle de H_2O correspondant à une pression d'équilibre d'environ 3 kPa à 25°C (échantillon 3 du tableau 4.1). L'analyse du profil de la réflexion (200) correspond à une somme de deux fonctions gaussiennes légèrement décalées l'une par rapport l'autre en 2θ (insert de la figure 4.7(a)).

Par comparaison avec la déconvolution du profil de réflexion (200) obtenue pour le film de Ta_2O_5 cristallisé sous oxygène pur (figure 4.1(c)), l'effet du gaz H_2O est d'augmenter l'intensité du large pic Gaussien. Pour d'autres conditions expérimentales indiquées dans le tableau 4.1, l'intensité de ce pic gaussien augmente fortement avec une augmentation de la pression partielle de H_2O , aux dépens de l'intensité du pic gaussien étroit. Les couples de courbes gaussiennes présentent aussi des décalages de plus en plus importants vers des angles de Bragg plus petits (figure 4.7(b) et tableau 4.1). D'après les résultats rapportés dans le tableau 4.1, cet effet se traduit par une augmentation de rapport des intensités intégrées du large pic gaussien sur la somme des deux pics, $R_{(def.)/((200)+(def.)})$ en fonction d'une augmentation de la pression partielle de H_2O (échantillons 3, 4 et 6) ainsi que du temps de traitement à 850°C (échantillons 4 et 5).

TABLE 4.1 – Positions en 2θ et rapports d'intensités intégrées du large pic Gaussien sur la somme des deux pics Gaussien pour des échantillons cristallisés dans différentes conditions. L'échantillon 1 correspond à celui de la figure 4.1(c) et les échantillons 2 à 6 à la figure 4.7(b).

Echantillon	P_{H_2O}	$2\theta_{(defects)}$	$2\theta_{(200)}$	$R_{(def.)/((200)+(def.)})}$
1	0 ^(a)	28.816°	28.816°	0.340
2	0 ^(b)	28.812°	28.842°	0.370
3	3kPa	28.737°	28.811°	0.565
4	5.5kPa	28.695°	28.779°	0.619
5	5.5kPa ^(c)	28.646°	28.730°	0.697
6	15kPa	28.620°	28.723°	0.798

^(a) cristallisé sous oxygène pur ;

^(b) gaz H_2O de pression partielle 5.5 kPa ajouté au gaz vecteur argon+oxygène lors de la fabrication du film d'oxyde de tantale amorphe par i-MOCVD ;

^(c) gaz O_2 - H_2O maintenu pendant 3h. à 850°C au lieu de 2h.

La faible valeur du rapport $R_{(def.)/((200)+(def.)})$ obtenue sur l'échantillon 2, pour lequel

du gaz H_2O a été ajouté au gaz vecteur $\text{Ar}+\text{O}_2$ du précurseur pour la fabrication par i-MOCVD du film mince amorphe à $570\text{-}580^\circ\text{C}$, suivie d'une cristallisation à 850°C sous oxygène pur, indique soit une faible réaction entre l'amorphe et H_2O ou une instabilité thermique du produit obtenu. Dans ce cas, l'état amorphe du film préparé par i-MOCVD avait été vérifié par diffraction des rayons X.

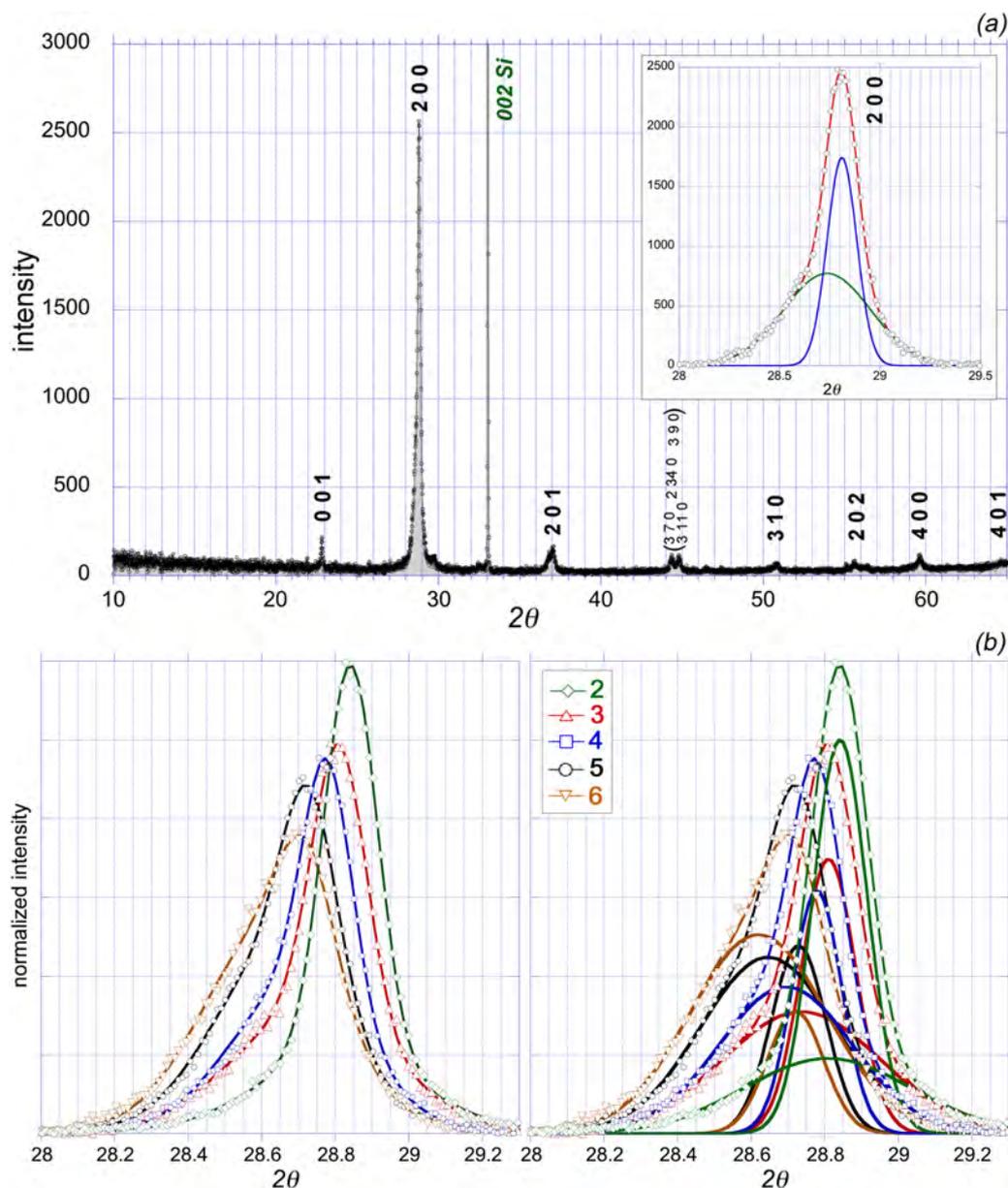


FIGURE 4.7 – (a) diagramme de diffraction des rayons X $\theta/2\theta$ d'un film mince de Ta_2O_5 cristallisé à 850°C pendant 2 h sous flux de gaz $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (correspondant à l'échantillon 3 du tableau 4.1) et, en insert, la déconvolution du profil de la réflexion (200) en somme de deux fonctions gaussiennes; (b) l'évolution du profil de la réflexion (200) et de sa déconvolution pour différentes conditions de cristallisation en présence de gaz $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ indiquées dans le tableau 4.1 (Les intensités intégrées ont été normalisées à une même valeur pour faciliter leurs comparaisons). Les lignes en traits pleins correspondent aux résultats d'analyses en fonctions gaussiennes.

Huang et Chu [105] ont montré que la température de cristallisation d'une couche amorphe déposée par une technique de sputtering peut être fortement abaissée en présence d'une atmosphère O_2+H_2O (à environ $500^\circ C$)¹. Compte tenu de ce résultat, j'ai observé qu'une importante augmentation du large pic Gaussien avait lieu à la suite d'un traitement thermique entre 200 et $650^\circ C$ sous O_2+H_2 , suivi d'un traitement à $850^\circ C$ pendant 2 heures sous O_2 pur. Une valeur de $R_{(def.)}/((200)+(def.)) = 0.462$ a été obtenue dans ce cas. Il semble donc que des défauts structuraux sont principalement formés en présence de O_2+H_2 lorsque la cristallisation commence entre $580-650^\circ C$ et que ces défauts restent stables à $850^\circ C$ sous oxygène pur. La stabilité thermique de ces derniers a été vérifiée en observant par MET que des défauts structuraux étaient bien toujours présents après différents traitements successifs dont deux sous vide dynamique de 2 heures à $600^\circ C$ puis $850^\circ C$ (voir après la section 4.4.1).

A noter que plusieurs raisons peuvent être a priori invoquées pour expliquer la faible quantité de défauts issue d'une phase amorphe préparée par i-MOCVD à $570-580^\circ C$ en présence de gaz H_2O puis cristallisée sous oxygène pur : cela peut être dû à une faible réaction entre la phase amorphe et le gaz H_2O ou à une polycondensation du précurseur hydrolysé et formation H_2O ou encore à une instabilité thermique des groupes hydroxyles dans la phase amorphe (qui peuvent également disparaître par une réaction de polycondensation).

Ces résultats montrent qu'il y a une corrélation entre de larges variations du rapport $R_{(def.)}/((200)+(def.))$ déduites des résultats de diffraction des rayons X et des observations en MET montrant une forte augmentation de densité en défauts structuraux. Cependant, pour l'échantillon 1 cristallisé sous oxygène pur et présentant une valeur $R_{(def.)}/((200)+(def.))$ de 0.340, aucun défaut n'a été observé par MET. Bien que cela ne soit pas forcément significatif d'une absence de défaut constitué de colonnes [001] de lacunes Ta^{5+} et O^{2-} , l'hypothèse d'un effet de lacunes Ta^{5+} séparées les unes des autres et de répartition homogène peut être envisagée.

Pour l'échantillon 2 présentant une valeur $R_{(def.)}/((200)+(def.))$ un peu supérieure de 0.370, des défauts ont été recherchés par MET sur une section de couche amincie par bombardement ionique². Compte tenu de la texture d'axe de fibre [100], la probabilité d'identifier des défauts dans des grains orientés selon un axe de zone [001] était plus importante que sur des fragments issus d'un grattage. De rares ensembles de défauts structuraux ont été observés sur cet échantillon aux voisinage de joints de grains et de joints de domaines d'orientations cristallographiques [001] très proches (figure 4.8). L'absence de défaut a été constatée sur des étendues de mono-domaines de l'ordre du micron.

4.3.2.2 Gaz H_2O à partir d'une solution aqueuse de $Na_2CO_3-K_2CO_3$

Des expériences semblables aux précédentes ont été réalisées à partir de mélanges gazeux O_2-H_2O obtenus par barbotage d'un petit flux d'oxygène ($16 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans une solution aqueuse 0.1M de $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (sauf pour une expérience où la concentration était de 0.15M) maintenue à une température constante comprise entre 25 et $45^\circ C$. Le rapport molaire de Na_2CO_3/K_2CO_3 était de 90/10.

1. La structure de film mince de Ta_2O_5 obtenue par Huang et Chu [105] n'est toutefois pas monoclinique mais tétragonale.

2. La préparation de cette section et son étude en MET ont été réalisés en collaboration avec Lætitia Rapenne.

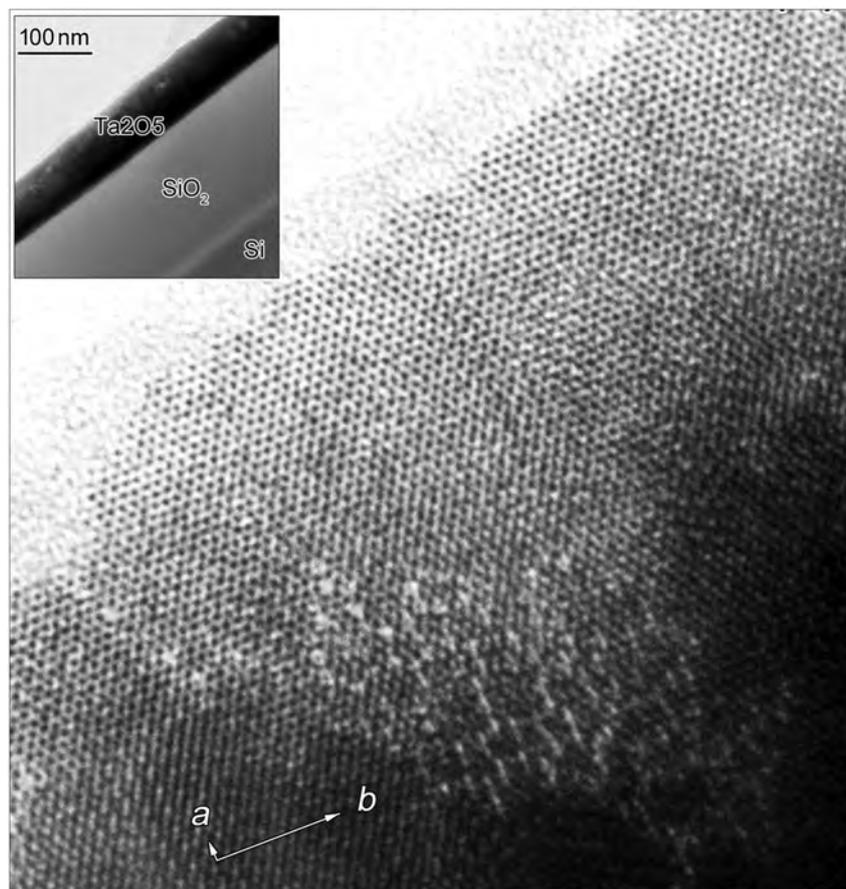


FIGURE 4.8 – Ensemble de défauts structuraux au voisinage d’un joint de domaines observé sur une section de couche amincie par bombardement ionique.

Ce rapport molaire de 90/10 a été choisi car la formation de la phase piézoélectrique $\text{Na}_{0.93}\text{K}_{0.07}\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ [98] était a priori envisageable. L’objectif de ces expériences était double : (i) substituer des groupes -OH dans des défauts structuraux par des groupes -OM (M est un cation Na^+ ou K^+), et (ii) tester la transformation de Ta_2O_5 en phase trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$.

Des résultats de diffraction des rayons X sur goniomètre $\theta/2\theta$, obtenus sur 4 échantillons, sont présentés sur le tableau 4.2 et la figure 4.9.

TABLE 4.2 – Positions en 2θ et rapports d’intensités intégrées $R_{(def.)}/((200)+(def.))$ entre le large pic Gaussien sur la somme des deux pics Gaussien pour des échantillons cristallisés sous un flux de gaz obtenu par barbotage d’oxygène dans une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ chauffée à différentes températures entre 25 et 45°C.

Sample	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$2\theta_{(defects)}$	$2\theta_{(200)}$	$R_{(def.)}/((200)+(def.))$
7	3 kPa	28.723°	28.792°	0.439
8	5.5kPa ^(a)	28.679°	28.795°	0.616
9	5.5kPa	28.675°	28.749°	0.776
10	15kPa	28.612°	28.742°	0.848

^(a) avec une solution plus concentrée de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ de 0.15M au lieu de 0.1M.

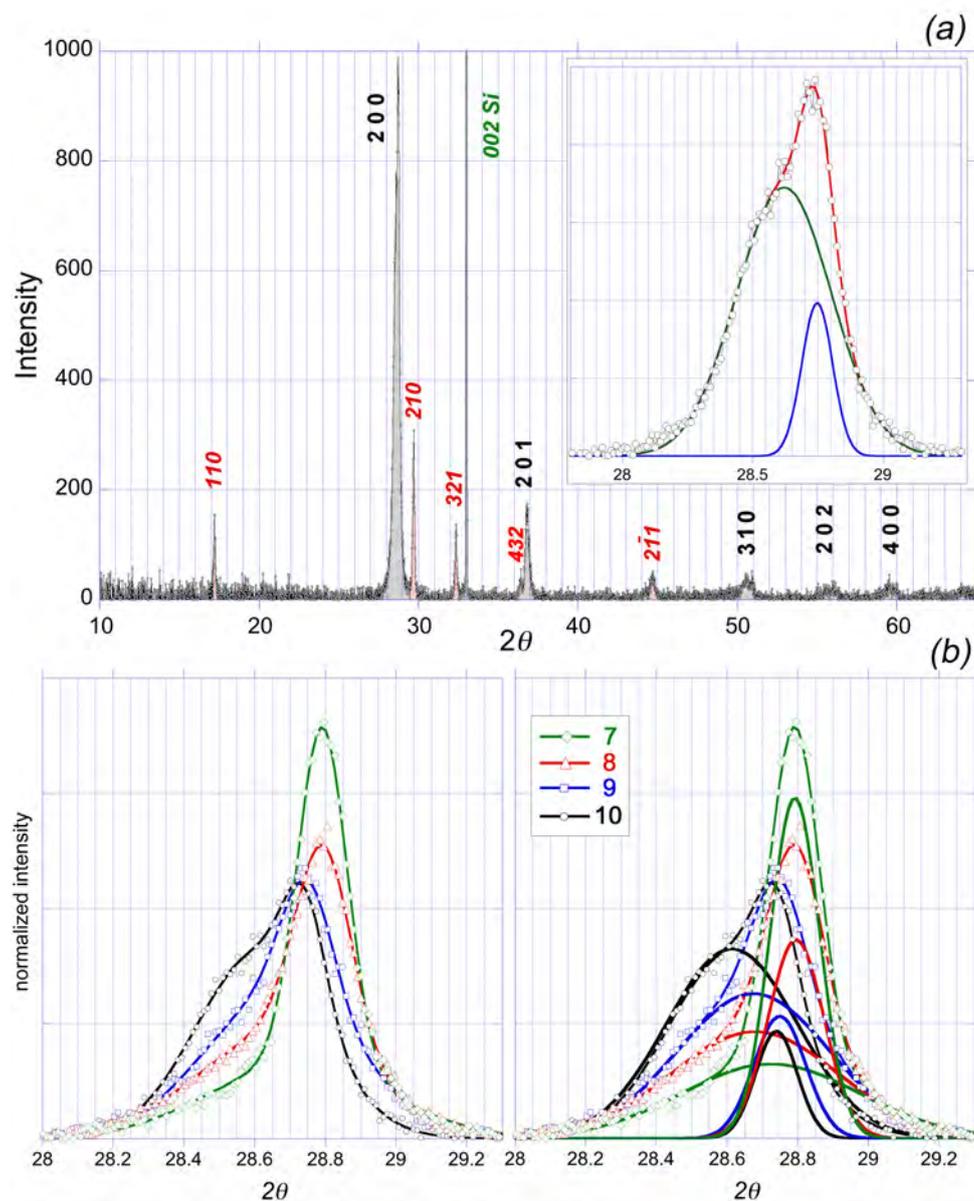


FIGURE 4.9 – (a) diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur goniomètre $\theta/2\theta$, de l'échantillon 10, cristallisé à 850°C pendant 2h sous flux d'un mélange de gaz $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ obtenu par barbotage d'oxygène dans une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 0.1M chauffée à 45°C et, en insert, analyse du profil de la réflexion (200) par une somme de 2 fonctions gaussiennes; (b) évolution du profil de la réflexion (200) pour différentes conditions de cristallisation indiquées dans le tableau 4.2. Les intensités intégrées de ces réflexions ont été normalisées à une même valeur pour faciliter leurs comparaisons sur la déconvolution en deux pics gaussien.

Par rapport aux résultats précédents de la figure 4.7(a) des réflexions supplémentaires indexées en rouge sur le diagramme de la figure 4.9(a) ont été observées pour tous ces échantillons. Ce diagramme est relatif à l'échantillon 10, qui correspond au rapport de transformation $R_{(def.)}/((200)+(def.))$ le plus élevé. C'est également l'échantillon qui présente les réflexions supplémentaires les plus intenses. Leur indexation a été faite après avoir identifié par MET et XEDS une structure trigonale ($a_{rh} \approx 12.7\text{\AA}$, $\alpha \approx 28.2^{\circ}$ dans le

système rhomboédrique) de composition voisine de $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ($x \approx 0.8$). Les vecteurs de diffraction des réflexions observées $(110)_{rh}$, $(210)_{rh}$, $(321)_{rh}$ et $(\bar{2}\bar{1}1)_{rh}$ de cette phase sont angulairement assez proches du vecteur de la réflexion $(10\bar{1})_{rh}$, qui elle se superpose à la réflexion $(200)_o$. Compte tenu de la distribution angulaire de la texture de fibre d'axe $[100]_o$, ces réflexions peuvent s'expliquer à partir des relations d'orientations cristallographiques avec la sous-maille de Lehovec [25,98], i.e. $[111]_{rh} \parallel [001]_o$, $[\bar{1}2\bar{1}]_{rh} \parallel [010]_o$ et $[10\bar{1}]_{rh} \parallel [100]_o$.

Les analyses des profils des réflexions (200) correspondent aussi à une somme de deux fonctions gaussiennes légèrement décalées en 2θ (figure 4.9(b) et insert de la figure 4.9(a)). Par rapport aux résultats obtenus avec de l'eau déionisée, les positions des pics en 2θ restent très semblables pour des valeurs de rapport $R_{(def.)}/((200)+(def.))$ équivalentes (e.g. échantillons 4 et 8). L'intensité du large pic Gaussien augmente en fonction d'une augmentation de la pression partielle de H_2O mais diminue lorsqu'une solution plus concentrée en Na_2CO_3 - K_2CO_3 est utilisée (échantillons 8 et 9 dans le tableau 4.2). Ce deuxième effet peut être dû à une plus faible valeur de pression partielle en H_2O compte tenu que le point d'ébullition de l'eau salée est plus élevé que celui de l'eau pure.

L'augmentation de concentration en défauts structuraux dans les échantillons 7, 9 et 10 a été observée par MET (figure 4.10). La taille des domaines de phase monoclinique d'axe de zone $[001]$ entourée de défauts structuraux diminue fortement en fonction d'une augmentation du rapport $R_{(def.)}/((200)+(def.))$, jusqu'à une taille moyenne comprise entre 2 et 3 nm pour $R_{(def.)}/((200)+(def.)) = 0.848$. Ces défauts structuraux ne sont cependant clairement identifiés que dans les parties très minces des échantillons en raison de petites variations d'orientations des domaines de phase monoclinique par rapport à $[001]$. La comparaison du diagramme de diffraction électronique en insert de la figure 4.10(b) à celui montré en insert de la figure 4.5(b) indique un même type de diffusion diffuse, mais des différences d'intensités relatives des réflexions correspondant à la sous-maille de Lehovec. La transformée de Fourier de l'image (c) présente 6 anneaux de diffusion diffuse en symétrie hexagonale qui, a priori, pourraient être caractéristiques d'un ordre à courte distance entre les atomes des défauts structuraux. Cependant, les seuls arguments permettant de penser que des ions alcalins appartiennent à ces défauts ont été obtenus par des analyses chimiques en XEDS.

Des analyses XEDS quantitatives ont été réalisées sur des échantillons orientés selon un axe de zone $[001]$ des structures monocliniques mL - Ta_2O_5 où la présence de défauts structuraux pouvait d'abord être vérifiée. Quelques analyses XEDS ont également été réalisées de part et d'autre d'interfaces $(001)_m \parallel (111)_{rh}$ entre phases monoclinique et trigonale. Toutefois, comme ces plans d'interfaces sont normaux aux axes $[001]_m \parallel [111]_{rh}$, la présence de défauts structuraux ne pouvait pas être préalablement vérifiée. Des exemples de résultats XEDS obtenus sur l'échantillon 9 sont rapportés dans le tableau 4.3. Les pics Ta de la couche L ont été utilisés comme référence pour calibrer les surfaces de pics et les concentrations en oxygène ont été déduites des compositions d'oxydes Na_2O , K_2O et Ta_2O_5 . Les calculs de concentrations présentaient des variations de moins de 1% pour de larges variations d'épaisseur d'échantillon comprises entre 10 et 50 nm.

Ces résultats XEDS sont assez curieux car en utilisant une solution aqueuse de rapport molaire en $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3 = 90/10$, la concentration mesurée en sodium dans la phase monoclinique avec ses défauts structuraux est soit très faible (1.45 atome% avec une large incertitude) ou nulle, tandis que la concentration en potassium est bien plus élevée que celle en sodium, entre 2.86 et 3.5 atome% à $\pm 0.4 - 0.5\%$.

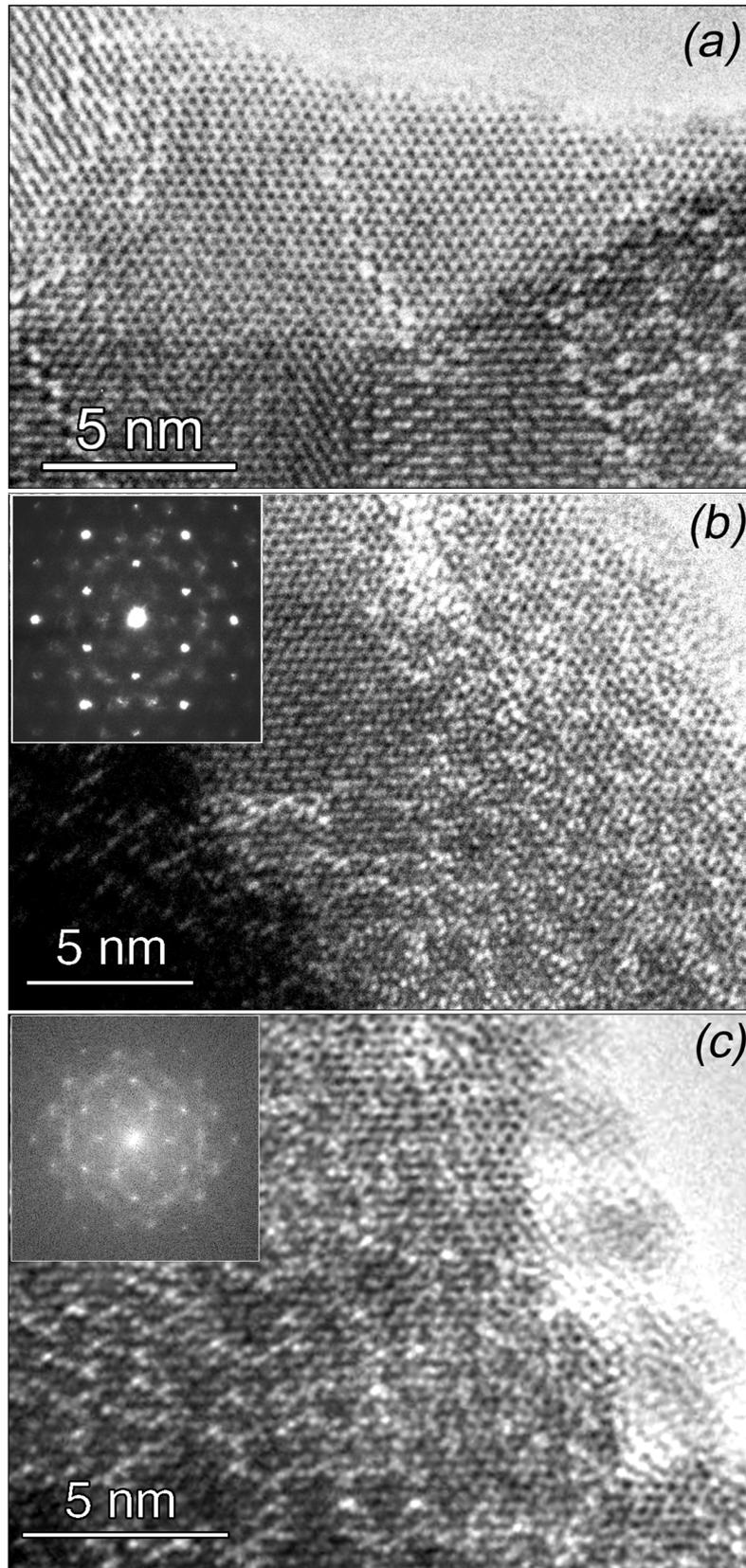


FIGURE 4.10 – (a) Images MET haute résolution de défauts structuraux dans les échantillons 7 (a), 9 (b, avec en insert la diffraction électronique correspondante) et 10 (c, avec en insert la FFT de l'image).

TABLE 4.3 – Résultats d'analyses quantitatives XEDS obtenus sur l'échantillon 9. Les concentrations sont en % atomique. La première colonne indique la nature de la structure analysée en XEDS, i.e. monoclinique ou trigonale.

Structure	Na	K	Ta	O
Mono.	1.44±0.84	2.86±0.39	26.73±0.31	68.97±3.80
Mono.	1.46±1.03	3.44±0.51	26.47±0.43	68.63±5.26
Mono. ^(a)	0.00±0.42	3.52±0.53	27.09±0.45	69.45±5.42
Trig.	7.33±1.09	2.60±0.45	24.32±0.38	65.75±4.68
Trig.	8.59±1.68	1.90±0.68	24.08±0.60	64.44±7.23
Trig.	7.46±0.90	1.88±0.35	24.57±0.30	66.09±3.74

^(a) analyse réalisée au voisinage d'une interface monoclinique-trigonale.

Une concentration maximale en potassium de 4.13 atome% a été mesurée par XEDS dans l'échantillon 10 ainsi qu'une très faible concentration en sodium. Le rapport Na/K des concentrations mesurées par XEDS dans la phase trigonale est par contre assez proche de celui de la solution aqueuse de sels $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$; il est compris entre 74/26 et 82/18. La composition mesurée pour cette phase trigonale se situe dans un domaine $(\text{Na}_x, \text{K}_{1-x})_{9.34\text{to}10.49}\text{Ta}_{24.08\text{to}24.57}\text{O}_{64.44\text{to}66.09}$ en atome% proche de la composition $(\text{Na}_x, \text{K}_{1-x})_{11.76}\text{Ta}_{23.53}\text{O}_{64.71}$ pour un composé de type natrotantite, i.e. $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. Elle est plus faible en Na, K et plus élevée en Ta. Cette différence est peut être due à une présence de protons H^+ .

De ces résultats d'analyses XEDS, on peut en déduire que le barbotage d'un petit flux d'oxygène dans une solution aqueuse de sels de sodium et de potassium permet de produire un gaz ou un spray contenant des cations Na^+ , K^+ , H^+ et des anions. Dans le cas d'un spray, celui-ci est transporté jusqu'à la zone chauffée de l'échantillon où il se transforme en gaz qui réagissent avec le film mince d'oxyde de tantale.

4.4 Stabilité thermique des défauts et analyses de l'hydrogène

4.4.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique des défauts structuraux a été testée sur l'échantillon n° 6 qui présente la plus forte proportion de défauts structuraux d'après les résultats de diffraction des rayons X (figure 4.7) et d'observations en MET (figure 4.5 (b)). Cet échantillon a été traité thermiquement à plusieurs reprises dans le cadre d'une étude par spectroscopie FTIR-ATR³. Ces traitements thermiques ont été les suivants :

- 850°C, 1h, sous vide dynamique ,
- immersion dans l'eau à ébullition pendant 10 mn. et séchage à l'air ambiant,
- 160°C en étuve pendant 12h.
- 600°C, 2h. sous vide dynamique, et
- 850°C, 2h. sous vide dynamique.

A noter que lors du premier traitement à 850°C, il me semblait assez évident que les défauts structuraux devaient subsister car ils avaient été initialement obtenus par un

3. ATR-FTIR : Attenuated Total Reflectance-Fourier Transformed InfraRed

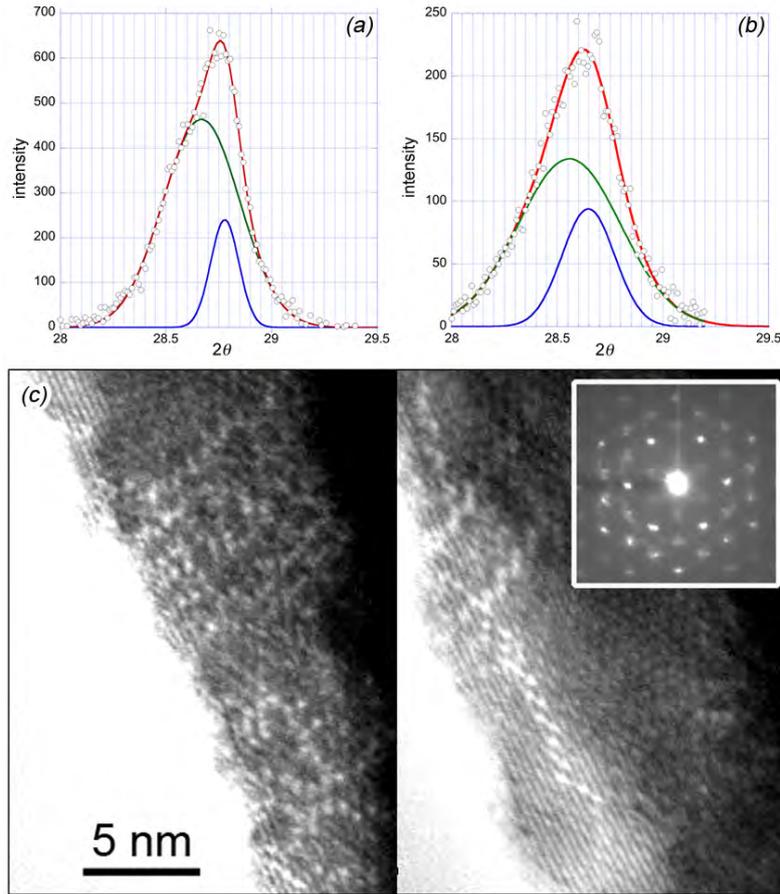


FIGURE 4.11 – Stabilité thermique des défauts : (a) et (b) comparaison des déconvolutions des pics 200 avant et après la série de traitements thermiques indiqués dans le texte. (c) résultats de MET sur la présence de défauts structuraux après cette série de traitements thermiques. (Remarque : les images ne sont pas de bonne qualité à cause d’instabilités de position des fragments sous le faisceau d’électrons.)

traitement de cristallisation jusqu’à 850°C sous flux $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$. L’échantillon n° 6 a été caractérisé par diffraction des rayons X et par MET à l’issue de tous ces traitements. La structure de l’échantillon demeure monoclinique et texturée [200]. Le seul changement observé est que la déconvolution de la réflexion 200, telle qu’elle a été montrée sur la figure 4.7, présente des pics plus larges (figure 4.11 (a) et (b)). Mais c’est surtout les résultats de nouvelles observations en MET sur la persistance des défauts structuraux qui permettent de conclure à leur stabilité thermique, au moins jusqu’à 850°C (figure 4.11(c)).

4.4.2 Analyses de l’hydrogène

Les analyses par ATR-FTIR ont fourni des résultats, en particulier une bande d’absorption à 3680 cm^{-1} , très proche de la bande d’absorption de groupes OH à 3730 cm^{-1} dans Ta_2O_5 massif [106]. Toutefois, cette bande d’absorption était systématiquement observée sur tous les échantillons cristallisés sous flux de gaz O_2 ou $\text{H}_2\text{O-O}_2$ ainsi qu’après chaque traitement thermique de l’échantillon n°6. D’après ces mesures en ATR-FTIR, il semblait donc que des groupes OH dans la structure de Ta_2O_5 devaient présenter une stabilité thermique très élevée, ce qui était a priori en bon accord avec la stabilité ther-

mique des défauts structuraux mais aussi avec l'hypothèse d'une certaine concentration de cations H^+ dans la structure Ta_2O_5 sans défaut (cf. chapitre 2). Toutefois, un doute pouvait subsister quand à l'interprétation à attribuer à cette bande d'absorption. L'objectif a donc été d'obtenir une preuve directe de la présence d'atomes d'hydrogène dans l'échantillon n° 6 après son dernier traitement thermique à $850^\circ C$ sous vide dynamique pendant 2h. ainsi que dans un échantillon cristallisé en phase monoclinique Ta_2O_5 à $850^\circ C$ sous flux d'oxygène sec de grande pureté pendant 2h. Pour ce deuxième échantillon, rappelons qu'une distribution homogène d'interstitiels H^+ a été proposée pour interpréter la réaction de transformation $2Ta_2O_5 + 2(Na_xK_{1-x})_2O \rightarrow (Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ (cf. chapitre 2).

J'ai soumis un projet d'analyses par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS, voir encadré 4.4.2) au responsable de la plateforme de nanocaractérisations (PFNC) du CEA/Minatoc (Dr J.C. Royer). Après acceptation de ce projet, Dr Jean-Paul Barnes (Animateur-Centre de Compétences Faisceaux d'Ions) a réalisé des analyses sur plusieurs échantillons. Sans échantillon de référence, les résultats de ces analyses ne pouvaient toutefois être que qualitatifs.

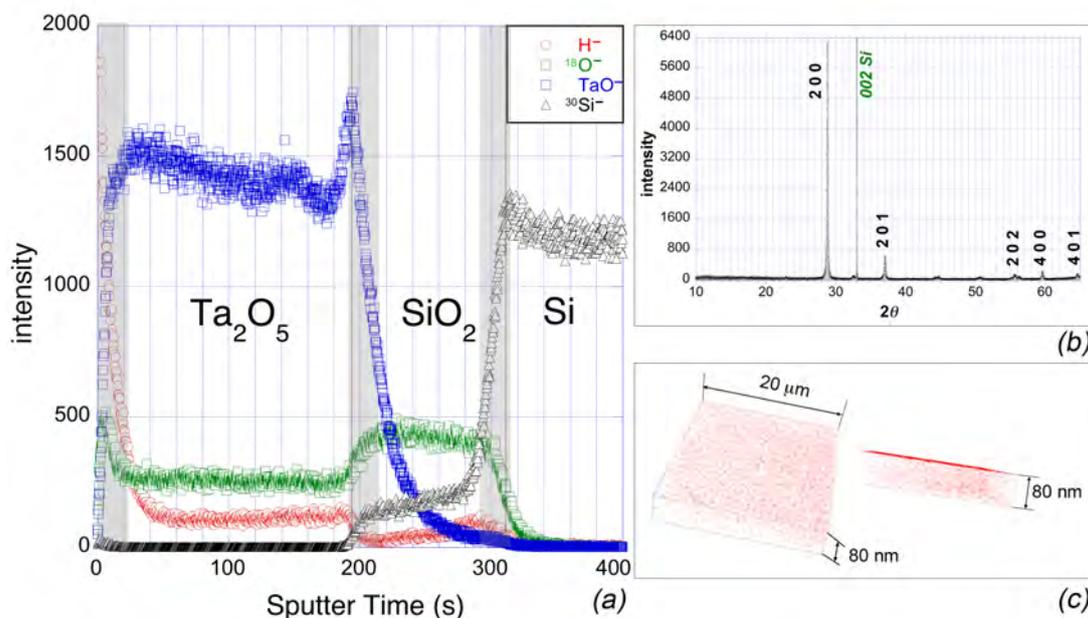


FIGURE 4.12 – (a) Profils d'émissions en nombres d'ions H^- , $^{18}O^-$, TaO^- et $^{30}Si^-$ obtenus par des abrasions successives des couches Ta_2O_5 , SiO_2 et du substrat Si d'un échantillon cristallisé à $850^\circ C$ pendant 2h sous flux d'oxygène en phase monoclinique Ta_2O_5 ; (b) diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon montrant que la couche est texturée [100] et (c) construction 3D de la répartition en nombre d'ions H^- pour des abrasions successives sur une surface de $20 \mu m \times 20 \mu m$ et une profondeur d'environ $80 nm$.

La figure 4.12 (a) et (c) montre des résultats d'analyses ToF-SIMS sur un échantillon cristallisé à $850^\circ C$ pendant 2h sous flux d'oxygène en phase monoclinique Ta_2O_5 . La couche de Ta_2O_5 présente une texture de fibre [100] d'après son diagramme de diffraction des rayons X (figure 4.12 (b)). Au travers des couches Ta_2O_5 , SiO_2 et du substrat Si , les profils d'émissions en nombres d'ions H^- , $^{18}O^-$, TaO^- et $^{30}Si^-$ ont été obtenus par des abrasions successives par des ions bismuth. Comme les rendements d'abrasion sont diffé-

rents pour ces différents ions, aucune relation ne peut être établie avec des concentrations. De plus, l'abrasion provoque des reculs d'atomes, réimplantés en profondeur, qui donnent lieu à des artefacts de gradients aux voisinages de la surface et des interfaces. Malgré un vide dynamique de très basse pression, l'abrasion d'éléments H, O (et C), provenant probablement d'espèces chimisorbées à la surface de la couche Ta_2O_5 (i.e. fortement liés), permet d'expliquer que les nombres d'ions H^- et $^{18}\text{O}^-$ diminuent alors que le nombre d'ions TaO^- augmente au cours des 25 premières secondes d'abrasions (environ 90 flashes d'abrasions). L'intérêt majeur de ce résultat d'analyse ToF-SIMS est cependant de mettre en évidence que la couche Ta_2O_5 contient des atomes d'hydrogène très probablement sous forme d'ions H^+ et que la concentration en ions reste constante au travers de la couche. Cette concentration chute dans la couche SiO_2 puis augmente un peu au voisinage de l'interface SiO_2/Si et devient pratiquement nulle dans le substrat de silicium. L'homogénéité de la répartition spatiale d'émission d'ions H^- a été vérifiée à partir de scans d'abrasions successives sur une surface d'environ $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ jusqu'à une profondeur d'environ 80 nm. Le résultat présenté sous la forme d'une construction 3D sur la figure 4.12 (c) indique que cette répartition est homogène. La surface externe de la couche Ta_2O_5 présente une plus grande émission d'ions H^- en raison d'espèces chimisorbées et les parois latérales du parallélépipède un peu moins, ce qui peut être dû à des reculs d'atomes, réimplantés à l'extérieur de la zone abrasée.

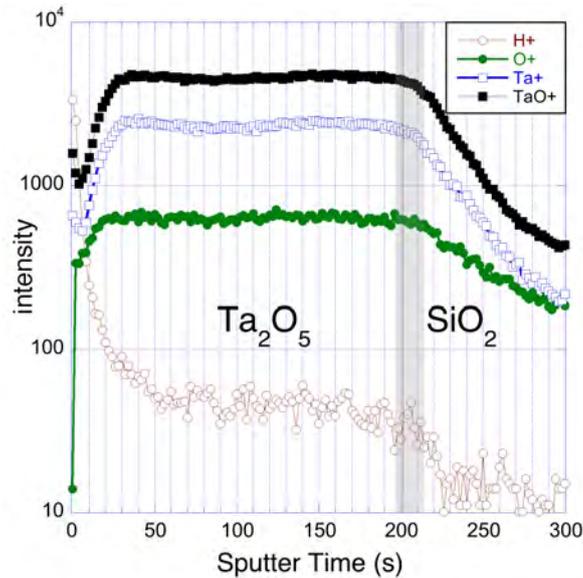


FIGURE 4.13 – Profils d'émission en nombres d'ions H^+ , $^{18}\text{O}^+$, Ta^+ et TaO^+ dans l'échantillon N° 6 (voir texte).

La figure 4.13 montre les résultats d'analyses ToF-SIMS sur l'échantillon n° 6 à l'issue de ses différents traitements indiqués à la sous-section 4.4.1. Les profils d'émission en nombres d'ions H^+ , $^{18}\text{O}^+$, Ta^+ et TaO^+ sont relatifs à l'abrasion complète de la couche Ta_2O_5 plus une partie de la couche SiO_2 . Comme précédemment, si l'on admet que des artefacts de gradients en nombre d'ions au travers de l'épaisseur sont dus à des reculs d'atomes réimplantés en profondeur, les profils d'émissions en nombres d'ions peuvent être considérés comme constants au travers de la couche Ta_2O_5 . Les cations H^+ au sein de la structure monoclinique Ta_2O_5 et également de ses défauts structuraux sont donc thermiquement stables au moins jusqu'à 850°C .

A la sous section 2.5.2 du chapitre 2, il a été mentionné que des groupements hydroxyles -OH ne sont pas stables à une température supérieure à 600°C, i.e. d'après la ref. [92], et qu'une configuration plus stable en température est un proton H^+ fixé sur un oxygène ponté entre deux Ta, i.e. un ligand pontant Ta-OH-Ta (ou bridging hydroxyl group en anglais). La stabilité thermique de ces groupes OH pontés entre deux cations métalliques a, par exemple, fait l'objet de plusieurs études sur des aluminosilicate de type zéolites. Par exemple, dans une étude sur la stabilité de la zéolite naturelle hellandite, Pechar et Rykl [107] ont déduit à partir d'analyses FTIR, TGA, DTA et XRD que des pontages Si-OH-Al restent stables jusqu'à 1000°C. Or comme dans les structures monocliniques de Ta_2O_5 , les sites oxygènes sont tous pontés entre deux sites Ta (revoir la figure 2.6), on peut estimer que des pontages Ta-OH-Ta sont effectivement stables à haute température par analogie au cas des zéolites.

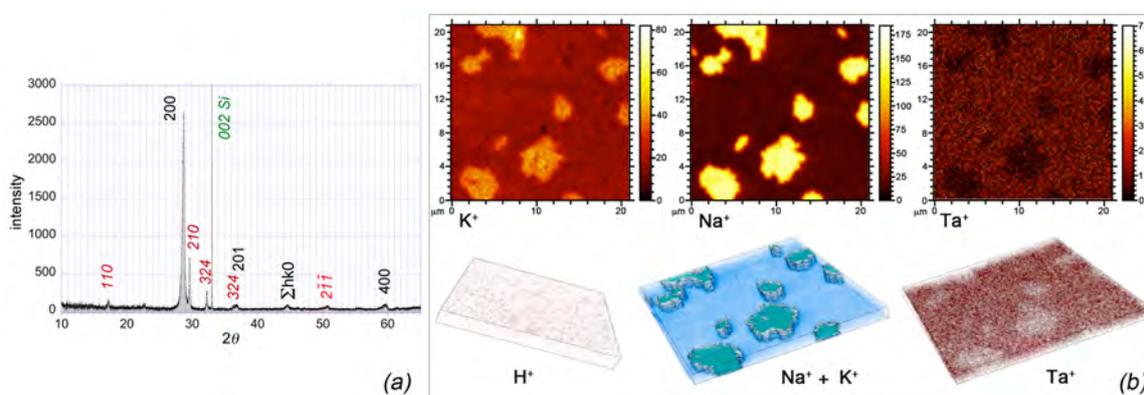


FIGURE 4.14 – (a) diagramme de diffraction des rayons X d'une couche Ta_2O_5 partiellement transformée en phase trigonale $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ et (b) résultats d'analyses en ToF-SIMS correspondants (voir texte)

Des analyses en ToF-SIMS ont également été réalisées sur deux échantillons partiellement transformés en phase trigonale sous flux de gaz O_2-H_2O provenant d'un barbotage de O_2 dans une solution aqueuse de $Na_2CO_3-K_2CO_3$. Les résultats obtenus ne montraient que peu de différences entre les deux échantillons de différents rapports de concentrations monoclinique / trigonale. La figure 4.14 rassemble des résultats de diffraction des rayons X et de ToF-SIMS relatif à l'échantillon présentant le plus fort taux de transformation (échantillon n° 9). Le diagramme de diffraction (figure 4.14(a)) est typique d'une couche Ta_2O_5 présentant une texture de fibre [100]. Les réflexions de la phase trigonale sont indexées en rouge et sont en accord avec les relations d'orientations d'orientation cristallographiques présentées au début du chapitre 2. Des grains de phase trigonale sont très nettement identifiés en ToF-SIMS, à partir des sommations d'ions K^+ , Na^+ et Ta^+ émis au cours d'abrasions successives sur une surface d'environ $20\mu m \times 20\mu m$, jusqu'à une profondeur d'environ 80 nm (partie haute de la figure 4.14 (b)). En se référant aux codes de couleur des intensités, les zones claires sont plus riches en K^+ , Na^+ et plus pauvre en Ta^+ , en accord avec la différence de stœchiométrie entre $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ et Ta_2O_5 . En comparant les images K^+ et Na^+ , il semble que la phase monoclinique émette plus d'ions K^+ que d'ions Na^+ , ce qui s'accorde aux résultats d'analyse XEDS montrant que pour une proportion d'éléments K de 2.8% à 3.5%, celle de Na est beaucoup plus faible, de 0 à 1.5% (tableau 4.3). Les constructions 3D sur la partie inférieure de la figure 4.14

(b) indiquent qu'une répartition homogène de H^+ , a priori de très faible concentration, est détectée, que les grains de phase trigonale, mis en relief par des surfaces de contour d'isoconcentrations, traversent l'épaisseur de la couche Ta_2O_5 et qu'il en est de même pour les zones appauvries en émission Ta^+ .

4.4.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

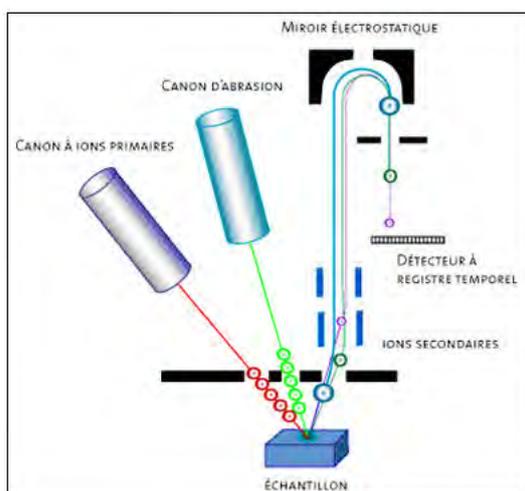


Schéma sur le principe du ToF-SIMS.

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) permet de caractériser la composition élémentaire et moléculaire de l'extrême surface d'un matériau en analysant les ions secondaires éjectés lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires. Pour déterminer la composition en profondeur, un deuxième faisceau d'ions permet d'abraser progressivement la surface de l'échantillon. L'analyse des ions ainsi éjectés permet de suivre la composition en fonction de la profondeur avec une résolution inférieure au nm. Tous

D'après une partie de l'article de J.P. Barnes (responsable du centre d'expertise en SIMS/ToF SIMS de la PFNC au LETI-CEA) :

<http://www.sciencefrance.com/techniques/ToFSIMS/ToFSIMS.html>

les éléments et leurs isotopes sont détectables. La quantification des signaux ioniques est possible grâce à des échantillons de référence contrôlés par une technique différente. Le TOF-SIMS est aussi un microscope ; les images sont générées par les ions secondaires émis. La résolution latérale est de l'ordre de 50 nm. Cette technique d'analyse est destructive sur une zone de quelques centaines de μm^2 .

Principe

L'interaction d'un faisceau d'ions de quelques centaines d'eV à quelques dizaines de keV avec un échantillon provoque la pulvérisation des atomes de la surface. Une fraction de ces atomes sont ionisés puis accélérés à une énergie de quelques keV dans l'analyseur de temps de vol. Il est possible d'ioniser des atomes éjectés neutres avec un laser. Comme l'énergie cinétique des ions est fixée par la tension d'extraction, le temps qu'il faut pour traverser l'analyseur est proportionnel à la racine carré du rapport masse/charge ($E = 1/2mv^2$). Le faisceau d'analyse produit des pulses de l'ordre de 10^{-9} s, ce qui permet de chronométrer le temps de vol des ions et donc de déterminer leur masse, les plus rapides étant les plus légers. Autre caractéristique des analyseurs à temps de vol, plus le temps de comptage est long, plus grand est le nombre d'ions ou groupements d'ions de masse élevée détectés.

4.5 Conclusion

Les défauts structuraux dans des phases monocliniques $mL-Ta_2O_5$, tels qu'ils ont été observés dans de précédents travaux [25, 98], proviennent ici d'une réaction avec du gaz H_2O mélangé à de l'oxygène lors de la cristallisation de films amorphes d'oxyde de tantale déposé par MOCVD à injection. Ces défauts structuraux sont linéaires et correspondent à des alignements de lacunes Ta^{5+} et O^{2-} (ou de Ta^{5+} seulement) de direction [001] et rassemblés à des joints de domaines en rotations de $\pm 2\pi/3$ ou $\pm 2\pi/6$ autour de [001].

D'après des études en diffraction des rayons X, réalisées conjointement à des observations en MET haute résolution et à des analyses chimiques en XEDS, il apparaît que la concentration de ces défauts structuraux augmente fortement avec une augmentation de la pression partielle de gaz H₂O et du temps de réaction. En utilisant une atmosphère O₂-H₂O issue d'un barbotage d'oxygène dans une solution aqueuse de Na₂CO₃-K₂CO₃, au lieu d'eau déionisée, il semble que ces défauts structuraux contiendraient principalement des cations K⁺, correspondant à un échange H⁺- K⁺ similaire à un échange cationique dans un composé de type zéolite. Curieusement, les cations Na⁺ ne semblent pas contribuer à ce type d'échange mais plutôt à la formation de la phase trigonale de composition proche de (Na_{0.8}K_{0.2})₂Ta₄O₁₁. Comme les lacunes Ta⁵⁺ constitutives des défauts devaient a priori être occupées par des cations H⁺ ou des cations alcalins pour satisfaire à une neutralité électrique, l'hypothèse d'une propriété de forte conductivité protonique (ou cationique M⁺) selon un mécanisme similaire à celui de H₃O⁺ dans l'eau a été avancée. De futures expériences seront toutefois à réaliser pour confirmer, ou infirmer, cette hypothèse. Dans cette objectif une première étape a été de confirmer par des analyses en ToF-SIMS, que des atomes d'hydrogène sont bien présents dans Ta₂O₅, en accord avec ma précédente hypothèse sur le rôle de cations H⁺ dans la réaction de transformation $2\text{Ta}_2\text{O}_5 + x\text{Na}_2\text{O} + (1-x)\text{K}_2\text{O} \rightarrow (\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$.

Chapitre 5

Fabrication de couches

$(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ et propriétés piézoélectriques

Résumé : La recherche d'un procédé fiable de fabrication de couches minces de phase trigonale pure $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ($x \simeq 0.93$) est précédée de considérations sur le diagramme de phase ternaire Ta_2O_5 - Na_2O - K_2O et d'une analyse bibliographique sur les conditions de fabrication de composés de type natrotantite et de leurs propriétés. Ces conditions sont en majorité, relatives à des fabrications de poudres à partir de mélanges stœchiométriques de Ta_2O_5 (ou Nb_2O_5) et de différents sels ou oxydes de sodium, argent ou cuivre. Mais celles-ci sont toutefois difficilement contrôlables pour obtenir une transformation homogène et complète de couches minces d'oxyde de tantale amorphe ou cristallisé en $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. Une recherche pour contrôler cette réaction à partir de gaz d'hydroxydes de sodium et de potassium a permis d'aboutir à un procédé satisfaisant. Ce dernier permet d'obtenir de façon reproductible des couches de phase pure $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, homogène en taille de grains et texturées. Deux types de texture correspondant à l'axe polaire de la structure trigonale, soit perpendiculaire ou parallèle au plan du substrat, ont été obtenues. De nouvelles mesures en Vibrométrie Laser Doppler ont été réalisées pour estimer l'effet de la texture sur le taux de déformation et vérifier qu'ils sont du même ordre de grandeur que ceux observés en MET (chapitre 3) et ceux mesurés par le passé [24].

5.1 Introduction

L'objectif de cette étude était de trouver un procédé permettant de contrôler la fabrication de couches minces de phase pure $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ sur substrat de silicium. Il a été montré au chapitre 1 que les impuretés Na et K contenus dans des creusets en alumine utilisés pour des traitements de cristallisation, pouvaient être à l'origine de la formation de phase trigonale $(\text{Na}_{0.93}\text{K}_{0.07})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ obtenue par le passé. Toutefois, contrôler la fabrication de ces couches de cette manière n'était guère envisageable. Il fallait trouver un autre procédé. Pour cela on peut commencer par examiner la problématique de cette réaction de transformation à partir d'une représentation simplifiée du diagramme de phases Ta_2O_5 - Na_2O - K_2O .

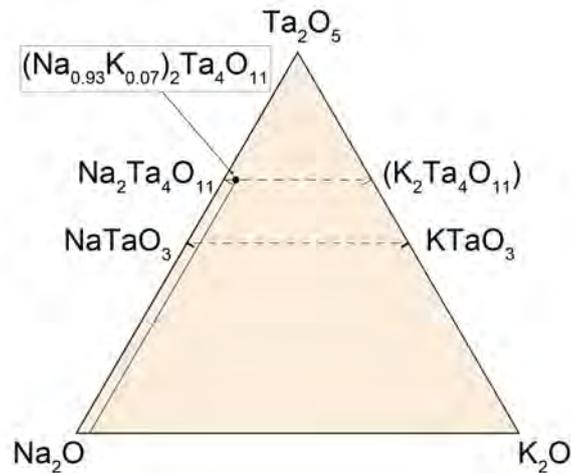


FIGURE 5.1 – Diagramme de phases simplifié Ta_2O_5 - Na_2O - K_2O . Beaucoup d'autres structures existent comme par exemple les structures pyrochlore $K_2Ta_2O_6$ et bronze de tungstène $K_6Ta_{10.8}O_{30}$.

L'aspect de ce diagramme simplifié (figure 5.1) montre que les systèmes binaires Ta_2O_5 - Na_2O et Ta_2O_5 - K_2O sont symétriques. Des substitutions isomorphiques pour des composés de type pérovskite et natrotantite sont envisageables. Toutefois, si les pérovskites cubiques $NaTaO_3$ ($a = 3.886 \text{ \AA}$)¹ et $KTaO_3$ ($a = 3.98905 \text{ \AA}$)² existent bien, je n'ai trouvé aucune donnée sur un composé $K_2Ta_4O_{11}$, indiqué entre parenthèses sur la figure 5.1. De plus, la substitution de Na par K dans la pérovskite $NaTaO_3$ n'a été confirmée que pour de faibles concentrations en potassium (moins de 10% en rapport $K/(Na+K)$) d'après les données cristallographiques de la banque Diffrac Plus-PDF Maint de Bruker (Fichier \PDF\PLU2013.4CA). Des compositions comme $Na_{0.5}K_{0.5}TaO_3$ sont notées comme incertaines. Une limite de substitution Na/K dans les structures pérovskite et natrotantite pourrait probablement être due à des effets de taille d'atomes ($r_{Na} = 180 \text{ pm}$ et $r_K = 220 \text{ pm}$) et d'orbitales de liaisons différentes.

Pour transformer des couches d'oxyde de tantale amorphes préparées par i-MOCVD (cf chapitre 3) ou cristallisées, en phase trigonale, il était instructif d'examiner en premier lieu des méthodes de préparation de poudres de type natrotantite, utilisées par différents auteurs. Plusieurs de ces méthodes sont brièvement rapportées sous forme d'un tableau dans la section 5.2. Les essais de fabrication des couches de phase trigonale sont ensuite rapportés dans la section 5.3. Deux types de réaction de transformation sont distinguées : (i) des réactions directes entre couches amorphes d'oxyde de tantale et des solides ou des gaz, obtenus à partir de sels, d'oxydes ou d'hydroxydes de sodium et de potassium et (ii) des réactions similaires mais avec des couches cristallisées au préalable en phases monocliniques $mL-Ta_2O_5$ et présentant une texture de d'axe de fibre [100]. L'obtention de deux types de texture de couche de phase trigonale était envisageable d'après les différentes remarques faites aux chapitres 1 (1.4.1) et 2 (2.5.2 et 2.6) et des résultats de la cristallisation sous O_2 pur (4.3.1) au chapitre 4. Des couches de phase trigonale pure et de différentes textures ont finalement été caractérisées par vibrométrie optique (section 5.4).

1. pattern : 04-002-0023 in PDF Maint
2. pattern : 00-038-1470 in PDF Maint

5.2 Examen des méthodes de préparation.

Les différentes méthodes de préparation des phases du type $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ rapportées dans la littérature concernent en majorité des fabrications de poudres. Quelques unes sont brièvement présentées dans le tableau 5.1 pour comparer les différents réactifs utilisés, leurs précautions d'emploi, les traitements thermiques effectués et quelques caractéristiques des produits obtenus, leur pureté en particulier. Les réactifs sont des sels de sodium NaNO_3 , Na_2CO_3 et des oxydes Na_2O , Cu_2O , Ag_2O , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 . Palasyuk et al. [49, 52] utilisent des oxydes Na_2O et Cu_2O pour préparer des composés $(\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Na}_2(\text{Ta}_{1-y}\text{Nb}_y)_4\text{O}_{11}$. Des précautions de manipulations sont nécessaires pour éviter des transformations de Na_2O en NaOH et d'oxydation de Cu_2O en CuO . Les mélanges des réactifs sont ainsi broyés en boîte à gants puis placés dans des ampoules de silice scellées sous vide. Les traitements thermiques sont effectués à une température élevée de 950°C et pendant une durée très longue de 5 jours. Les produits obtenus sont purs d'après les diagrammes de diffraction des rayons X présentés par ces auteurs et sont en bon accord avec les positions des réflexions de la phase type $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. Toutefois, nous avons déjà noté dans la section 1.5.1 que, d'après leurs résultats d'affinements de type Rietveld, la substitution Cu-Na sur des sites cristallographiques différents est très peu probable pour des raisons de distances trop courtes entre cations Cu^+ et Na^+ .

La méthode utilisée par l'équipe de Woodward [62, 64] est beaucoup plus simple. Leur méthode ne nécessite aucune précaution particulière ; les réactifs NaNO_3 ou Na_2CO_3 sont mélangés et broyés avec des oxydes Ag_2O et Nb_2O_5 dans un alcool ou de l'acétone puis séchés à 70°C à l'air libre. Après un nouveau broyage puis un tamisage, les mélanges de poudres sont placés dans des creusets en alumine fermés par un couvercle pour être traités à 775°C - 800°C pendant 2 heures (ou une nuit) sous air. Les produits obtenus ne sont pas purs ; ils contiennent en majorité les phases recherchées ($(\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x})_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$) d'après des affinements Rietveld de diagrammes de diffraction des rayons X mais aussi jusqu'à 5% d'autres phases, des bronzes NaNb_3O_8 et $\text{Na}_{13}\text{Nb}_5\text{O}_{94}$.

Je mentionne également dans le tableau 5.1 les résultats de Teshima et al. [68] pour la croissance de monocristaux $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ par une méthode de flux car celle-ci est très simple à mettre en œuvre et pourrait éventuellement être essayée dans le cas d'une substitution Na-K pour préparer des monocristaux de phase $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. La synthèse et l'extraction de monocristaux est possible car $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ est soluble à environ 1.5% mol dans $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ et ce solvant (ou flux) $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ est soluble dans l'eau chaude. Les cristaux obtenus sont transparents et jaunes clair ou ambrés (voir les images dans le tableau 5.1). L'épaisseur des monocristaux obtenus dépend de la concentration en soluté. A une concentration de 1.3% mol $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, les dimensions maximales de monocristal sont de 3.3 mm de largeur pour 0.5 mm d'épaisseur. Dans le cas d'une concentration de 1.2% mol $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, les dimensions maximales de monocristal sont de 2.5 mm et 0.8 mm. Les auteurs notent que la taille des cristaux semble être liée à la présence de soluté $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ non dissous.

Notons enfin que Telli et al. [66, 67] ont préparé des couches $\text{Ag}_x(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{3-y}$ sur des substrats (111)Pt/Ti/SiO₂/(100)Si en utilisant une technique de sol-gel. Ces auteurs notent que lors de la cristallisation de ces couches il y a la formation d'un mélange de deux phases, l'une de type natrotantite et l'autre de type pérovskite, et dont les proportions dépendent de la composition des solutions sol-gel utilisées.

TABLE 5.1 – Différentes préparations de phases du type $Na_2Ta_4O_{11}$.

Auteurs	Réactifs et méthodes de préparation	Observations
Palasyuk, Palasyuk, Maggard [49]	Des échantillons de solutions solides $(Na_{1-x}Cu_x)_2Ta_4O_{11}$ ($0 \leq x \leq 0.78$) ont été synthétisés en combinant des quantités de Na_2O (Alfa Aesar, > 99,9%), Cu_2O (Alfa Aesar, > 99,9%), et Ta_2O_5 (Alfa Aesar, > 99,99%) dans des rapports molaires Na : Cu : Ta appropriés pour $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ et 1.0 . Les réactifs ont été broyés ensemble dans une boîte à gants puis placés dans des ampoules de silice fondue scellées sous vide. Ces ampoules ont été chauffées à $950^\circ C$ pendant 5 jours puis refroidies en les sortant du four.	Les poudres obtenues étaient constituées de particules sous forme de minces plaquettes de couleurs variant du blanc à un jaune intense en fonction d'une augmentation de la teneur en cuivre. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont révélé une bonne concordance des positions des réflexions avec celles de $Na_2Ta_4O_{11}$ ainsi qu'aucune impureté détectable pour $0 \leq x \leq 0.7$.
Palasyuk, Maggard [52]	(Préparations similaires aux précédentes mais pour des produits $Na_2(Ta_{1-y}Nb_y)_4O_{11}$ ($0 \leq x \leq 0.78$) $0 \leq y \leq 1$) avec les mêmes réactifs plus Nb_2O_5 .	
Woodward Thomas [62]	Une série d'échantillons en poudre $(Ag_xNa_{1-x})_2Nb_4O_{11}$ ont été faits en utilisant une voie de traitement classique à l'état solide. Na_2CO_3 (BDH, 99%), Ag_2O (Alfa Aesar, 99 +%), et Nb_2O_5 (Alfa Aesar, 99,9985%) ont été pesés dans des quantités stoechiométriques et passés au broyeur à boules dans du propanol-2 pendant 24 h. Le mélange obtenu a été séché à $70^\circ C$, rebroyé dans un mortier puis passé au tamis de $250 \mu m$. Les poudres ont été ensuite mises à réagir à $775 - 800^\circ C$ dans un creuset en alumine avec un couvercle pendant 2 h, en utilisant une vitesse de chauffage de $5^\circ C/min$. Le refroidissement a été effectué rapidement.	Le processus de fabrication des céramiques de $Ag_2Nb_4O_{11}$ provoque une décomposition en $AgNbO_3$ et $AgNb_3O_8$, un bronze de tungstène. Toutes les poudres, à l'exception de celle à $x = 0$, étaient blanches, La poudre à $x = 0$, exposée à la lumière du soleil, est devenue violette, probablement en raison d'une réduction de ions Ag^+ . L'analyse RX a montré pour toutes les compositions, sauf pour $x = 1$, la présence d'une petite quantité de phase secondaire indiquée par l'apparition d'un pic à $2\theta = 22.5^\circ$. Ce qui est le pic le plus intense correspondant à la présence du bronze de tungstène ferroélectrique $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$. Des essais pour supprimer cette phase en ajoutant Na_2CO_3 excédentaire ou en faisant varier la température de réaction n'ont eu aucun effet. Toutes les compositions avec $x \leq 0,7$ ont une structures compatible avec $Na_2Nb_4O_{11}$ monoclinique. Pour $x \geq 0,75$ les structures sont rhomboédriques. Pour pour $x = 0,75$ il y a une faible proportion de la phase monoclinique en coexistence avec la phase rhomboédrique, ce qui implique l'existence d'une limite de phase.

Maso,
Woodward,
Varez,
West [64]

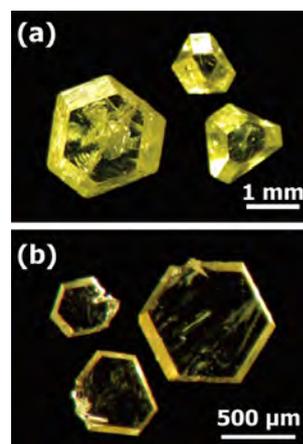
$\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ a été préparé par réaction à l'état solide d'un mélange de poudre NaNO_3 (99,5% Riedel de Haen) et Nb_2O_5 (99,9% Sigma Aldrich). Les réactifs déshydratés ont été pesés, mélangés manuellement dans de l'acétone en utilisant un mortier en agate et un pilon pendant 20-30 min. séchés, granulés, puis chauffé à des températures croissantes. Un chauffage final a été réalisé à 775°C pendant une nuit dans l'air, puis refroidi naturellement en éteignant le four.

Les phases ont été analysées par diffraction rayons X sur poudre à température ambiante en utilisant le rayonnement $\text{Cu-K}\alpha_1$. L'échantillon contenait une petite quantité (moins de 5%) de phase secondaire NaNb_3O_8

Teshima,
Tomomatsu,
Suzuki,
Ishizawa,
Oishi [68]

Croissance de monocristaux $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ par une méthode de flux :
La solubilité de $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ dans $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ a tout d'abord été déterminée à différentes températures ainsi que la température de l'eutectique $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ - $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Des réactifs de grande pureté Na_2CO_3 , Ta_2O_5 et MoO_3 ont été utilisés pour la croissance de cristaux $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$. Des mélanges de poudres $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{MoO}_3$ ont été utilisés comme soluté et comme flux, respectivement. Les concentrations en soluté étaient de 1.2% et 1.3% en moles. Les masses de mélanges étaient de l'ordre de 25g. Chaque mélange a été placé dans un creuset de platine avec un couvercle puis chauffé à 1100°C à une vitesse de $45^\circ\text{C}/\text{h}$ pendant 10h, puis refroidi à 450°C à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ et ensuite rapidement jusqu'à l'ambiante. Les cristaux de $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ont été récupérés par dissolution du flux $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ dans de l'eau chaude.

Les phases cristallines ont été identifiées par diffraction des rayons X. Les cristaux de $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ont été examinés à l'aide d'un microscope optique (voir images ci-dessous, d'après ref [68]).



Par conséquent, à part Telli et al. [66,67], les autres auteurs, précédemment mentionnés, ont tous procédé à des mélanges stœchiométriques pour obtenir des phases de type natrotantite, c'est-à-dire un rapport de 1 mole de Na_2O pour 2 moles de Ta_2O_5 dans le cas de la natrotantite. Mais il est intéressant de noter qu'un excès d'oxyde d'argent conduit à la formation d'une deuxième phase de structure pérovskite $\text{Ag}(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ observée par Telli et al. [66,67], ce qui dans le cas de Ta_2O_5 en présence de Na_2O dans un rapport équimoléculaire pourrait correspondre à une formation de la pérovskite NaTaO_3 . Compte tenu de la mention faite en introduction sur la pérovskite de niobate de sodium et de potassium (KNN ou $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$), pour laquelle Saito et al. [22] ont montré en 2004 que les propriétés de ce matériau sont proches de celles des céramiques PZT, une phase pérovskite de type $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{TaO}_3$ pourrait également présenter des propriétés piézoélectriques intéressantes.

Beaucoup d'articles ont été publiés sur des pérovskites à base de niobate de sodium et potassium à la suite des premiers travaux de Saito et al. [22] sur $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$. Parmi ceux-ci un article de Malic et al. [108] sur l'étude de couples de diffusion $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3) / \text{Nb}_2\text{O}_5$ montre que les ions sodium, potassium et oxygène diffusent dans l'oxyde de niobium pour former successivement les

phases $(K_xNa_{1-x})_2Nb_4O_{11}$ puis $(K_xNa_{1-x})NbO_3$. La copie d'une de leur figure (figure 5.2) montre les micrographies de deux cross-sections du couple de diffusion $(Na_2CO_3+K_2CO_3) / Nb_2O_5$ chauffé pendant 24h (a) et 48h (b) à 600°C.

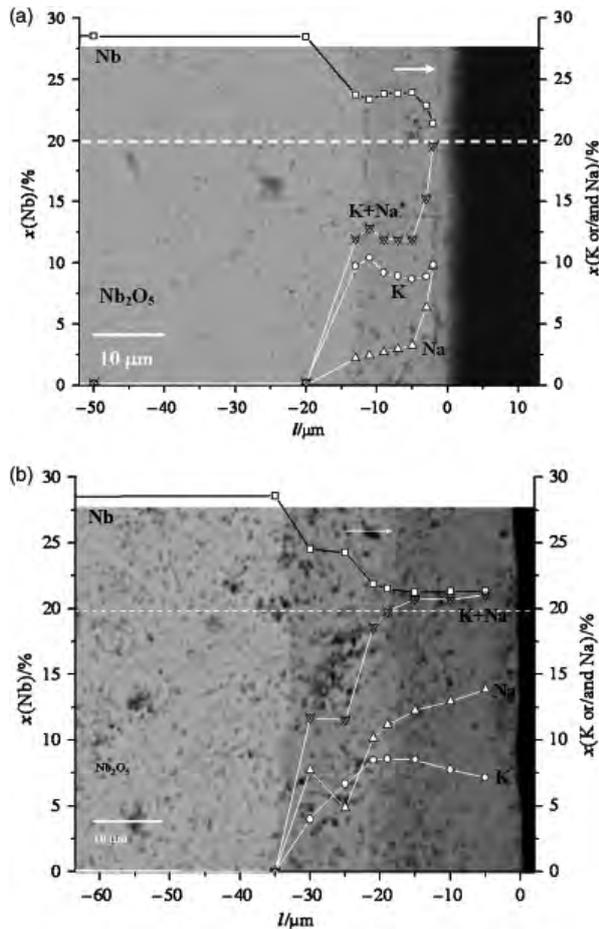


FIGURE 5.2 – Micrographies MEB de deux cross-sections du couple de diffusion $(Na_2CO_3+K_2CO_3) / Nb_2O_5$ chauffé pendant 24h (a) et 48h (b) à 600°C et sur lesquelles sont superposés les profils des concentrations atomiques des éléments Nb, Na, K et Na+K (figure copiée de l'article de Malic et al. [108]).

Des résultats d'analyses XEDS sur les profils des concentrations atomiques en Nb, Na, K et Na+K sont superposés à ces images. Après 24 heures de chauffage à 600°C (figure 5.2 (a)), les concentrations mesurées en Nb et Na+K sont respectivement d'environ $23.7\% \pm 0.3\%$ et 11.5% à 12% sur une couche d'épaisseur $13 \mu m$ au contact de la couche $Na_2CO_3+K_2CO_3$ de contraste noir. Compte tenu des incertitudes de mesure, ces valeurs sont en accord avec les concentrations théoriques d'une structure de type natrotantite, i.e. 23.53% et 11.76% .

Toutefois, les concentrations en Na et K de $2.7\% \pm 0.5\%$ et $9.4\% \pm 0.9\%$ ne sont pas dans un rapport de 1/1 correspondant au rapport équimoléculaire de la source de carbonates de sodium et potassium, ce qui a priori peut résulter soit d'une différence de coefficients de diffusion ou de la formation d'un composé de stœchiométrie définie. Après 48 heures de chauffage à 600°C (figure 5.2 (b)), l'épaisseur de Nb_2O_5 transformée est de $33 \mu m$. La partie transformée comprend deux couches, une première couche de contraste gris moyen de $15-16 \mu m$ d'épaisseur en contact avec Nb_2O_5 correspond à la phase $(Na,K)_2Nb_4O_{11}$ et une deuxième couche de contraste plus sombre de $17-18 \mu m$ d'épaisseur en contact avec la source $Na_2CO_3+K_2CO_3$ correspond à la phase pérovskite $(Na,K)NbO_3$, d'après les résultats d'analyses XEDS et des résultats d'analyses de diffraction des rayons X présentés dans l'article de Malic et al. [108]. Notons qu'après 48 heures à 600°C, les profils de concentration en Na et K ne sont plus les mêmes dans la couche $(Na,K)_2Nb_4O_{11}$ et qu'ils sont aussi très variables en fonction de la distance dans la phase pérovskite $(Na,K)NbO_3$. Ces profils sont toutefois caractéristiques d'un état transitoire de la diffusion des ions sodium, potassium et oxygène au travers des deux couches $(Na,K)_2Nb_4O_{11}$ et $(Na,K)NbO_3$. Il est possible d'admettre qu'à l'épuisement de la source $Na_2CO_3+K_2CO_3$ et pour un excès de phase Nb_2O_5 , le rapport Na/K devienne homogène et puisse être égal

à 1 dans ces deux phases, si celles-ci présentent des minima d'enthalpie libre de formation par rapport à d'autres valeurs de rapport Na/K.

5.3 Fabrications

5.3.1 Premiers tests

Ces premiers tests étaient très simples ; ils consistaient à étaler une goutte de solution NaOH ou 0.9NaOH+0.1KOH plus ou moins concentrée (1M ou 0.1M) sur une couche de phase amorphe de petite surface (environ 0.5 cm²) puis à effectuer un traitement thermique sous un faible flux d'azote de quelques millilitres par minute avec une vitesse de chauffe de 5°C.mn⁻¹, jusqu'à un palier de 2h. à 850°C et un refroidissement à 5°C.mn⁻¹. Les échantillons étaient placés sur une plaque de silicium à l'intérieur d'un tube de silice traversant un four tubulaire. L'objectif était d'identifier les différentes phases formées par diffraction des rayons X.

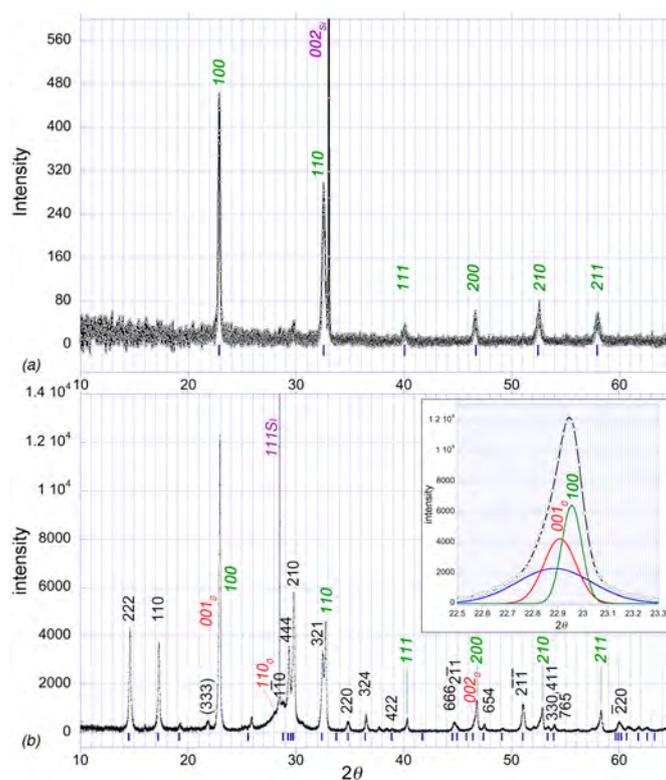


FIGURE 5.3 – Diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à de simples tests en (a) sur la formation d'une phase pérovskite pratiquement pure obtenue par traitement thermique à 800°C d'une couche amorphe de 0.5 cm² environ sur laquelle une goutte de solution 0.9NaOH+0.1KOH 1M a été étalée et en (b) sur la formation de plusieurs phases (trigonale Na₂Ta₄O₁₁, monoclinique Ta₂O₅ et cubique NaTaO₃ ou pseudo-cubique) par traitement thermique à 800°C d'une couche amorphe de 0.5 cm² environ sur laquelle une goutte de solution NaOH 0.1M a été étalée. L'insert montre que le pic de diffraction à 2θ ≈ 23° correspond à une convolution des réflexions (001)_o monoclinique et (100) cubique.

Le fait d'étaler une goutte de solution basique revient à faire réagir une phase d'hy-

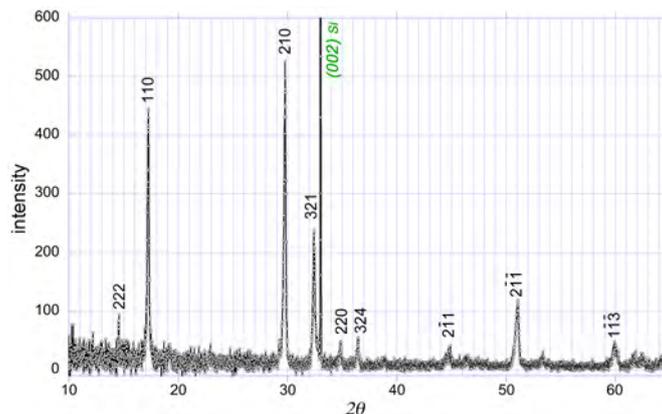


FIGURE 5.4 – Exemple de diagramme $\theta/2\theta$ de diffraction des RX obtenu par réaction avec de carboxylates de sodium et potassium.

droxyde solide avec la couche amorphe car l'eau s'évapore très vite au cours du chauffage. Par exemple, les deux diagrammes de diffraction des rayons X de la figure 5.3, montrent en (a) qu'une phase pérovskite presque pure de paramètre de maille pseudo-cubique $a \simeq 3.89$ Å a été obtenue en étalant une goutte de solution $0.9\text{NaOH}+0.1\text{KOH}$ 1M et en (b) que plusieurs phases, monoclinique Ta_2O_5 , trigonale $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ et cubique ou pseudo-cubique NaTaO_3 se sont formées à partir de l'étalement d'une goutte de solution NaOH 0.1M. Sur ce deuxième diagramme, il apparaît que les réflexions (100) de la pérovskite et (001)_o de la structure monoclinique à environ $2\theta \simeq 23^\circ$ se superposent presque et qu'il faut procéder à une déconvolution en fonctions gaussiennes pour s'assurer de l'existence de la phase monoclinique car celle-ci ne présente qu'une seule réflexion due à une forte texture d'axe de fibre [100].

Les positions en 2θ des réflexions observées sur ces diagrammes ainsi que sur ceux des figures suivantes sont comparées à celles calculées pour NaTaO_3 de paramètre cubique $a = 3.886$ Å et $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ avec $x \approx 0.93$, de paramètres $a = 12.713(7)$ Å, $\alpha = 28.201(0)^\circ$ dans le système de maille rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$.

5.3.2 Fabrications à partir de couches amorphes

Plusieurs essais ont été conduits en déposant des gouttes de solutions aqueuses très diluées de différents sels (carbonates, nitrates, acétates) sur des couches amorphes. Toutefois, ces solutions donnaient lieu après séchage, à des répartitions inhomogènes de petits cristaux de sels et, par suite, à différentes réactions de transformation en phase cubique et trigonale de répartition inhomogène d'après des observations en microscopie optique.

Quelques essais avec des solutions de carboxylates de sodium et potassium et de glycérine (i.e. des savons) au très bon pouvoir mouillant, et couvrant après séchage, ont par contre permis d'obtenir des résultats satisfaisants de couches de phase trigonale pure, a priori texturée et de microstructure homogène en taille de cristaux (figure 5.4). Ces couches présentent principalement des plans cristallographiques (110), (210), (321), (432), (2 $\bar{1}$ 1), (2 $\bar{1}\bar{1}$) et (1 $\bar{1}\bar{3}$) parallèles au plan (001) du substrat de silicium. La réflexion (222) est pratiquement absente. Dans la section suivante, il sera montré que la texture de ces couches est de type fibre d'axe [1 $\bar{1}$ 0].

Cependant, la texture de ces couches ne correspondait pas à celle espérée, i.e. une tex-

ture d'axe de fibre [111] significative d'une réaction de transformation directe de l'amorphe en phase trigonale.

Une autre méthode pour transformer des couches amorphes en phase trigonale était de faire réagir des gaz à base de sodium et potassium. Les essais de traitements thermiques conduits en présence de mélanges gaz O_2-H_2O issus d'un barbotage d'oxygène dans une solution aqueuse 0.1M de $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (cf chapitre 4) avaient été réalisés en partie avec cet objectif mais sans donner une transformation complète. De plus, les réflexions de la phase trigonale observées sur la figure 4.9 du chapitre précédent sont du même type que celles observées sur la figure 5.4 ci-dessus.

La solution que j'ai retenue est tirée des réactions dues aux impuretés sodium et potassium contenues dans des barquettes d'alumine. Des filtres céramiques de la société TAMI Industries, de diamètre 50 mm et d'épaisseur 2.5 mm, en oxydes de titane TiO_2 (rutile) et d'aluminium Al_2O_3 (corindon) de porosité déterminée ($0.14 \mu m$) ont été immergés pendant une nuit dans des solutions 0.90 NaOH + 0.10 KOH de concentration molaire 10^{-1} ou 10^{-2} M puis séchés à l'air libre pendant 30 à 60 minutes environ avant utilisation. Chaque morceau de filtre imprégné, de 2 à 3 cm^2 de surface, était disposé sur une plaque de silicium. La couche amorphe d'oxyde de tantale sur son substrat de silicium de moins de 1 cm^2 de surface, était placée en vis-à-vis et au-dessus de la céramique imprégnée, soit directement en contact avec cette dernière ou sur deux petites cales en mica de 20 μm d'épaisseur. L'ensemble était placé soit dans le tube de silice du four tubulaire permettant un balayage de gaz N_2 ainsi qu'une programmation de température ou simplement dans un four à moufle pour un traitement sous air à température fixe. Le balayage d'azote permettait de limiter à moins de 2 ou 3 nm l'épaississement de la couche d'interface SiO_2 , alors que sous air celle-ci s'épaississait de 30 nm à 50 nm en fonction de la durée du traitement thermique (revoir par exemple la figure 4.2(a) du chapitre 4). Le rôle des cales en mica était a priori de modifier les valeurs des pressions partielles des gaz NaOH et KOH au contact de la couche amorphe.

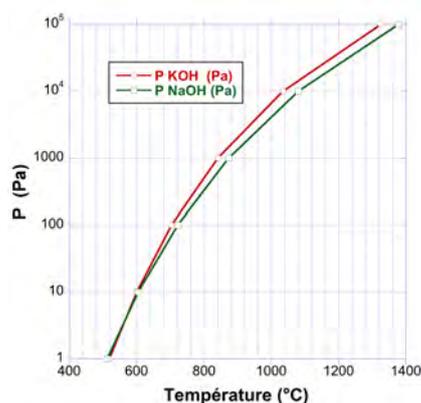


FIGURE 5.5 – Variations des pressions d'équilibre de NaOH et KOH en fonction de la température (d'après la réf. [109]).

D'après les données de Stull [109], les pressions d'équilibre de NaOH et KOH varient rapidement en fonction de la température et celle de KOH est environ le double de celle de NaOH à une même température (figure 5.5)³. Les gaz NaOH et KOH étant plus lourds que l'air, il était fort probable que de forts gradients de pressions partielles apparaissent au-dessus de la céramique imprégnée. Si la réaction de formation de la phase trigonale a

3. Ces pressions sont indépendantes de la quantité de phase solide et, d'un point de vue thermodynamique, une imprégnation par des solutions à 10^{-1} ou 10^{-2} M n'a aucune influence, mais peut être pas d'un point de vue cinétique car la réaction est fonction du flux de gaz réagissant avec la couche amorphe.

bien été observée au contact de la céramique ou avec des cales en mica, la transformation de couches amorphes en phases monocliniques $mL-Ta_2O_5$ a uniquement eu lieu en utilisant des cales céramiques de 1 mm d'épaisseur.

Plusieurs expériences ont donc été réalisées pour ajuster les conditions des traitements thermiques : la température et le temps de réaction, l'épaisseur des cales, la concentration de la solution d'imprégnation et l'état de surface plus ou moins rugueux de la céramique imprégnée, afin d'obtenir une transformation complète des couches amorphes en phase trigonale pure et texturée selon un axe de fibre [111].

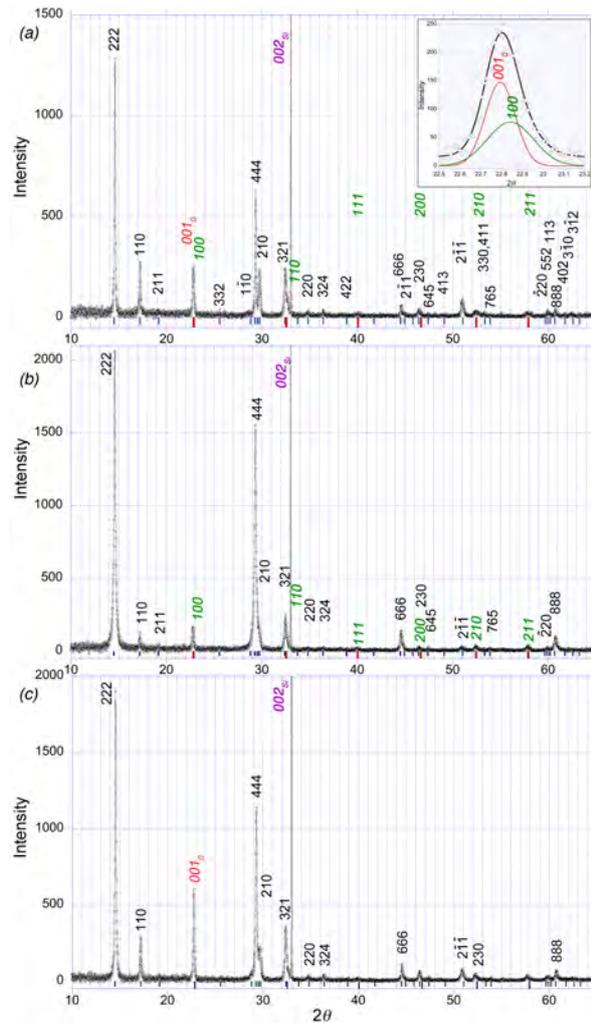


FIGURE 5.6 – Des cas de transformations trop importantes et /ou incomplètes : (a) formation de phase cubique du type pérovskite (indexée en vert) avec la phase trigonale (en noir), plus un peu de phase monoclinique (en rouge), (b) cubique pérovskite plus trigonale et (c) phases trigonale et monoclinique, texturées $[111]_{rh} // [001]_m$.

Par exemple, une surface initiale trop lisse et régulière de céramique imprégnée avec une solution 10^{-2} M ou à 10^{-1} M donnait lieu à plusieurs petits points d'attaques de transformation des couches, observés en microscopie optique ; probablement des points de transformation en phase pérovskite d'après des analyses en diffraction des rayons X et provenant probablement de cristaux NaOH et KOH en contacts avec la couche amorphe (diagramme de diffraction de la figure 5.6 : (a) pour une solution 10^{-2} M et (b) pour 10^{-1} M). La solution dans ce cas a été de polir la surface de la céramique avec un disque abrasif à gros grains (de 120) pour augmenter sa rugosité et réduire ainsi le nombre de cristaux NaOH et KOH en contacts directs (il y a 3 points de contact au minimum pour une surface parfaitement plane d'échantillon !). L'utilisation d'une solution d'imprégnation à 10^{-2} M

ne permettait pas d'obtenir une transformation complète en phase trigonale (figure 5.6 (a) et (c) avec une surface rugueuse de céramique).

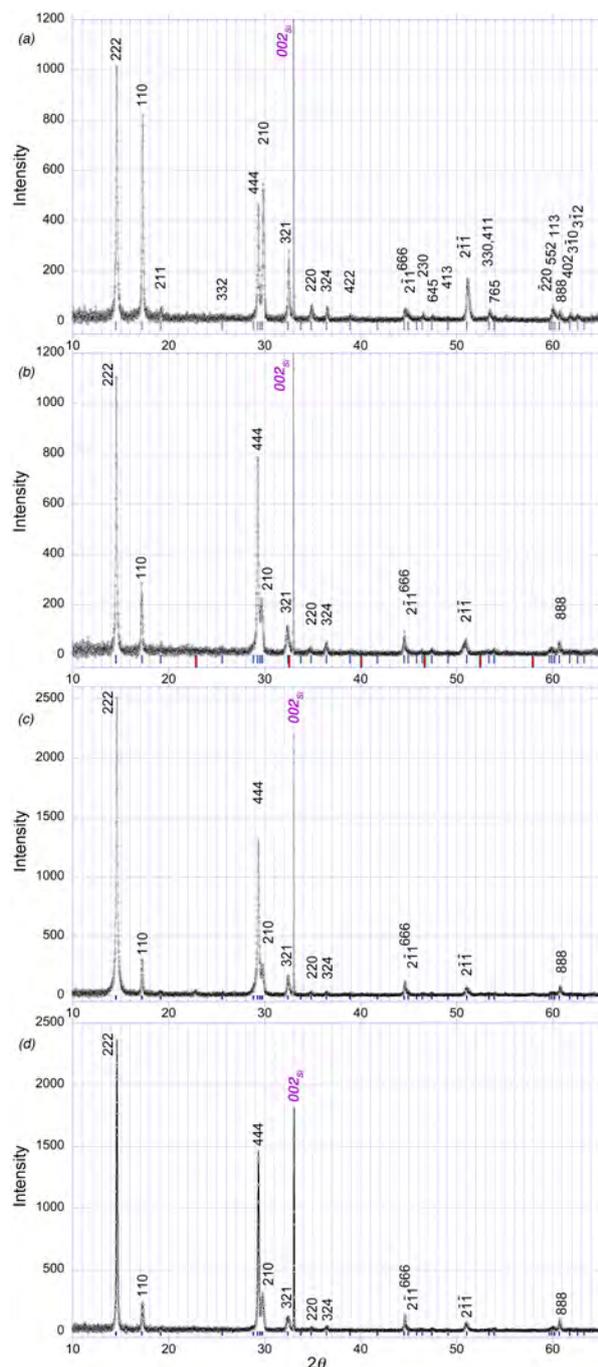


FIGURE 5.7 – Diagrammes de diffraction des rayons X pour différentes conditions expérimentales indiquées dans le texte et correspondant à des couches de phase trigonale pure.

L'apparition de la réflexion (001)_o de phase Ta₂O₅ monoclinique peut être dans ce cas significative d'un début de transformation directe de la phase amorphe en phase trigonale texturée [111] qui se poursuit en phase monoclinique texturée [001] lorsque la source en NaOH et KOH est épuisée ou lorsque l'épaisseur de phase amorphe à transformer dans un temps fixé, est plus importante.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la figure 5.7 ont été obtenus dans les conditions suivantes :

(a) cales mica, sol. à 10^{-1} M, céramique rugueuse, four tubulaire $T \nearrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, 850°C , 2h., $T \searrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous N₂ ;

(b) cales mica, sol. à 10^{-1} M, céramique lisse, four tubulaire $T \nearrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, 850°C , 2h., $T \searrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous N₂ ;

(c) couche amorphe en contact avec céramique rugueuse, sol. à 10^{-2} M, four tubulaire $T \nearrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, 780°C , 2h., $T \searrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous N₂ ;

(d) couche amorphe en contact avec céramique rugueuse, sol. à 10^{-2} M, four tubulaire $T \nearrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, 850°C , 2h., $T \searrow 5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous N₂ .

L'utilisation de cales en mica sur des céramiques imprégnées correspond à une augmentation du nombre de grains de phase trigonale présentant des plans (110), (211), (210), (321) et (211) parallèles à la surface du substrat Si (001). Cette augmentation est plus importante pour une surface rugueuse de céramique que lisse. Une interprétation de ce résultat est qu'en diminuant les pressions partielles en NaOH et KOH venant au contact de l'échantillon, la proportion d'amorphe directement transformé en phase trigonale texturée [111] diminue.

Une distance entre céramique et échantillon en moyenne plus grande pour une sur-

face de céramique rugueuse que lisse, doit impliquer de plus faibles pressions partielles en NaOH et KOH au niveau de la surface de l'échantillon. Des baisses de pressions partielles (importantes) pourraient être favorables à une séquence de transformations amorphe \rightarrow monoclinique \rightarrow trigonale car pour une épaisseur de cales de 1 mm, des phases monocliniques $mL-Ta_2O_5$ sont uniquement formées.

Les diagrammes (c) et (d) sont presque identiques et correspondent respectivement à des couches de phase trigonale pure obtenues à des températures de palier de 780°C et 850°C. La vitesse de réaction de transformation directe de l'amorphe en phase trigonale est donc suffisamment importante à plus basse température mais aussi à plus basses pressions partielles de NaOH et KOH. Des expériences dédiées à une étude de la cinétique de cette réaction en fonction de la température et des pressions partielles de NaOH et KOH seraient toutefois à réaliser pour bien contrôler cette fabrication ⁴.

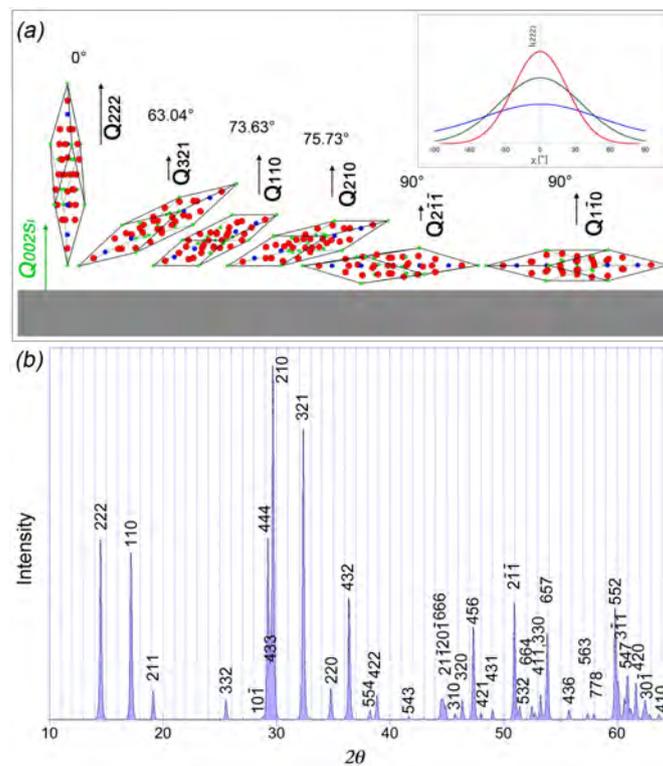


FIGURE 5.8 – (a) Orientations des grains de phase trigonale correspondant aux réflexions (110), (211), (210), (321) et $(2\bar{1}\bar{1})$ observées sur la figure 5.7 qui montre entre (a) et (d) une évolution de la distribution des orientations [111] de grains de phase trigonale; (b) simulation du diagramme de poudre de la phase trigonale $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ avec $x \approx 0.93$, de groupe d'espace $R3c$, dérivée des coordonnées atomiques de Maso et al. [65] pour $Ag_2Nb_4O_{11}$ à 298 K .

En comparant les diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ de la figure 5.7, la texture de fibre [111] doit probablement augmenter de (a) à (d). Comme les intensités des réflexions (110), (211), (210), (321) et $(2\bar{1}\bar{1})$ diminuent, le nombre de grains présentant un axe ternaire proche de la normale [001] du substrat de silicium augmente. La figure 5.8 (a) montre les

4. Une étude de la cinétique de transformation nécessiterait de mettre en œuvre des moyens techniques spécifiques à des mesures de vitesse de réaction en fonction de la température et des pressions .

différentes inclinaisons de la maille rhomboédrique correspondant aux différents vecteurs de diffraction perpendiculaires au plan du substrat Si (001) des réflexions (110), (211), (210), (321) et ($2\bar{1}\bar{1}$). La réflexion ($1\bar{1}0$) correspondant à une inclinaison de 90° n'est pas observée car cette réflexion (à $2\theta = 28.8^\circ$) est d'intensité pratiquement nulle d'après une simulation de diagramme de poudre de $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ avec $x \approx 0.93$ (figure 5.8 (b))⁵. Cette simulation a été réalisée à partir des coordonnées atomiques de la structure de $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ à 298 K de groupe d'espace $R3c$ [65] et en remplaçant les atomes Ag et Nb par Na, K et Ta. Il y a donc une évolution qui devrait correspondre à une augmentation d'un pic d'intensité I_{222} en fonction de l'angle polaire χ en diffraction des rayons X sur goniomètre de texture (insert de la figure 5.8 (a)).

Enfin, les résultats d'expériences réalisées dans le four à moufle sous air à des températures comprises 750 et 850°C étaient comparables à ceux présentés sur la figure 5.7.

5.3.3 Fabrications à partir de couches de phases monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$

Que ce soit sous oxygène pur, sous air ou sous azote, les échantillons transformés en phases monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ présente une texture d'axe de fibre $[100]_m$ d'après la seule réflexion de forte intensité $(200)_o$ de la sous-maille de Lehovéc observée sur les diagrammes $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X.

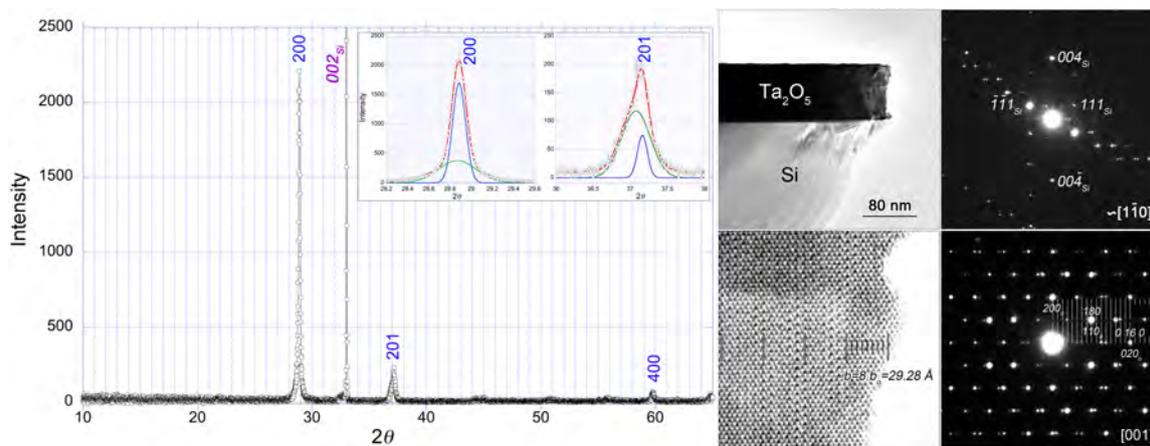


FIGURE 5.9 – Diagramme $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X et observations MET d'une couche cristallisée sous azote. La diffraction électronique de la cross-section montre que le vecteur de diffraction $(2, 0, 0)$ du grain de Ta_2O_5 est à quelques degrés de la normale au plan du substrat et l'indexation de la diffraction d'axe de zone $[001]$ est typique d'une structure $8\text{L-Ta}_2\text{O}_5$.

La figure 5.9 montre le diagramme $\theta/2\theta$ de diffraction des rayons X et le résultat d'une observation MET d'une couche cristallisée sous azote. La texture d'axe de fibre $[100]_m$ de ce type de couche, étudiée en diffraction des rayons X sur goniomètre de texture, a été montrée sur la figure 4.3 du chapitre 4. Les directions $[100]_m$ sont distribuées sur une gaussienne d'environ 30° de largeur à mi-hauteur, centrée sur la normale au plan (001)

5. Le produit des 6 réflexions équivalentes de type $(1\bar{1}0)$ par le carré de leur facteur de structure et de 11700 alors que celui des 12 réflexions équivalentes de type (210) les plus intenses par le carré de leur facteur de structure est de 1008768, soit un rapport d'intensité de 0.01159 pratiquement négligeable.

Considérant que la fonction de distribution d'intensité des réflexions $(200)_m$ selon l'angle χ (i.e. $I(\chi)$ sur la figure 4.3) permet l'apparition d'autres réflexions de la phase trigonale dont les vecteurs de diffraction sont angulairement proches du vecteur $(1, \bar{1}, 0)_{rh}$, on peut vérifier sur une projection stéréographique d'azimuth $([1, 0, \bar{1}]_{rh})$ que les poles de ces vecteurs, correspondant aux réflexions de la phase trigonale observées en diffraction $\theta/2\theta$, sont bien angulairement proches. Sur la figure 5.11, ces angles sont compris entre 7.25° pour $(1, \bar{1}, \bar{3})$ et 37.34° pour $(4, 3, 2)$. La valeur relativement élevée de ce dernier angle implique que la fonction de distribution d'intensité des réflexions $(200)_m$ est un peu plus étalée que celle observée sur la figure 4.3.

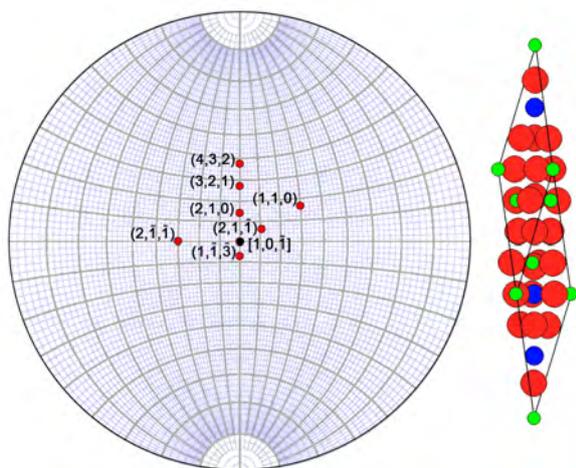


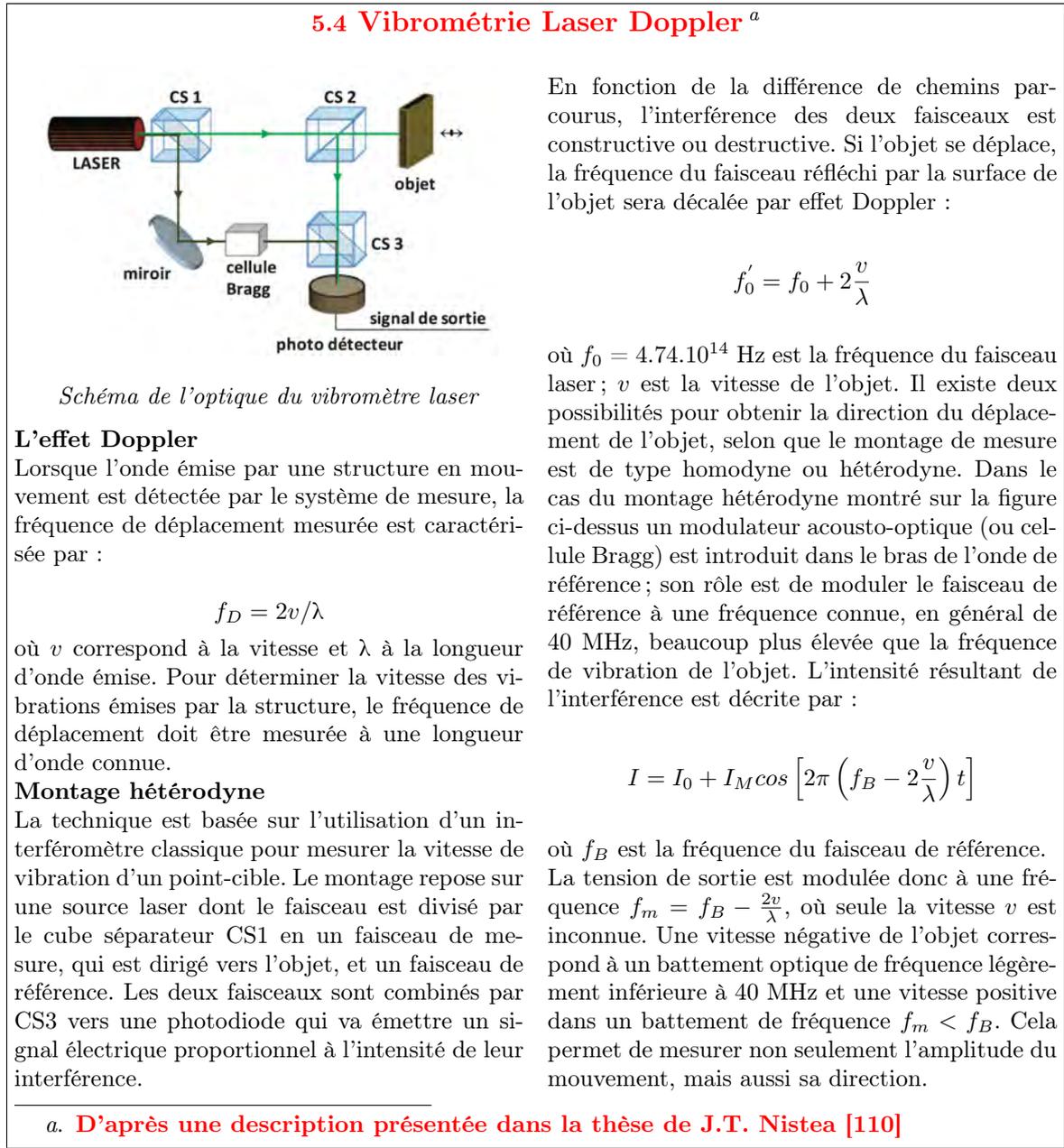
FIGURE 5.11 – Projection stéréographique $[1, 0, \bar{1}]_{rh}$ montrant les poles des vecteurs les plus proches de $[1, 0, \bar{1}]_{rh}$ et qui correspondent aux réflexions de la phase trigonale observées sur la figure 5.10; l'orientation correspondante de la maille rhomboédrique avec un axe $[111]$ vertical est indiquée.

A noter que le diagramme de diffraction d'un échantillon obtenu à partir de solutions de carboxylates de sodium et potassium et de glycérine (figure 5.4) est très similaire au diagramme (c) de la figure 5.10. Il est donc fort probable qu'en présence de ces composés, la couche amorphe se soit d'abord transformée en phase Ta_2O_5 monoclique texturée $[100]_m$ puis en phase trigonale texturée $[10\bar{1}]_{rh}$.

5.4 Propriété physique : déformations en fonction d'un champ électrique alternatif

Compte tenu de la possibilité de contrôler la formation de couches texturées où l'axe polaire $[111]$ de la structure trigonale est perpendiculaire ou parallèle au plan du substrat avec plus ou moins de distributions en inclinaisons, il était intéressant de comparer les comportements en déformation de ces couches sous un champ électrique alternatif. Deux autres objectifs étaient aussi (i) de confirmer la grande amplitude du taux de déformation de la structure trigonale résultant d'une polarisation sous le faisceau d'électrons du MET (cf chapitre 3) et (ii) de voir si des changements de pente dans la variation du taux de déformation $(\Delta L/L)$ en fonction du champ électrique (E) ont lieu. Des changements de pente pourraient éventuellement être reliés à des changements de structure de $R3c$ à $R3$ et $P1$ car dans le cas de monocristaux ferroélectriques $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ et $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$, Park et Shrout [21] ont suggéré que des changements de pente sur la détermination des fonctions $\Delta L/L = f(E)$ sont très probablement dus à des transitions structurales du type trigonale-quadratique.

Des mesures de déplacements piézoélectriques sous champ alternatif ont été réalisées en utilisant un appareil Polytec OFV-3001/502 dédié à la mesure de vitesses de vibrations par effet Doppler sur une réflexion laser. La mesure, de type hétérodyne (i.e. par rapport à une référence externe), est réalisée par interférence entre un faisceau laser réfléchi par l'objet vibrant et un faisceau de référence modulé par une fréquence externe (i.e. celle d'un cristal de Bragg). Le schéma de principe des éléments optiques de cet appareil est présenté dans l'encart 5.4. Cet appareil et la méthode de préparation des échantillons, décrite ci-après, sont identiques à ceux précédemment utilisés par Audier et al. [24].



Le diamètre de la sonde laser, de 10 à 15 μm , est fonction de la distance entre la tête laser et la surface de l'échantillon, ce qui est supérieur à la taille des grains de phase trigonale dans les couches testées. L'électrode supérieure, en regard du faisceau laser, était un film d'or déposé par évaporation. Les surfaces des échantillons étaient comprises entre 25 et 50 mm^2 , environ. Rappelons que les couches de phase trigonale ont une épaisseur

comprises entre 70 et 80 nm, qu'elles sont au contact d'une couche de SiO₂ dont l'épaisseur dépend de l'atmosphère utilisée lors des traitements de cristallisation, i.e. jusqu'à 2-3 nm de SiO₂ pour de l'azote et de 50 à 80 nm pour de l'air ou l'oxygène pur. Il y a ensuite le substrat de silicium d'une épaisseur de 0.6 mm, collé avec de la cyanoacrylate sur une feuille de mica de 20 μm d'épaisseur⁶, elle-même collée sur une large plaque d'alliage d'aluminium de 5 mm d'épaisseur. Les contacts électriques étaient réalisées par des fils de cuivre collés au film d'or avec de la laque d'argent et fixé par une vis à la plaque d'alliage d'aluminium. Un tel montage n'est évidemment pas idéal pour mesurer des propriétés piézoélectriques car il nécessite d'appliquer une forte tension électrique pour obtenir un faible champ électrique au travers de la couche de phase trigonale. Une valeur de ce champ E a été estimée par Audier et al. [24] à environ 28000 V.cm⁻¹ pour une tension appliquée U_0 de 500 V, à partir de valeurs de capacité, de résistances des différentes couches entre les deux électrodes et d'une valeur supposée de diélectrique pour la phase trigonale de $\epsilon_r \simeq 10\epsilon_0$ ($\epsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹ est la permittivité du vide). Toutefois, compte tenu des incertitudes sur les valeurs de E , les pourcentages de $\Delta L/L$ seront seulement présentés en fonction de U_0 .

La force de Coulomb de compression (F_C) créée entre les charges des électrodes planes de ce montage capacitif introduit un effet de déformation. L'amplitude de déformation due à cette force dépend des différents modules d'élasticité de compression (E_C^i) des couches. Sous un champ électrique alternatif, la variation du taux de déformation due à l'effet piézoélectrique inverse peut a priori être distinguée de celle due à la force de Coulomb, car si la fréquence de la variation de déformation piézoélectrique est égale à la fréquence du champ électrique, celle due à la force de Coulomb est double. Cette dernière reste attractive par inversion du champ. La force de Coulomb (F_C) entre les électrodes d'un condensateur plan peut être dérivée de la pression électrostatique : $P = \sigma E/2$ où σ est la densité de charges et E un champ électrique uniforme à l'intérieur du condensateur plan. F_C agit pour réduire la distance h entre les électrodes. F_C et donc le taux de déformation $\Delta h/h$ est proportionnel au carré de la tension U :

$$F_C = -PS = \sum E_C^i \Delta h_i / h_i = -CU^2 / 2h$$

où la capacité est

$$C = K\epsilon_0 S/h$$

S est la surface des électrodes et $K\epsilon_0$ la valeur de permittivité diélectrique. Compte tenu d'une variation a priori linéaire de la déformation en fonction de U_0 pour l'effet piézoélectrique inverse et d'une tension appliquée alternative $U = U_0 \sin(\omega t)$, la vitesse de vibration (dx/dt) mesurée varie comme :

$$dx/dt = V_0^P \sin(\omega t + \varphi^P) + V_0^C \sin(2\omega t + \varphi^C) + cte$$

où V_0^P et V_0^C correspondent respectivement aux vitesses de vibration maximales des effets piézoélectrique et de Coulomb. Le terme constant dans cette équation a été attribué par Audier et al. [24] à un bruit électronique de la photodiode utilisée pour la mesure (ou d'un "offset" de tension d'entrée correspondant au 0 V d'un amplificateur opérationnel). Les paramètres de l'équation de vitesse, V_0^P , V_0^C , φ^P , φ^C et la valeur de la constante, peuvent

6. pour une meilleure isolation

être déterminés par ajustement des courbes observées. Les deux types de déplacements sont alors calculés à partir des intégrales :

$$x^P = -\frac{V_0^P}{\omega} \cos(\omega t + \varphi^P) = d_0^P \cos(\omega t + \varphi^P)$$

$$x^C = -\frac{V_0^C}{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi^C) = d_0^C \cos(2\omega t + \varphi^C)$$

Comme la force de Coulomb reste attractive quand la polarisation s'inverse, le déplacement par volt est double (i.e. $2d_0^C$ pour une demi-période de la tension appliquée). Connaissant le déphasage φ^P , l'hystérésis du taux de déformation en fonction de la tension appliquée, dont l'aire est fonction de l'énergie dissipée [111], peut être aussi tracée. Ces équations sont celles utilisées par Audier et al. [24]. L'ajustement des fonctions périodiques mesurés probablement sur des monograins de grandes tailles (de l'ordre de 10 μm) étaient excellents.

Avant de procéder à leurs mesures sur la phase trigonale, ces auteurs avaient déterminé le déplacement dû à la seule force de Coulomb en remplaçant l'échantillon par un substrat nu de silicium. Pour une tension U_0 de 416 V et une fréquence 9.09 kHz, le déplacement de Coulomb $2d_0^C$ était de 144 pm. Ce dernier était attribué principalement à une déformation de la colle.

La propriété de piézoélectricité inverse de la phase monoclinique Ta₂O₅ avait aussi été vérifiée sur une couche de 69 ± 0.5 nm d'épaisseur. La variation du déplacement piézoélectrique était linéaire, de 0.03549 pm par Volt de tension appliquée (e.g. environ 14.9 pm à 416 V) et celle attribuée à la force de Coulomb de 0.0004945 pm/V², soit $2 \times 85.57 = 171.14$ pm à 416 V. L'effet de Coulomb plus important ici que le précédent, était attribuée à l'utilisation d'une colle plus visqueuse (i.e. partiellement polymérisée), donnant un film adhésif plus épais⁷.

En examinant leurs résultats obtenus sur la phase trigonale [24] (revoir la figure 3.12 à la fin du chapitre 3), il semblait curieux que le déplacement de Coulomb $2d_0^C$ atteigne environ 2700 pm à 416 V alors qu'une valeur plus vraisemblable aurait due être comparable à celle obtenue sur un substrat nu, i.e. 140 pm à 416 V. En discutant de cette "trop grande" valeur avec Marc Audier, nous avons convenu que l'harmonique de vibration à fréquence double devait probablement être considéré dans le traitement des résultats, mais aussi qu'un effet piézoélectrique direct de formation d'un champ électrique polaire dû à la pression de Coulomb sur la couche de phase trigonale devait également avoir lieu. Cet effet complexe doit se produire au double de la fréquence fondamentale de la tension appliquée et se superposer au premier harmonique de vibration. Comme il n'est pas possible d'extraire séparément les effets de Coulomb du premier harmonique, les résultats des mesures de vibration ont été ajustés par une somme des vitesses de vibrations de la fondamentale et des trois ou quatre premiers harmoniques plus une constante :

$$\begin{aligned} dx/dt = & V_0^F \sin(\omega t + \varphi^F) + V_0^{H1} \sin(2\omega t + \varphi^{H1}) + V_0^{H2} \sin(3\omega t + \varphi^{H2}) + V_0^{H3} \sin(4\omega t + \varphi^{H3}) \\ & + V_0^{H4} \sin(5\omega t + \varphi^{H4}) + cte \end{aligned} \quad (5.4.1)$$

7. La colle cyanoacrylate polymérise rapidement au contact de l'humidité de surfaces mises en contact mais aussi, plus lentement, au contact de l'humidité ambiante.

c'est-à-dire 9 ou 11 paramètres ajustables.

Les maxima des taux de déformation ont ensuite été calculés à partir de l'équation :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{-V_0^F}{\omega L} = \frac{-V_0^F}{2\pi f_F L} \quad (5.4.2)$$

où f_F est la fréquence de la fondamentale et $L = 75$ nm correspond à une valeur moyenne estimée de l'épaisseur de la couche de phase trigonale, et par conséquent à un facteur d'incertitude d'environ $\pm 0.1\%$.

Remarque : un calcul exact des maxima des taux de déformation nécessiterait une sommation des fonctions intégrales des fonctions de vitesse de la fondamentale et des harmoniques. En ne considérant que le déplacement dû à la fondamentale, mon objectif était d'établir une comparaison avec le taux de déformation observé en MET sous un champ électrique statique.

5.4.1 Résultats

Les mesures de vibrométrie optique ont été réalisées avec la collaboration de Loïc Vincent à la plateforme CIME Nanotech - Grenoble-INP.

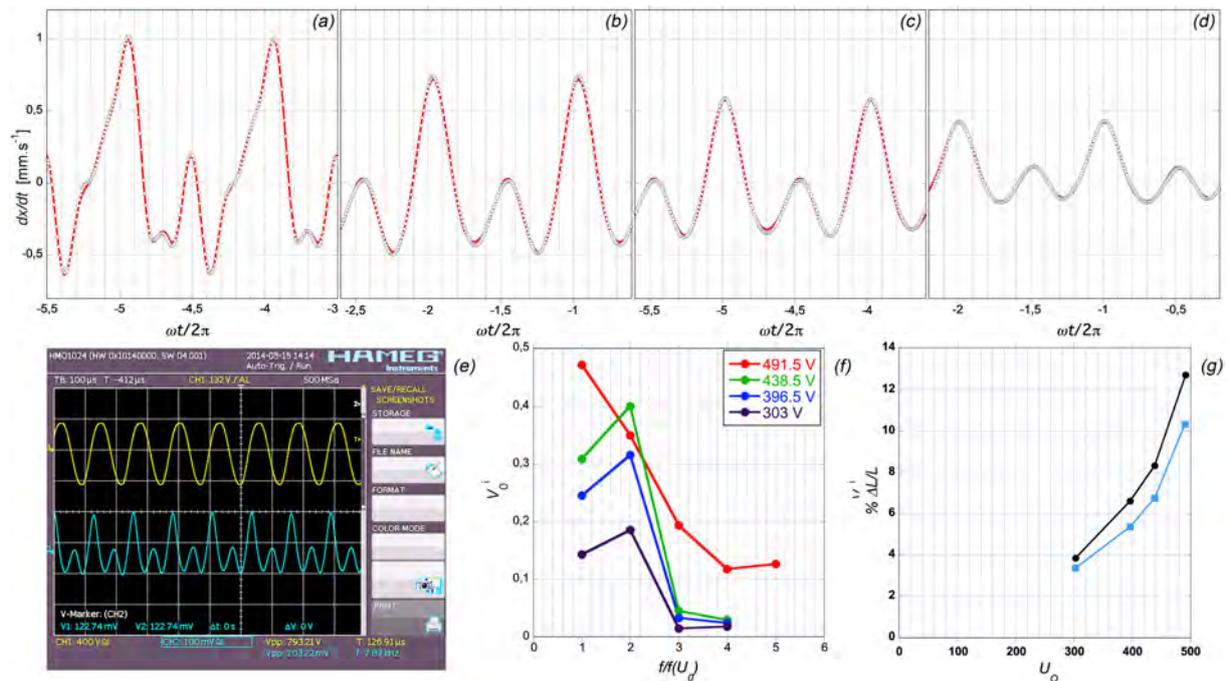


FIGURE 5.12 – (a-d) fonctions périodiques des variations de vitesse de vibration obtenues pour des valeurs de U_0 de 491.5 V (a), 438.5 V (b), 396.5 V (c) et 303 V (d) à une fréquence de 7870 Hz, représentées par des cercles. Les courbes d'ajustement en rouge ont été obtenues à partir d'un affinement des paramètres indiqués dans le tableau 5.3. (e) image de l'écran de contrôle pour la tension appliquée (en jaune) et la mesure (en bleu) ; (f) variations des amplitudes des vitesses des vibrations fondamentales et des harmoniques et (g) variation du pourcentage de déformation en fonction de U_0 (les carrés bleus correspondent à une autre série de mesures sur un autre endroit de l'échantillon n°1 (voir annexe C)).

La ou les fréquences de résonance de la tension appliquée ont tout d'abord été recherchées pour effectuer des mesures à différentes valeurs de U_0 . La figure 5.12 (a-d) montre un exemple d'ajustements des fonctions périodiques enregistrées pour des valeurs de U_0 de 491.5 V (a), 438.5 V (b), 396.5 V (c) et 303 V (d) à une fréquence de 7870 Hz, sur un échantillon texturé $[111]_{rh}$ correspondant au diagramme de diffraction des rayons X de la figure 5.7 (d) (échantillon n°1). Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales des vitesses, i.e. compte tenu d'un rapport de $5 \text{ mm.s}^{-1}/\text{V}$ entre vitesse et tension mesurée. Les lignes rouges, superposées à ces points, représentent les courbes d'ajustements obtenues à partir des valeurs de paramètre indiquées dans le tableau 5.3. L'ajustement de la fonction périodique à 491,5 V (avec un facteur d'accord $R > 0.99$) a nécessité d'introduire le quatrième harmonique alors que les 3 premiers étaient suffisants pour ajuster les autres fonctions. Les parties (e), (f) et (g) de la figure 5.12 correspondent respectivement (i) à une image de l'écran de contrôle pour la tension appliquée $U_0 \sin(2\pi ft)$ (en jaune) et la tension de mesure (en bleu), (ii) aux variations des rapports d'amplitudes des vitesses de vibrations fondamentales et harmoniques et (iii) aux maxima des pourcentages de déformation pour chaque valeur de U_0 . Les rapports d'amplitudes des vitesses de vibrations fondamentales et harmoniques sont à peu près homothétiques en fonction de U_0 pour les 3 premières mesures mais changent pour la quatrième mesure à $U_0 = 491.5 \text{ V}$. Des mesures réalisées à partir d'un autre pointé laser à un autre endroit du même échantillon ont fourni des valeurs de déformation très similaires mais un peu plus petites (points en bleu sur le graphe (g) de la figure 5.12). L'ajustement des fonctions périodiques de ces autres mesures sur l'échantillon n°1 est présenté au début de l'annexe C.

TABLE 5.3 – Paramètres de la vitesse de vibration fondamentale à une fréquence de 7870 Hz et des 3 ou 4 premiers harmoniques obtenus à partir des ajustements des fonctions périodiques de vitesse de vibration montrés sur la figure 5.12 (a-d). La dernière lignes correspond aux maxima des taux de déformation.

U_0	491.5 V	438.5 V	396.5 V	303 V
V_0^F	0,47191	0,30874	0,24529	0,14295
φ^F	89,244°	74,818°	81,459°	92,731°
V_0^{H1}	0,34998	0,40033	0,3155	0,18549
φ^{H1}	87,827°	62,606°	73,259°	81,027°
V_0^{H2}	-0,19367	0,045383	-0,033048	0,014798
φ^{H2}	159°	82,564°	277,73°	91,9°
V_0^{H3}	-0,11766	0,029397	0,024302	0,018007
φ^{H3}	-131,62°	18,123°	41,265°	64,997°
V_0^{H4}	-0,12635			
φ^{H4}	93,984°			
<i>cte</i>	0,031499	-0,054867	-0,03558	0,06434
% $\Delta l/l$	12,725	8,3249	6,6140	3,8545

Une deuxième série de mesures a été réalisée sur un échantillon moins texturé en axe de fibre $[111]$: celui correspondant au diagramme de diffraction des rayons X de la figure 5.7 (a) qui présente des réflexions (110) et (210) beaucoup plus intenses. Le traitement de cette série de mesures se trouve dans la deuxième partie de l'annexe C (échantillon n°2). La variation de la déformation en fonction de U_0 est représentée par les disques noirs sur

la figure 5.13.

Par comparaison aux précédentes mesures (carrés rouges), les taux de déformation suivent une variation similaire en fonction de U_0 mais sont plus importants, bien que la texture en axe de fibre [111] soit moins prononcée⁸. A 490 V, la valeur de plus de 14% est très proche de celle déduite des analyses d'observations en MET au chapitre 3, i.e. un taux d'allongement dans la déformation de la structure trigonale en structure triclinique de 13.9%.

Une troisième série de mesures a été effectuée sur l'échantillon correspondant au diagramme de diffraction des rayons X de la figure 5.4 avec une texture estimée être du type fibre d'axe $[1\bar{1}0]$. Le traitement de cette série de mesures se trouve également dans la troisième et dernière partie de l'annexe C (échantillon n°3). Les mesures ont été effectuées jusqu'à de faibles valeurs de U_0 pour voir si un changement de pente dans la variation de $\Delta L/L$ avait lieu. La variation de la déformation en fonction de U_0 , représentée par les triangles sur la figure 5.13 montre que c'est bien le cas. Le changement de pente a lieu vers $U_0 = 300$ V. Les taux de déformation sont plus faibles que précédemment, ce qui permet de penser que la déformation des grains est fonction de leur orientation cristallographique par rapport à la direction du champ électrique et, en particulier, qu'elle diminue lorsque l'écart angulaire entre l'axe ternaire et la direction du champ augmente. Un effet qui semble être logique car l'amplitude du moment dipolaire résultant doit être maximale suivant l'axe ternaire ainsi qu'au cours d'une transformation de cisaillement telle que celle déterminée au chapitre 3.

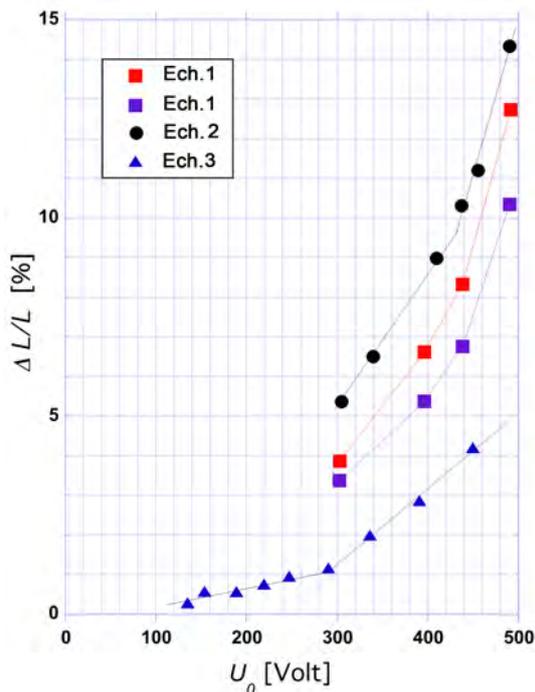


FIGURE 5.13 – Comparaison des pourcentages de déformation $\Delta L/L$ des quatre séries de mesures réalisées sur trois échantillons de différentes textures (voir texte).

Remarque : Des taux de déformations aussi importants que 14% doivent a priori entraîner une fissuration de la couche de phase trigonale. Dans le cas de l'échantillon présentant ce taux de déformation à $U_0 \simeq 490$ V (figure 5.13), j'ai voulu recommencer

8. Compte tenu d'une distribution gaussienne des directions [111] autour de la normale au plan du substrat (001)Si, il est possible que la sonde laser pointait dans ce cas sur un ou plusieurs grains de phase trigonale présentant une orientation très proche de [111].

des mesures à plus basse tension sur cet échantillon pour voir s'il y avait une rupture de pente dans la variation de $\Delta L/L$. Toutefois, le contact électrique entre le petit fil de cuivre et la couche d'or a dû être refait avec une petite goutte de laque d'argent qui a légèrement débordée sur la partie non dorée de la couche de phase trigonale. Les mesures en vibrométrie n'ont donné qu'un faible signal sinusoïdal très bruité de fréquence double, que l'on pouvait attribuer à une petite déformation due à la force de Coulomb. Une interprétation de ce résultat est que la laque d'argent liquide a diffusé au travers de fissures créant ainsi un court-circuit au travers de la couche de phase trigonale. Ce genre de problème n'avait pas été observé sur des couches présentant de tels débordements de laque d'argent avant d'être testées en vibrométrie.

5.5 Conclusion

Une méthode permettant de contrôler la fabrication de couches minces de phase trigonale $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ ($x \simeq 0.93$) sur substrat de silicium a été mise au point. La transformation d'oxyde de tantale amorphe ou cristallisé Ta_2O_5 est réalisée par réaction avec des gaz NaOH et KOH provenant du chauffage d'une céramique de $TiO_2 - Al_2O_3$ poreuse imbibée d'une solution $0.90 NaOH + 0.10 KOH$ de concentration molaire 10^{-1} ou 10^{-2} M. A partir de phase amorphe, issue du dépôt en i-MOCVD, les couches de phase trigonale obtenues peuvent être plus ou moins texturées en axe de fibre $[111]_{rh}$ en fonction des pressions partielles de NaOH et KOH, contrôlées ici par la distance entre céramique et échantillon. De futures études sur la cinétique de cette réaction en fonction de la température et des pressions partielles seraient toutefois nécessaires pour améliorer les conditions permettant de contrôler cette transformation. Des couches texturées en axe de fibre $[1\bar{1}0]_{rh}$ peuvent être également obtenues à partir de couches de phase monoclinique Ta_2O_5 texturées en axe de fibre $[200]_m$. Cet autre type de texture $[1\bar{1}0]_{rh}$ correspond à axe polaire de la structure trigonale parallèle au plan du substrat de silicium. Les résultats de nouvelles mesures en Vibrométrie Laser Doppler ont finalement permis de vérifier que les valeurs des taux de déformation sont du même ordre de grandeur que celles observées en MET (chapitre 3) et celles mesurées par le passé [24] et qu'elles semblent dépendre de la texture des couches.

Conclusion Générale

Des résultats essentiels dans ce travail de thèse sont les suivants :

- La phase piézoélectrique de structure trigonale, identifiée par Audier et al. [25] et supposée être de composition Ta_2O_5 correspond en réalité à une phase de type natrotantite $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ avec $x \approx 0.93$. Les éléments Na et K proviennent d'impuretés contenues dans des creusets en alumine utilisés pour des traitements thermiques de cristallisation de couches d'oxyde de tantale.
- Dans l'objectif de contrôler la fabrication de couches $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, l'analyse du mécanisme de la réaction de transformation d'une phase monoclinique $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ en phase trigonale $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ nécessite de considérer que les structures monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ contiennent des lacunes Ta^{5+} et que leur neutralité électrique résulte probablement d'une petite proportion de protons H^+ ou de cations de métaux alcalins M^+ . La présence de protons sous forme de groupes hydroxydes $-\text{OH}$ dans les structures $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ est probablement à l'origine de leurs propriétés de conduction protonique et de photocatalyse de production d'hydrogène à partir de H_2O , étudiées par de nombreux auteurs.
- Les résultats d'une analyse d'images MET en haute résolution sur la phase trigonale montrent que des structures non-centrosymétriques sont identifiables. Toutefois, comme les deux groupes d'espace $R3c$ et $R3$, déduits d'observations en MET [25], dépendent des axes de zone observés et semblent être dus une interaction du faisceau d'électrons incidents avec le matériau piézoélectrique, une preuve de cette interaction a été présentée. Différents changements de groupe d'espace de $R3c$ à $R3$ et $P1$ et de déformations ont été observés en fonction de l'orientation cristallographique des échantillons par rapport à la direction du faisceau d'électrons. Des taux de déformation de la structure trigonale en structure triclinique atteignant presque 14% ont été mesurés lorsque l'axe polaire est parallèle à la direction du faisceau d'électrons. Cet effet de déformation a été interprété comme dû à la création d'un champ électrique au travers de l'échantillon qui s'oppose au passage des électrons. L'amplitude de la déformation pour une orientation cristallographique fixée, dépend a priori du décalage angulaire entre les directions du champ électrique et du faisceau d'électrons. Ces résultats sont en accord avec de précédentes mesures par effet Doppler des vitesses de déformation sous des champs électriques alternatifs de différentes amplitudes.
- L'origine des défauts structuraux dans des phases monocliniques $m\text{L-Ta}_2\text{O}_5$, tels qu'ils ont été observés dans de précédents travaux [25, 98], a été montrée provenir d'une réaction avec du gaz H_2O mélangé à de l'oxygène, lors de la cristallisation de films amorphes d'oxyde de tantale déposé par MOCVD à injection. Ces défauts structuraux sont linéaires et correspondent à des alignements de lacunes Ta^{5+} et

O^{2-} (ou de Ta^{5+} seulement) de direction [001] et rassemblés à des joints de domaines en rotations de $\pm 2\pi/3$ ou $\pm 2\pi/6$ autour de [001]. D'après des études en diffraction des rayons X, réalisées conjointement à des observations en MET haute résolution et à des analyses chimiques en XEDS, il apparaît que la concentration de ces défauts structuraux augmente fortement avec une augmentation de la pression partielle de gaz H_2O et du temps de réaction. En utilisant une atmosphère O_2-H_2O issue d'un barbotage d'oxygène dans une solution aqueuse de $Na_2CO_3-K_2CO_3$, au lieu d'eau déionisée, il semble que ces défauts structuraux contiendraient principalement des cations K^+ , correspondant à un échange H^+-K^+ similaire à un échange cationique dans un composé de type zéolite. Curieusement, les cations Na^+ ne semble pas contribuer à ce type d'échange mais plutôt à la formation de la phase trigonale de composition proche de $(Na_{0.8}K_{0.2})_2Ta_4O_{11}$. Comme les lacunes Ta^{5+} constitutives des défauts devaient a priori être occupées par des cations H^+ ou des cations alcalins pour satisfaire à une neutralité électrique, l'hypothèse d'une propriété de forte conductivité protonique (ou cationique M^+) selon un mécanisme similaire à celui de H_3O^+ dans l'eau a été avancée. De futures expériences seraient toutefois à réaliser pour confirmer, ou infirmer, cette hypothèse. Dans cette objectif une première étape a été de confirmer par des analyses en ToF-SIMS, que des atomes d'hydrogène sont bien présents dans Ta_2O_5 , en accord avec la précédente hypothèse sur le rôle cations H^+ dans la réaction de transformation $2Ta_2O_5 + xNa_2O + (1-x)K_2O \rightarrow (Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$.

- Une méthode de fabrication de couches minces de phase trigonale $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ ($x \simeq 0.93$) sur substrat de silicium a été mise au point. La transformation d'oxyde de tantale amorphe ou cristallisé Ta_2O_5 a été réalisée par réaction avec des gaz NaOH et KOH provenant du chauffage d'une céramique de $TiO_2 - Al_2O_3$ poreuse imbibée d'une solution $0.90 NaOH + 0.10 KOH$ de concentration molaire 10^{-1} ou 10^{-2} M. A partir de phase amorphe, issue du dépôt en i-MOCVD, les couches de phase trigonale obtenues peuvent être plus ou moins texturées en axe de fibre $[111]_{rh}$ en fonction des pressions partielles de NaOH et KOH. Des couches texturées en axe de fibre $[1\bar{1}0]_{rh}$ peuvent être également obtenues à partir de couches de phase monoclinique Ta_2O_5 texturées en axe de fibre $[200]_m$. Cet autre type de texture correspond à axe polaire de la structure trigonale parallèle au plan du substrat de silicium. Les résultats de nouvelles mesures en Vibrométrie Laser Doppler ont finalement permis de vérifier que les valeurs des taux de déformation dépendent de la texture et qu'ils sont du même ordre de grandeur que ceux observés en MET (chapitre 3) ainsi que de ceux mesurés par le passé [24].

Un prolongement de ces recherches pourrait être d'essayer une croissance de monocristaux de $(Na_xK_{1-x})_2Ta_4O_{11}$ ($x \simeq 0.93$) pour déterminer ensuite les différents coefficients piézoélectriques de ce composé. Pour la croissance de monocristaux, on peut s'inspirer de la méthode de flux employée par Teshima et al. [68] pour fabriquer des monocristaux $Na_2Ta_4O_{11}$. D'après l'image de ces monocristaux montrée dans le tableau 5.1 du chapitre 5, leur grandes facettes hexagonales indiquent que l'axe polaire pourrait être favorablement orienté pour obtenir les plus grands taux de déformation sous champ électrique.

Bibliographie

- [1] J. Curie and P. Curie, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **91**, 294–295 (1880). Développement par pression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées.
- [2] J. Curie and P. Curie, *C. R. Acad. Sci. Gen.*, **91**, 383–386 (1880). Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées.
- [3] M. Trainer, *Eur. J. Phys.*, **24**, 535–542 (2003). Kelvin and piezoelectricity.
- [4] W. Hankel, *Abh. Sächs.*, **12**, 457 (1881).
- [5] G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.*, **24**, 145–178 (1881). Principe de conservation de l'électricité.
- [6] J. Curie and P. Curie, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **93**, 1137–1140 (1881). Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées.
- [7] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [8] J. Valasek, *Phys. Rev.*, **20**, 639–664 (1922). Properties of rochelle salt related to the piezo-electric effect.
- [9] C. Vigness, *Phys. Rev.*, **46**, 255–257 (1934). Inverse piezoelectric properties of rochelle salt.
- [10] A. Dos Santos, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, M. A. R. Miranda, and F. E. A. Melo, *J. Phys. : Condens. Matter*, **15**, 7835–7842 (2003). X-ray multiple diffraction as a probe to determine all the piezoelectric coefficients of a crystal : Rochelle salt case.
- [11] L. W. McKeehan, *Phys. Rev.*, **21**, 503–508 (1923). The crystal structure of quartz.
- [12] L. H. Dawson, *Phys. Rev.*, **29**, 532–541 (1927). Piezoelectricity of crystal quartz.
- [13] G. W. Fox and G. A. Fink, *Physics*, **5**, 302–307 (1934). The piezoelectric properties of quartz and tourmaline.
- [14] W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, "*Rock-Forming Minerals.*", Vol. 1B : Disilicates and Ring Silicates, 2nd edition, London, Longman Group Ltd., 1986.
- [15] P. H. Ribbe and G. V. Gibbs, *The American Mineralogist*, **56**, 24–30 (1971). The crystal structure of topaz and its relation to physical properties.
- [16] J. Valasek, *Physical Review*, **17**, 475–481 (1921). Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt.
- [17] K. Hellwege and A. Hellwege, Eds., "*Complex perovskite-type oxides*" in *Landoldt-Bornstein : oxides*, Vol. 28, Springer-Verlag ed., 1990.

- [18] G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi, *Physical Review*, **84**, 476–481 (1951). Dielectric properties of lead zirconate.
- [19] X. Pang, J. Qiu, and K. Zhu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 796–801 (2011). Morphotropic phase boundary of sodium–potassium niobate lead-free piezoelectric ceramics.
- [20] S. Zhang, C. Randall, and T. Shrout, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3150–3152 (2003). High curie temperature piezocrystals in the BiScO₃-PbTiO₃ perovskite system ;.
- [21] S. Park and T. Shrout, *J. Appl. Phys.*, **82**, 1804 (1997). Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals.
- [22] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 81–87 (2004). Lead-free piezoceramics.
- [23] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719–1722 (2003). Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures.
- [24] M. Audier, B. Chenevier, H. Roussel, L. Vincent, A. Pena, and A. Lintanf-Salaün, *J. Solid State Chem.*, **184**, 2033–2040 (2011). A very promising piezoelectric property of Ta₂O₅ thin films. II : Birefringence and piezoelectricity.
- [25] M. Audier, B. Chenevier, H. Roussel, L. Vincent, A. Pena, and A. Lintanf-Salaün, *Journal of Solid State Chem.*, **184**, 2023–2032 (2011). A very promising piezoelectric property of Ta₂O₅ thin films. I : monoclinic-trigonal phase transition.
- [26] R. Guo, L. Cross, S. Park, B. Noheda, D. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5423 (2000). Origin of the high piezoelectric response in PbZr_{1-x}Ti_xO₃.
- [27] J. Cao and J. Wu, *Materials Science and Engineering R*, **71**, 35–52 (2011). Strain effects in low-dimensional transition metal oxides.
- [28] N. A. Pertsev, A. K. Tagantsev, and N. Setter, *Phys. Rev. B*, **61**, r825 (2000). Phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO₃ epitaxial thin films, 61, r825 (2000).
- [29] N. A. Pertsev, A. K. Tagantsev, and N. Setter, *Phys. Rev. B*, **65**, 219901(E) (2002). (erratum) phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO₃ epitaxial thin films.
- [30] J. Sénateur, C. Dubourdieu, F. Weiss, M. Rosina, and A. Abrutis, *Advanced Functional Materials*, **10**, 155–161 (2000). Pulsed injection MOCVD of functional electronic oxides.
- [31] Q. Fang, J. Zhang, Z. Wang, J. Wu, B. O’Sullivan, P. Hurley, T. Leedham, H. Davies, M. Audier, C. Jimenez, J. Sénateur, and I. Boyd, *Thin Solid Films*, **428**, 248–252 (2003). Interface of tantalum oxide films on silicon by UV annealing at low temperature.
- [32] A. Lintanf-Salaun Dépôts par ESD et ALD et caractérisations physico-chimiques de couches d’oxydes à l’échelle nanométrique pour la microélectronique PhD thesis, Lab. Science et ingénierie des matériaux et des procédés, INP-Grenoble, France, (2008).
- [33] A. Lintanf-Salaun, A. Mantoux, E. Blanquet, and E. Djurado, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H311–H315 (2009). ESD and ALD depositions of Ta₂O₅ thin films investigated as barriers to copper diffusion for advanced metallization.

- [34] M. Audier, B. Chenevier, H. Roussel, and A. Lintanf-Salaün, *J. Solid State Chem.*, **183**, 2068–2076 (2010). Second order incommensurate phase transition in 25L-Ta₂O₅.
- [35] I. Grey, W. Mumme, and R. Roth, *J. Solid State Chem.*, **178**, 3308–3314 (2005). The crystal chemistry of L-Ta₂O₅ and related structures.
- [36] B. Marinder, *Acta Chem. Scand.*, **44**, 123–134 (1990). Some complex structures built up of modules obtained from the R-Nb₂O₅ structure through chemical twinning.
- [37] B. Marinder, *Journal of Solid State Chemistry*, **160**, 62–68 (2001). Moser's c-line, the apparent multiplicity n and modules in descriptions of L-Ta₂O₅ and related structures.
- [38] S. Schmid, J. Thompson, A. Rae, B. Butler, R. Withers, N. Ishizawa, and S. Kishimoto, *Acta Crystallogr. B*, **51**, 698–708 (1995). Structures of Ta₂₂W₄O₆₇ and Ta₇₄W₆O₂₀₃. I. refined structural models using synchrotron radiation.
- [39] S. Schmid, K. Fütterer, and J. Thompson, *Acta Crystallogr. B*, **52**, 223–231 (1996). X-ray refinement of (3+1)-dimensional incommensurate composite (1-x)Ta₂O₅.xWO₃, x=0.1.
- [40] S. Schmid, R. Withers, and J. Thompson, *J. Solid State Chem.*, **99**, 226–242 (1992). The incommensurately modulated (1-x)Ta₂O₅.xWO₃, 0<x<0.267 solid solution.
- [41] R. Roth and N. Stephenson, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, Vol. pp 167-181, North-Holland, Amsterdam, 1970.
- [42] C. Askeljung, B. Marinder, and M. Sundberg, *Journal of Solid State Chemistry*, **176**, 250–258 (2003). Effect of heat treatment on the structure of L-Ta₂O₅ : a study by XRPD and HRTEM methods.
- [43] E. Atanassova, *Microel. Reliab.*, **39**, 1185–1217 (1999). Thin rf sputtered and thermal Ta₂O₅ on Si for high density DRAM application.
- [44] B. Jooste and H. Viljoen, *J. Mater. Res.*, **13**, 475–482 (1998). A study of piezoelectric orthorhombic Ta₂O₅.
- [45] S. Kakio, T. Mitsui, A. Tsuchiya, and Y. Nakagawa, *2009 IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings*, (2643) (2009). Fabrication and evaluation of highly oriented Ta₂O₅ piezoelectric thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering.
- [46] Y. Nakagawa and Y. Gomi, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 139–140 (1985). New piezoelectric Ta₂O₅ thin films.
- [47] Y. Nakagawa, Y. Gomi, and T. Okada, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5012–5017 (1987). Deposition of new piezoelectric Ta₂O₅ thin films and their surface acoustic wave properties.
- [48] R. Parmentier, F. Lemarchand, M. Cathelinaud, M. Lequime, C. Amra, S. Labat, S. Bozzo, F. Bocquet, A. Charai, O. Thomas, and C. Dominici, *Appl. optics*, **41**, 3270–3279 (2002). Piezoelectric tantalum pentoxide studied for optical tunable applications.
- [49] O. Palasyuk, A. Palasyuk, and P. A. Maggard, *Inorg. Chem.*, **49**, 10571–10578 (2010). Site-differentiated solid solution in (Na_{1-x}Cu_x)₂Ta₂O₁₁ and its electronic structure site-differentiated solid solution in (Na_{1-x}Cu_x)₂Ta₂O₁₁ and its electronic structure and optical properties.

- [50] O. Palasyuk, A. Palasyuk, and P. Maggard, *Journal of Solid State Chem.*, **183**, 814–822 (2010). Syntheses, optical properties and electronic structures of copper(i) tantalates : $\text{Cu}_2\text{Ta}_{11}\text{O}_{30}$ and $\text{Cu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$.
- [51] O. Palasyuk *Synthesis and Characterization of Cu(I) Metal Oxides for Investigation of their Photocatalytic Properties* PhD thesis, Faculty of North Carolina State University, (2011).
- [52] O. Palasyuk and P. Maggard, *Journal of Solid State Chemistry*, **in the press** (2012). $\text{NaCu}(\text{Ta}_{1-y}\text{Nb}_y)_4\text{O}_{11}$ solid solution : A tunable band gap spanning the visible-light wavelengths.
- [53] T. S. Ercit, F. C. Hawthorne, and P. Cerny, *Bulletin de Mineralogie*, **108**, 541–549 (1985). Locality : synthetic the crystal structure of synthetic natrotantite.
- [54] R. Mattes and J. Schaper, *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 817–820 (1985). "Die Struktur von $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ".
- [55] L. Jahnberg, *Journal of Solid State Chemistry*, **3-4**, 454–462 (1970). Crystal structures of $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ and $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$.
- [56] L. Jahnberg and M. Sundberg, *J. of Solid State Chem.*, **100**, 212–219 (1992). HREM studies of phases based on UO_3 -type layers in the $\text{Cu}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ system.
- [57] L. Jahnberg, *Acta Chem. Scand.*, **41A**, 527–532 (1987). Phase analysis studies in the system $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$.
- [58] L. Jahnberg, *J. of Solid State Chem.*, **41**, 286–292 (1982). Structure of the copper(1) tantalum oxide $\text{Cu}_5\text{Ta}_{11}\text{O}_{30}$.
- [59] H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65–71 (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.
- [60] Z. Zou and H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **158**, 145–162 (2003). Direct water splitting into H_2 and O_2 under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts.
- [61] H. Kato and A. Kudo, *Catalysis Today*, **78**, 561–569 (2003). Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over various tantalate photocatalysts.
- [62] D. Woodward and P. Thomas, *Applied Phys. Lett.*, **98**, 132904 (2011). Ferroelectricity in the $x\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11} - (1-x)\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ solid solution.
- [63] D. Woodward, M. Lees, and P. Thomas, *J. of Solid State Chem.*, **192**, 385–389. (2012). Structural phase transitions in the $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}-\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ solid solution.
- [64] N. Maso, D. Woodward, A. Varez, and A. West, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 12096–12102 (2011). Polymorphism, structural characterisation and electrical properties of $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$.
- [65] N. Maso, D. Woodward, P. Thomas, A. Varez, and A. West, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 2715–2722 (2011). Structural characterisation of ferroelectric $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ and dielectric $\text{Ag}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$.
- [66] M. Telli *Chemical Solution Deposition of Silver Tantalate Niobate, $\text{Ag}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$, Thin Films* PhD thesis, The Pennsylvania State University Department of Materials Science and Engineering, (2005).
- [67] M. Telli, S. Trolier-McKinstry, D. Woodward, and I. Reaney, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **42**, 407–414 (2007). Chemical solution deposited silver

- tantalate niobate, $\text{Ag}_x(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{3-y}$, thin films on (111)Pt/Ti/SiO₂/(100)Si substrates.
- [68] K. Teshima, D. Tomomatsu, T. Suzuki, N. Ishizawa, and S. Oishi, *Crystal Growth and Design*, **6**, 18–19 (2006). Growth of Na₂Ta₄O₁₁ crystals from a Na₂Mo₂O₇ flux.
- [69] T. Hahn, Ed., *International tables for crystallography*, Vol. A, Dordrecht : Reidel, 1983.
- [70] A. Glazer and K. Cox, *International Tables for Crystallography, Physical properties of crystals, Chapter 1.6. Classical linear optics*, Vol. D, IUCr, A. Authier (Ed), 2006.
- [71] P. Stadelmann, Java electron microscope simulation software.
- [72] T.-S. Suh, H.-J. Kim, C.-H. Kwak, and H.-N. Paik, *J. Powder Technol.*, **6**, 111–123 (1995). An investigation on the processes for the purification of alumina by using the wash-grinding method.
- [73] A. Krejcoca, T. Cernohorsky, and M. Pouzar, *Analytica Chemica Acta*, **582**, 208–213 (2007). Determination of metal impurities in pure hydroxides and salts by inductively coupled plasma optical emission spectrometry.
- [74] J. Legresy, M. Audier, J. Simon, and P. Guyot, *Acta Metallurgica*, **34**, 1759–1769 (1986). Crystallization study of the melt spun Al₇₀Fe₁₃Si₁₇ glass.
- [75] R. Roth, J. Waring, and H. Parker, *J. Solid State Chem.*, **2**, 445–461 (1970). Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide. iv. the system Ta₂O₅-Ta₂WO₈.
- [76] N. Stephenson and R. Roth, *Acta Crystallogr. B*, **27**, 1010–1017 (1971). Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃. I. the structure of Ta₂₂W₄O₆₇.
- [77] N. Stephenson and R. Roth, *Acta Crystallogr. B*, **27**, 1018–1024 (1971). Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃. II. the structure of Ta₃₀W₂O₈₁.
- [78] N. Stephenson and R. Roth, *Acta Crystallogr. B*, **27**, 1031–1036 (1971). Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃. IV. the structure of Ta₃₈WO₉₈.
- [79] N. Stephenson and R. Roth, *Acta Crystallogr. B*, **27**, 1037–1044 (1971). Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃. V. the structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅.
- [80] S. Lagergren and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 444–446 (1952). On the tantalum-oxygen system.
- [81] K. Lehovc, *J. of Less-Common Metals*, **7**, 397–410 (1964). Lattice structure of b-Ta₂O₅.
- [82] A. Rae, S. Schmid, J. Thompson, R. Withers, and N. Ishizawa, *Acta Crystallogr. B*, **51**, 709–721 (1995). Structures of Ta₂₂W₄O₆₇ and Ta₇₄W₆O₂₀₃. II. a composite modulated structure approach to the (1-x)Ta₂O₅.xWO₃, 0<x<0.267, solid solution.
- [83] H. Viljoen and B. Jooste, *Patent number 6,057,628*, (Date of Patent May 2, 2000.). Piezoelectric sensors/actuators for use in refractory environments.
- [84] Y. Nakagawa and T. Okada, *J. Appl. Phys.*, **68**, 556–559 (1990). Material constants of new piezoelectric Ta₂O₅ thin films.
- [85] A. Lintanf, R. Neagu, and E. Djurado, *Solid State Ionics*, **177**, 3491–3499 (2007). Nanocrystalline pt thin films prepared by electrostatic spray deposition for automotive exhaust gas treatment.

- [86] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, and T. Niwa, *Solid State Ionics*, **40/41**(499-501) (1990). Properties of tantalum oxide thin film for solid electrolyte.
- [87] M. Duggan, T. Saito, and T. Niwa, *Solid State Ionics*, **62**, 15–20 (1993). Ionic conductivity of tantalum oxide by rf sputtering.
- [88] K. Tajima, Y. Yamada, S. Bao, M. Okada, and K. Yoshimura, *J. of Physics : Conference Series*, **100**, 082017 (2008). Proton conductive tantalum oxide thin film deposited by reactive dc magnetron sputtering for all-solid-state switchable mirror.
- [89] S. Mattsson and G. Niklasson, *J. Appl. Phys.*, **85**, 8199–8204 (1999). Isothermal transient ionic current as a characterization technique for ion transport in Ta₂O₅.
- [90] F. Freund, *Proton conductors, Solids, Membranes and Gels. Materials and Devices. Chemistry of Solid State Materials (No 2)*, Cambridge University Press, 1992.
- [91] C. de Grotthuss, *Ann. Chim.*, **58**, 54–73 (1806). Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique.
- [92] P. Colomban, *Fuel Cells*, **12**, 6–18 (2013). Proton and protonic species : The hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials ?
- [93] K. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333–359 (2003). Proton-conducting oxides.
- [94] J. Phair and S. Badwal, *Ionics*, **12**, 103–115 (2006). Review of proton conductors for hydrogen separation.
- [95] Y. Sone, A. Kishimoto, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **66**, 53–59 (1993). Proton conductivity of spin-coated Ta₂O₅-nH₂O amorphous thin films from peroxopolytantalate solution.
- [96] R. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751–767 (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.
- [97] L. Aleshina and S. Loginova, *Crystallography Reports*, **47**(3), 415–419 (2002). Rietveld analysis of x-ray diffraction pattern from b-Ta₂O₅ oxide.
- [98] M. Le Gallic and H. Roussel, *Journal of Solid State Chemistry*, **200**, 143–149 (2013). (Na_xK_{1-x})₂Ta₄O₁₁ piezoelectric phase from the transformation of Ta₂O₅ thin films of monoclinic structure.
- [99] B. Gross, R. GerhardMuthaupt, A. Berraissoul, and G. Sessler, *J. of Applied Phys.*, **62**, 1429–1432 (1987). Electronbeam poling of piezoelectric polymer electrets.
- [100] X. Qiu, *J. of Applied Phys.*, **108**, 011101–1–17 (2010). Patterned piezo-, pyro-, and ferroelectricity of poled polymer electrets.
- [101] Y. Glickman, E. Winebrand, A. Arie, and G. Rosenman, *Applied Phys. Lett.*, **88**, 011103 (2006). Electron-beam-induced domain poling in LiNbO₃ for two-dimensional nonlinear frequency conversion.
- [102] P. Hadinata *Strain control of piezoelectric materials using an applied electron flux* PhD thesis, University of Kentucky Doctoral Dissertations, Paper 383. (<http://uknowledge.uki.edu/gradschool-diss/383>), (2002).
- [103] C. de Grotthuss, *Ann. Chim.*, **58**, 54–73 (1806). Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique.
- [104] N. Terao, *Jap.J. of Appl. Phys.*, **6**, 21–34 (1967). Structure des oxides de tantale (in french).

- [105] A. Huang and P. K. Chu, *Journal of Crystal Growth*, **274**, 73–77 (2005). Crystallization improvement of Ta₂O₅ thin films by the addition of water vapor.
- [106] S. J. Kim, M. J. Park, H. Jung, K.-D. Jung, and O.-S. Joo, *Synthesis and catalytic application of tantalum and silica pillared porous materials from layered silicate ilerite*, Vol. Studies in Surface Science and Catalysis, 156, p. 363, (Eds. Jaroniec, M. and Sayari, A.) Elsevier B.V., 2005.
- [107] F. Pechar and D. Rykl, *Chem. Papers*, **39**, 369–377 (1985). Study of the thermal stability of the natural zeolite heulandite.
- [108] B. Malic, D. Jenko, J. Holc, M. Hrovat, and M. Kosec, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 1916–1922 (2008). Synthesis of sodium potassium niobate : A diffusion couples study.
- [109] D. Stull, *Industrial and Engineering Chemistry*, **39**, 517–540 (1947). Vapor pressure of pure substance, organic and inorganic compounds.
- [110] J. Nistea *Développement des techniques optiques et acoustiques de mesure de champs orientées vers la vibroacoustique Développement des techniques optiques et acoustiques de mesure de champs orientées vers la vibroacoustique Développement des techniques optiques et acoustiques de mesure de champs orientées vers la vibroacoustique* PhD thesis, décembre , (2010).
- [111] D. Damjanovic, *The Science of Hysteresis, Chapter 4 "Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials"*, Vol. Vol. 3; I, Elsevier, 2006.
- [112] J. Ney, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Science Publications, 1957.

Annexe A

Bases théoriques de la piézoélectricité.

La piézoélectricité correspond à des propriétés réciproques de certains cristaux diélectriques, qui se polarisent sous l'action d'une contrainte mécanique et qui, en l'absence de contrainte mécanique, changent de dimensions lorsqu'ils sont polarisés par l'action d'un champ électrique extérieur. Compte tenu de leur caractère anisotrope, la description exacte des propriétés physiques de ces cristaux diélectriques n'est possible qu'à partir de calculs vectoriels et de tenseurs. La piézoélectricité est une propriété étroitement liée à la structure cristalline. L'étude des symétries cristallines permet en particulier de trouver les matériaux susceptibles d'être piézoélectriques.

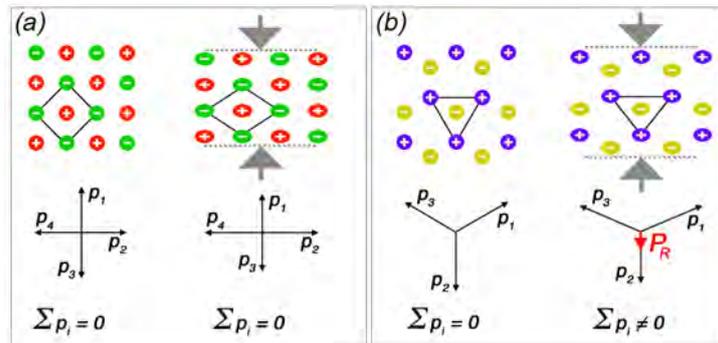


FIGURE A.1 – Modèles bidimensionnels montrant l'effet de la symétrie cristalline vis-à-vis des propriétés piézoélectriques : (a) réseau carré soumis à une compression et sur lequel la polarisation résultante reste nulle et (b) réseau hexagonal pour lequel l'application d'une compression provoque l'apparition d'une polarisation.

L'importance de la symétrie cristalline vis-à-vis des propriétés piézoélectriques peut être facilement comprise à partir des deux structures bidimensionnelles représentées sur la figure A.1. Pour étudier leur polarisation P , il suffit d'examiner les moments dipolaires associés aux cellules unitaires, tracés sur chaque réseau. On remarque que $\sum p_i = 0$ dans les deux structures non déformées. Il en est de même dans la structure représentée en (a) et déformée par l'application d'une compression. Cela tient à ce que l'ion de référence reste le centre de symétrie de la cellule déformée. Par contre, en déformant la structure représentée en (b), l'ion de référence cesse d'être un centre de symétrie et la cellule porte un moment dipolaire résultant, d'où $\sum p_i = P_R \neq 0$. Des effets similaires seront obtenus dans ces deux cas de structures bidimensionnelles en appliquant une contrainte de traction ou de cisaillement ou encore une combinaison de ces deux types de contrainte.

A.1 Tenseur de l'effet piézoélectrique

Les propriétés piézoélectriques des cristaux peuvent être décrites par deux équations linéaires différentes pour définir la relation entre les grandeurs électriques et mécaniques (eqs. A.1.1 et A.1.5). Le phénomène **piézoélectrique direct** est la capacité de produire un champ électrique en réponse à l'application d'une contrainte mécanique. L'effet est lié à un changement de polarisation dans le volume par la contrainte appliquée au matériau. La relation entre ces deux grandeurs physiques, où la règle d'addition d'Einstein pour les indices répétés¹ est implicite peut être représentée par l'équation :

$$P_m = d_{mij}\sigma_{ij} \quad (m, i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{A.1.1})$$

où P_m est le vecteur polarisation du cristal, défini par trois composantes, tandis que σ_{ij} est la contrainte² définie par un tenseur d'ordre 2. Conformément à la règle mathématique générale, les coefficients piézoélectriques d_{mij} (en Coulombs par Newton³) forment un tenseur d'ordre 3 (à 27 composantes). Sous forme développée, les composantes de polarisation du phénomène piézoélectrique direct peuvent s'écrire en considérant un repère à trois axes orthogonaux X_1 , X_2 et X_3 :

Composante de polarisation de direction X_1

$$\begin{aligned} P_1 = & d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} \\ & + d_{121}\sigma_{21} + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} \\ & + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33} \end{aligned}$$

Composante de polarisation de direction X_2

$$\begin{aligned} P_2 = & d_{211}\sigma_{11} + d_{212}\sigma_{12} + d_{213}\sigma_{13} \\ & + d_{221}\sigma_{21} + d_{222}\sigma_{22} + d_{223}\sigma_{23} \\ & + d_{231}\sigma_{31} + d_{232}\sigma_{32} + d_{233}\sigma_{33} \end{aligned} \quad (\text{A.1.2})$$

Composante de polarisation de direction X_3

$$\begin{aligned} P_3 = & d_{311}\sigma_{11} + d_{312}\sigma_{12} + d_{313}\sigma_{13} \\ & + d_{321}\sigma_{21} + d_{322}\sigma_{22} + d_{323}\sigma_{23} \\ & + d_{331}\sigma_{31} + d_{332}\sigma_{32} + d_{333}\sigma_{33} \end{aligned}$$

La contrainte provient de l'application d'une force sur une surface, en N/m^2 . La force est une grandeur vectorielle et donc un tenseur d'ordre 1. Mais lorsqu'on applique une force sur une surface on doit également examiner les orientations relatives entre le vecteur de force et la normale à la surface. Ceci est illustré sur la figure A.2. Le premier indice informe de la direction de l'axe le long duquel la contrainte est appliquée et le second indice indique la direction de la normale au plan du cristal exposé à cette contrainte. Dans le cas d'un matériau isotrope, si la force est appliquée normale à la surface, le résultat est

-
1. La convention de sommation d'Einstein est par exemple que $y = \sum_{i=1}^3 c_i x^i$ s'écrit $y = c_i x^i$
 2. (i.e. le "stress" en anglais (et "strain" pour la déformation))
 3. équivalent à des mètres par volt

une compression du cristal dans la direction de la force. Mais si la force est appliquée dans une direction parallèle à la face du cristal, le résultat est un cisaillement du cristal. Si la direction de la force et la direction de la normale à la face sur laquelle la force agit sont parallèles, on a une contrainte de traction, et si les deux directions sont orthogonales on a une contrainte de cisaillement. Lorsqu'une force est appliquée dans une direction arbitraire sur une surface, on a un mélange des deux types de contraintes, qui peuvent être obtenues à partir des composantes du vecteur de force normale et parallèle à la face.

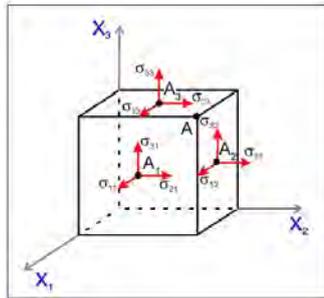


FIGURE A.2 – Etat de contrainte générale dans un solide. Les points A_1 , A_2 et A_3 sont séparés uniquement pour la clarté du dessin (au lieu d'être confondus avec le point A). Dans les cristaux, le référentiel X_1, X_2, X_3 est orienté selon les axes cristallins.

Lorsque la contrainte mécanique ne provoque pas de mouvement de torsion du cristal autour d'un axe passant par son centre, la condition sur les contraintes tangentielles $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ doit être remplie. Le nombre des composantes indépendantes du tenseur des contraintes est de ce fait diminué de 3. Par conséquent, pour une description complète de cet état de contrainte, il suffit de prendre en considération seulement six composantes σ_{ij} différentes de zéro. La symétrie du tenseur des contraintes implique la symétrie des coefficients piézoélectrique en raison des indices ij . Dans le cas le plus général, il peut y avoir 3 composantes de polarisation P_m et 6 composantes de contrainte. Par conséquent, le nombre maximal de coefficients piézoélectriques indépendants et non-nuls est égal à $3 \times 6 = 18$.

Considérons, par exemple, le cas de la déformation normale $\sigma_{22} \neq 0$ et $\sigma = 0$ pour les autres composantes du tenseur. L'effet piézoélectrique directe peut être décrit par trois équations :

$$P_1 = d_{122}\sigma_{22} \quad P_2 = d_{222}\sigma_{22} \quad P_3 = d_{322}\sigma_{22} \quad (A.1.3)$$

La polarisation dans ces directions se produit uniquement lorsque les valeurs numériques des coefficients d_{122} , d_{222} et d_{322} du cristal piézoélectrique sont différentes de zéro.

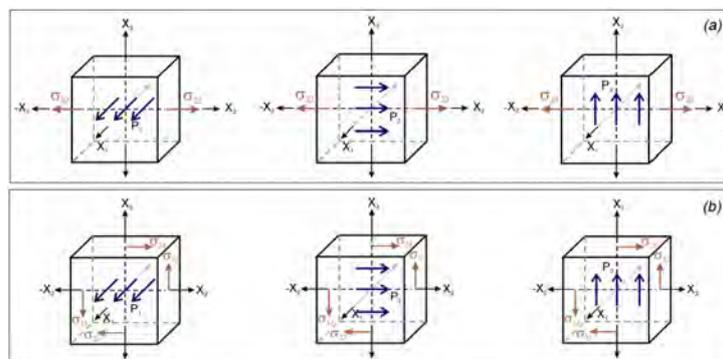


FIGURE A.3 – (a) Orientations possibles de la polarisation dans un cristal soumis à une contrainte mécanique σ_{22} ; (b) Orientations possibles de la polarisation dans un cristal soumis à une contrainte de cisaillement $\sigma_{23} = \sigma_{32}$.

La figure A.3(a) illustre schématiquement les directions possibles de polarisation d'un cristal soumis à une contrainte mécanique $\sigma_{22} \neq 0$.

Considérons maintenant le cas d'un cristal soumis à une contrainte de cisaillement $\sigma_{23} = \sigma_{32}$; les autres composantes de tenseur étant nulles. Les équations suivantes sont obtenues :

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{123}\sigma_{23} + d_{132}\sigma_{32} = (d_{123} + d_{132})\sigma_{23} \\ P_2 &= d_{223}\sigma_{23} + d_{232}\sigma_{32} = (d_{223} + d_{232})\sigma_{23} \\ P_3 &= d_{323}\sigma_{23} + d_{332}\sigma_{32} = (d_{323} + d_{332})\sigma_{23} \end{aligned} \quad (\text{A.1.4})$$

Dans ce cas, un sens physique ne peut être attribué qu'en considérant les sommes des coefficients $(d_{123} + d_{132})$, $(d_{223} + d_{232})$ et $(d_{323} + d_{332})$. La figure A.3(b) illustre schématiquement les orientations possibles de la polarisation dans un cristal soumis à une contrainte de cisaillement non nulle $\sigma_{23} = \sigma_{32}$.

L'effet **piézoélectrique inverse** correspond à un petit changement de la forme du solide sous une tension appliquée :

$$\eta_{ij} = d_{mij}E_m \quad (m, i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{A.1.5})$$

où η_{ij} sont les composantes du tenseur des déformations, E_m le champ électrique et d_{mij} les coefficients piézoélectriques. La détermination des composantes tensorielles de déformation est illustré sur la figure A.4. Les composantes contenant les mêmes indices déterminent les déformations du cristal dans les directions des axes du système de référence. Les composantes contenant des indices mixtes définissent les modes propres de cisaillement, qui ne comprennent pas de rotations. Dans ce cas, $\eta_{ij} = \eta_{ji}$, ce qui implique que le tenseur η_{ij} est symétrique.

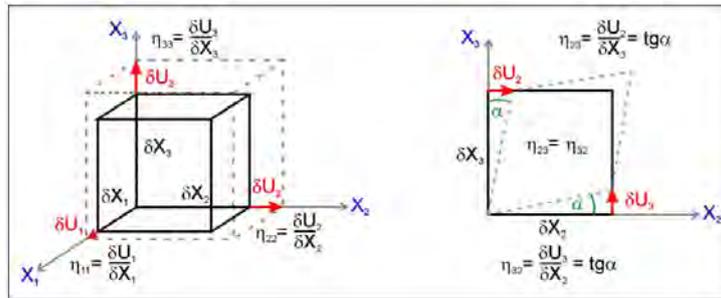


FIGURE A.4 – Notations des déformations dans les directions des axes du système de référence et des modes propres de cisaillement.

La forme développée de l'effet piézoélectrique inverse peut s'écrire :

Déformation directe :

$$\text{dans la direction } X_1 \quad \eta_{11} = d_{111}E_1 + d_{211}E_2 + d_{311}E_3$$

$$\text{dans la direction } X_2 \quad \eta_{22} = d_{122}E_1 + d_{222}E_2 + d_{322}E_3$$

$$\text{dans la direction } X_3 \quad \eta_{33} = d_{133}E_1 + d_{233}E_2 + d_{333}E_3$$

Déformation de cisaillement

$$\text{dans la direction } X_1 \quad \eta_{23} = \eta_{32} = d_{123}E_1 + d_{223}E_2 + d_{323}E_3$$

$$\text{dans la direction } X_2 \quad \eta_{13} = \eta_{31} = d_{113}E_1 + d_{213}E_2 + d_{313}E_3$$

$$\text{dans la direction } X_3 \quad \eta_{12} = \eta_{21} = d_{112}E_1 + d_{212}E_2 + d_{312}E_3$$

A.1.1 Notation matricielle.

Un tenseur général d'ordre 2, utilisé pour décrire la force de contrainte σ_{ij} et la déformation η_{ij} , a $3^2 = 9$ composantes indépendantes. Lorsque les composantes sont écrites en entier, elles forment un tableau carré où le premier indice se réfère à la ligne et le second à la colonne. Le fait que ce tenseur d'ordre 2 soit symétrique en i et j permet d'utiliser une notation plus concise connu sous le nom la notation matricielle (ou notation de Voigt).

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_1 & \frac{1}{2}\sigma_6 & \frac{1}{2}\sigma_5 \\ \frac{1}{2}\sigma_6 & \sigma_2 & \frac{1}{2}\sigma_4 \\ \frac{1}{2}\sigma_5 & \frac{1}{2}\sigma_4 & \sigma_3 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} & \eta_{13} \\ \eta_{21} & \eta_{22} & \eta_{23} \\ \eta_{31} & \eta_{32} & \eta_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \eta_1 & \frac{1}{2}\eta_6 & \frac{1}{2}\eta_5 \\ \frac{1}{2}\eta_6 & \eta_2 & \frac{1}{2}\eta_4 \\ \frac{1}{2}\eta_5 & \frac{1}{2}\eta_4 & \eta_3 \end{vmatrix}$$

Jusqu'à présent toutes les équations de l'effet piézoélectrique ont été utilisées avec des notations complètes des tenseurs afin d'afficher leurs vrais structures. Toutefois, dans la pratique, il est avantageux de réduire le nombre des indices. Cela se fait en définissant de nouveaux symboles d_{11} , d_{12} , etc... Avec ces nouveaux symboles les coefficients piézoélectriques peuvent être réécrits :

$$\begin{aligned} d_{11} &= d_{111} & d_{12} &= d_{122} & d_{13} &= d_{133} \\ d_{21} &= d_{211} & d_{22} &= d_{222} & d_{23} &= d_{233} \\ d_{31} &= d_{311} & d_{32} &= d_{322} & d_{33} &= d_{333} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}d_{14} &= d_{123} = d_{132} & \frac{1}{2}d_{15} &= d_{113} = d_{131} & \frac{1}{2}d_{16} &= d_{112} = d_{121} \\ \frac{1}{2}d_{24} &= d_{223} = d_{232} & \frac{1}{2}d_{25} &= d_{213} = d_{231} & \frac{1}{2}d_{26} &= d_{212} = d_{221} \\ \frac{1}{2}d_{34} &= d_{323} = d_{332} & \frac{1}{2}d_{35} &= d_{313} = d_{331} & \frac{1}{2}d_{36} &= d_{312} = d_{321} \end{aligned}$$

Dans cette notation matricielle, les équations décrivant les effets piézoélectriques directe et inverse s'écrivent :

$$P_i = d_{ij}\sigma_j \quad \eta_j = d_{ij}E_i \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, \dots, 6) \tag{A.1.6}$$

Le schéma suivant résume les équations piézoélectriques dans la notation matricielle. La lecture en horizontal par rangées donne l'effet directe et la lecture en vertical par colonnes donne l'effet inverse.

		direct strains and stresses			shear strains and stresses		
		η_1	η_2	η_3	η_4	η_5	η_6
		σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6
E_1	P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
E_2	P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
E_3	P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}
		I			II		

A.2 Symétrie du cristal et piézoélectricité

La symétrie cristallographique des matériaux joue un rôle essentiel dans les phénomènes piézoélectriques. Selon la définition de l'effet piézoélectrique, toutes les composantes du tenseur piézoélectrique doivent disparaître dans les cristaux possédant un centre de symétrie.

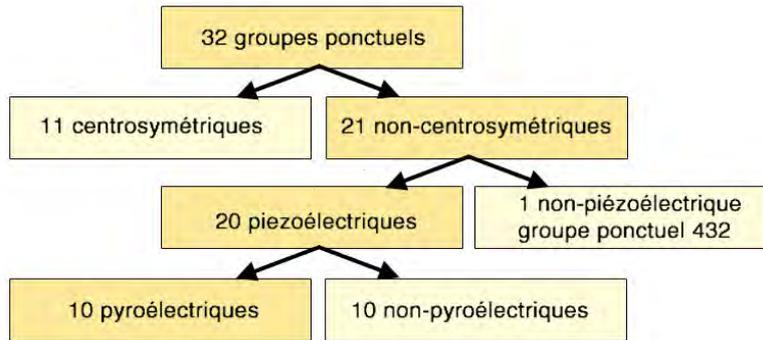


FIGURE A.5 – Hiérarchie des symétries pour la piézoélectricité.

Parmi les 32 groupes ponctuels cristallographiques, 21 sont non-centrosymétriques (figure A.5). La piézoélectricité peut exister dans 20 des ces 21 groupes ponctuels. La classe cubique 432 est exclue car les polarisations formées le long des axes polaires $\langle 111 \rangle$ s'annulent. L'absence de centre de symétrie représente une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'un matériau soit piézoélectrique. La liste des groupes ponctuels qui permettent la piézoélectricité est rapportée dans le tableau ci-dessous.

Tableau des groupes ponctuels

ystème	éléments de symétrie	non-centrosym.	centrosym.
cubique	centre, axe, plan	23, $\bar{4}3m$, 432	$m\bar{3}$, $m\bar{3}m$
hexagonal	centre, axe, plan	6, $\bar{6}$, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$	$6/m$, $6/mmm$
trigonal	centre, axe, plan	3, 32, $3m$	$\bar{3}$, $\bar{3}m$
tetragonal	centre, axe, plan	4, $\bar{4}$, 422, $4mm$, $\bar{4}2m$	$4/m$, $4/mmm$
orthorhombique	centre, axe, plan	222, $mm2$	mmm
monoclinique	centre, axe, plan	2, m	$2/m$
triclinique	centre	1	$\bar{1}$

Le nombre N de composantes indépendantes d'un tenseur d'ordre 3 peut être au maximum de $3^3 = 27$. Cependant, le tenseur piézoélectrique ne peut avoir au maximum que 18 composantes indépendants parce que $d_{ijk} = d_{jik}$ en raison de la symétrie des tenseurs de contrainte et de déformation. Le cas $N = 18$ correspond à des cristaux tricliniques de la classe 1. Dans les cristaux de symétrie plus élevée, le nombre N se réduit. Ce fait découle du principe de la Neumann :

”Les éléments de symétrie de toute propriété physique d'un cristal doit comprendre les éléments de symétrie du groupe ponctuel de ce cristal.”

Le degré de symétrie des cristaux peut réduire de manière significative le nombre de coefficients piézoélectriques indépendants. Par exemple, examinons l'effet du centre de

symétrie. Supposons que l'on mette sous contrainte un cristal qui possède un centre de symétrie. L'ensemble du système (cristal plus contrainte) est transformée par rapport à son centre de symétrie. La contrainte demeure inchangée parce qu'elle est symétrique par rapport au centre de symétrie, de même que le cristal ne change pas, tandis que la direction où une polarisation pourrait apparaître s'inverse. On a donc le même cristal, avec la même contrainte, mais une polarisation opposée. Cette situation n'est possible que si la polarisation est égal à zéro. Par conséquent, un cristal qui a un centre de symétrie, ne peut pas avoir de propriétés piézoélectriques.

En transformant le système de coordonnées du tenseur piézoélectrique par rapport à un élément de symétrie, il est facile de montrer comment les modules piézoélectriques disparaissent pour différentes symétries. Considérons deux cas simples :

(a) Centre de Symétrie La matrice de transformation peut s'écrire

$$a_{ij} = -\delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

Après transformation, les coefficients piézoélectriques sont égaux à

$$d'_{ijk} = a_{il}a_{jm}a_{kn}d_{lmn} = -\delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn}d_{lmn} = -d_{ijk}$$

Mais comme le cristal possède un centre de symétrie

$$d'_{ijk} = d_{ijk}$$

donc

$$d_{ijk} = 0$$

(b) Axe d'ordre 2 Supposons un axe d'ordre 2 parallèle à l'axe X_3 , la transformation conduit aux expressions suivantes

$$x_1 \rightarrow -x_1, \quad x_2 \rightarrow -x_2, \quad x_3 \rightarrow x_3$$

Chaque coefficient piézoélectrique est transformé selon ces équations. Si le signe des coefficients change, le coefficient doit être nul, s'il ne change pas, le coefficient n'est pas nul. Ainsi, par exemple, $d_{133} \rightarrow -d_{133}$ implique que $d_{133} = 0$, mais $d_{123} \rightarrow d_{123}$ implique que d_{123} n'est pas nul. Il est facile de montrer que seuls les coefficients qui ont un ou trois indices "3" restent. Ainsi, les modules d_{ijk} non-nuls sont ceux encadrés par des crochets ci-dessous

$$\begin{array}{ccccccc} d_{111} & d_{112} & [d_{113}] & d_{211} & d_{212} & [d_{213}] & [d_{311}] & [d_{312}] & d_{313} \\ & d_{122} & [d_{123}] & & d_{222} & [d_{223}] & & [d_{322}] & d_{323} \\ & & d_{133} & & & d_{233} & & & [d_{333}] \end{array}$$

Dans la notation matricielle (avec deux indices), les modules correspondants sont

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

Sur la figure A.6, une liste des matrices 6×3 pour les différentes classes cristallographiques liées à la piézoélectricité [112] est présentée.

CRYSTAL STRUCTURE	POINT GROUP	PIEZO-ELECTRIC MODULES d_i	POINT GROUP	PIEZO-ELECTRIC MODULES d_i
CUBIC	$\bar{4}3m$			
TRIGONAL	3		32	
	3m			
HEXAGONAL	6		6mm	
	622		$\bar{6}$	
	$\bar{6}m2$			
TRICLINIC	1			
MONOCLINIC	2		m	
ORTHORHOMBIC	222		mm2	
TETRAGONAL	4		$\bar{4}$	
	422		4mm	
	$\bar{4}2m$			
		<ul style="list-style-type: none"> • $d_i=0$ • $d_i \neq 0$ —•—•— $d_i=d_{ii}$ —○—○— $d_i=-d_{ii}$ •—○—○— $d_i=-2d_{ii}$ 		

FIGURE A.6 – Coefficients piézoélectriques pour les 20 classes de symétries liées à la piézoélectricité (d'après Ney [112]). N.B. Le résultat pour classe cubique 23 est identique à celui de la classe cubique $\bar{4}3m$.

D'après la légende à la fin du tableau, les petits points noirs correspondent à des coefficients nuls. Les points rouges indiquent des coefficients non-nuls. Les lignes reliant des points rouges indiquent que les valeurs numériques sont les mêmes. Les lignes reliant un point rouge à un cercle en trait fin signifient le passage à une valeur opposée et les lignes reliant un point rouge à deux cercles concentriques signifient le passage à une valeur double de signe opposé.

D'après ce tableau on peut par exemple donner les différents coefficients piézoélectriques à déterminer pour la structure trigonale $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ en admettant un groupe d'espace $R3c$. Son groupe ponctuel est $3m$ et la matrice correspondante est :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & [d_{16} = -2d_{21}] \\ d_{21} & [d_{22} = -d_{21}] & 0 & [d_{24} = d_{15}] & 0 & 0 \\ d_{31} & [d_{32} = d_{31}] & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Il y a donc 4 valeurs de coefficients à déterminer.

Si le groupe d'espace est $R3$, le groupe ponctuel est alors 3 et la matrice correspondante est :

$$\begin{pmatrix} d_{11} & [d_{12} = -d_{11}] & 0 & d_{14} & d_{15} & [d_{16} = -2d_{22}] \\ d_{21} & [d_{22} = -d_{21}] & 0 & [d_{24} = d_{15}] & [d_{25} = -d_{14}] & [d_{26} = -2d_{12}] \\ d_{31} & [d_{32} = d_{31}] & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

soit 6 valeurs de coefficients à déterminer.

A.3 Description thermodynamique de la piézoélectricité

Dans une approche thermodynamique, la piézoélectricité est un cas particulier de phénomène de couplage : le couplage entre les phénomènes élastiques et diélectriques d'un système. Selon les postulats de thermodynamique, on peut caractériser entièrement le système à l'équilibre par la donnée de variables extensives. Il s'agit ici de l'entropie, de la déformation et de la polarisation du système. Ces trois grandeurs sont les variables d'un potentiel thermodynamique dont les caractéristiques du système se déduisent par dérivations successives.

Les propriétés des cristaux piézoélectriques à température fixe peuvent être représentées par le diagramme représenté sur la figure A.7.

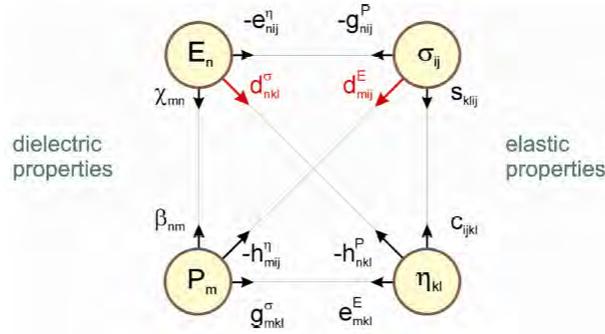


FIGURE A.7 – Diagramme pour la description thermodynamique des propriétés diélectrique, élastique et piézoélectrique des cristaux.

Les quantités physiques figurant sur le côté droit de ce schéma décrivent les propriétés élastiques d'un cristal, tandis que sur le côté gauche on a les propriétés diélectriques. Un changement de déformation du cristal provoque, selon la loi de Hook, un changement de contrainte $d\sigma_{ij} = c_{ijkl}d\eta_{kl}$, où c_{ijkl} représente une composante du tenseur d'élasticité. De même, un changement de champ électrique dE_n provoque un changement de la polarisation du cristal $dP_m = \epsilon_0\chi_{mn}dE_n$ où χ_{mn} désigne une composante du tenseur de susceptibilité électrique et ϵ_0 la permittivité électrique du vide. Ces deux équations décrivent les principaux phénomènes qui se produisent également dans les cristaux qui ne présentent pas de phénomène piézoélectrique. Dans les cristaux piézoélectriques (pour lesquels il n'y a pas de centre de symétrie), il y a un couplage mutuel entre toutes les grandeurs physiques qui sont situées dans les différents coins du quadrilatère figurant sur le diagramme. En supposant que pour un champ électrique faible et une petite contrainte mécanique, la polarisation P_m et la déformation η_{kl} sont des fonctions linéaires de tous les autres grandeurs physiques E_n et σ_{ij} , on obtient $P_m = P_m(E_n, \sigma_{ij})$ et $\eta_{kl} = \eta_{kl}(E_n, \sigma_{ij})$. N'importe quel petits changements de P_m et η_{kl} peuvent être écrits sous les formes :

$$dP_m = \left(\frac{\partial P_m}{\partial E_n} \right)_{\sigma, T} dE_n + \left(\frac{\partial P_m}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E, T} d\sigma_{ij} = \epsilon_0 \chi_{mn}^{\sigma, T} dE_n + d_{mij}^{E, T} d\sigma_{ij} \quad (\text{A.3.1})$$

$$d\eta_{kl} = \left(\frac{\partial \eta_{kl}}{\partial E_n} \right)_{\sigma, T} dE_n + \left(\frac{\partial \eta_{kl}}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E, T} d\sigma_{ij} = d_{nkl}^{\sigma, T} dE_n + s_{klij}^{E, T} d\sigma_{ij} \quad (\text{A.3.2})$$

où :

$\chi_{mn}^{\sigma,T}$ - est la susceptibilité électrique pour une contrainte mécanique constante,

$s_{kl ij}^{E,T}$ - le coefficient d'élasticité pour un champ électrique constant,

$d_{mij}^{E,T}$ - la constante piézoélectrique pour l'effet direct, et

$d_{nkl}^{\sigma,T}$ - la constante piézoélectrique pour l'effet inverse

Lorsque $E = 0$ et $\sigma = 0$, on dit que le cristal est électriquement et mécaniquement libre. Tous les coefficients doivent être fixés à une température constante T . En supposant que les valeurs initiales de champ électrique et de contrainte sont nulles, on obtient après intégration des équations (7) et (8)

$$P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn}^{\sigma,T} E_n + d_{mij}^{E,T} \sigma_{ij} \quad (\text{A.3.3})$$

$$\eta_{kl} = d_{nkl}^{\sigma,T} E_n + s_{kl ij}^{E,T} \sigma_{ij} \quad (\text{A.3.4})$$

La première de ces équations définit un changement complet de la polarisation P_m du cristal provoquée par un champ électrique externe E_n et une contrainte σ_{ij} . La deuxième équation détermine la déformation totale η_{kl} du cristal causée par un champ électrique externe E_n et par une contrainte σ_{ij} . On obtient une formulation des effets piézoélectriques directe et inverse pour $E_n = 0$ dans la première équation et pour $\sigma_{ij} = 0$ dans la deuxième équation, respectivement.

D'après la première loi de la thermodynamique, le changement de l'énergie interne U par unité de volume du cristal est déterminée par l'équation :

$$dU = \sigma_{ij} d\eta_{ij} + E_n dP_n + T dS \quad (\text{A.3.5})$$

où σ_{ij} , η_{ij} , $E_n dP_n$ et $T dS$ signifient des changements totaux de l'énergie mécanique, électrique et thermique respectivement.

En définissant un potentiel thermodynamique Φ sous la forme

$$\Phi = U - \eta_{ij} \sigma_{ij} - E_n P_n - ST \quad (\text{A.3.6})$$

on obtient, compte tenu de l'équation A.2.5, la formule suivante par dérivation

$$d\Phi = -\eta_{ij} d\sigma_{ij} - P_n dE_n - S dT \quad (\text{A.3.7})$$

En supposant que le potentiel thermodynamique est uniquement fonction des variables indépendantes $\Phi = \Phi(\sigma_{ij}, E_n, T)$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_{ij} \partial E_n} \right)_T = - \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial E_n} \right)_{\sigma, T} = -d_{nij}^{\sigma, T} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_{ij} \partial E_n} \right)_T = - \left(\frac{\partial P_n}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E, T} = -d_{nij}^{E, T} \quad (\text{A.3.8})$$

Cette équation montre l'équivalence mutuelle des modules pertinents définissant les phénomènes piézoélectriques directe et inverse qui se produisent dans les cristaux mécaniquement et électriquement libres.

Remarque : En utilisant les relations :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E$$

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) E = \varepsilon E$$

où D est le déplacement électrique, les équations de la piézoélectricité (9) et (10) peuvent être réécrites sous une des formes couramment utilisées :

$$S = [s]T + [d]E$$

$$D = [\epsilon]E + [d]T$$

où S est la déformation, T le tenseur des contraintes, E le champ électrique, $[s]$, $[\epsilon]$ et $[d]$ les matrices des constantes élastiques, diélectriques et piézoélectriques.

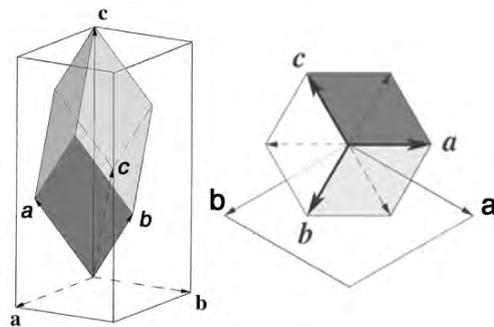
Annexe B

Mailles hexagonale et rhomboédrique d'une phase trigonale

La structure d'une phase trigonale peut être décrite dans deux systèmes de mailles rhomboédrique ou hexagonale. Pour la maille hexagonale, il y a de plus le choix entre une indexation à trois ou quatre indices de Miller. Le système de maille hexagonale est généralement utilisé dans les publications sur des structures trigonales. Toutefois, il présente l'inconvénient de supprimer l'information sur l'orientation de la symétrie ternaire de $+$ ou $- 2\pi/3$ par rapport à l'axe de rotation d'ordre 6 du système hexagonal. Pour ces raisons, les deux systèmes de maille sont utilisés dans le présent rapport.

Les matrices de changement de base, les formules de changement de paramètres de maille et d'indexations à 4 indices sont rappelées ci-après.

B.1 Changement de base hexagonale - rhomboédrique.



Les relations entre les vecteurs de base des deux systèmes de maille sont :

$$\begin{aligned}
 a_h &= a_r - c_r & a_r &= \frac{1}{3}a_h - \frac{1}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h \\
 b_h &= -a_r + b_r & \text{ou } b_r &= \frac{1}{3}a_h + \frac{2}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h \\
 c_h &= a_r + b_r + c_r & c_r &= -\frac{2}{3}a_h - \frac{1}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h
 \end{aligned}$$

Pour un point M repéré par un vecteur \vec{OM} , on a :

$$\begin{aligned} x_M a_h + y_M b_h + z_M c_h &= x_M(a_r - c_r) + y_M(-a_r + b_r) + z_M(a_r + b_r + c_r) \\ &= (x_M - y_M + z_M)a_r + (y_M + z_M)b_r + (-x_M + z_M)c_r \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} X_M a_r + Y_M b_r + Z_M c_r &= X_M\left(\frac{1}{3}a_h - \frac{1}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h\right) + Y_M\left(\frac{1}{3}a_h + \frac{2}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h\right) + Z_M\left(-\frac{2}{3}a_h - \frac{1}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h\right) \\ &= \frac{1}{3}(X_M + Y_M - 2Z_M)a_h + \frac{1}{3}(-X_M + 2Y_M - Z_M)b_h + \frac{1}{3}(-X_M + Y_M + Z_M)c_h \end{aligned}$$

D'où les matrices permettant d'obtenir les coordonnées du point M dans le système rhomboédrique ou le système hexagonal :

$$\begin{pmatrix} X_M \\ Y_M \\ Z_M \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_M \\ y_M \\ z_M \end{pmatrix}_h \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} x_M \\ y_M \\ z_M \end{pmatrix}_h = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{2} \\ \bar{1} & 2 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_M \\ Y_M \\ Z_M \end{pmatrix}_r$$

B.2 Transformation des paramètres de maille

D'après la précédente figure, le vecteur b du rhomboèdre se projette au tiers de l'axe c et au $\frac{2}{3}$ de la hauteur d'un triangle équilatéral de la base ab du système hexagonal.

On en déduit que les paramètres a_r et α_r sont :

$$a_r = \sqrt{\frac{c_h^2 + 3a_h^2}{9}}$$

et

$$\alpha_r = 2 \cdot \arcsin \left(a_h / 2 \sqrt{\frac{c_h^2 + 3a_h^2}{9}} \right)$$

B.3 Indexation à 4 indices du système hexagonal

Lorsqu'on utilise 3 indices, l'information sur l'équivalence des directions résultant de la symétrie d'ordre 6 n'est pas visible. Sur le dessin de gauche de la figure B.1, on constate que les directions équivalentes $[100]$, $[010]$ et $[110]$ ont des indices différents qui ne se déduisent pas les uns des autres par de simples opérations de permutations, inversions ou changements de signe des indices.

L'équivalence des directions est obtenue en ajoutant un quatrième vecteur de base, c'est-à-dire en passant de la base vectorielle \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} avec $a = b$ et $\gamma = 120^\circ$ à une base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , \mathbf{c} où $2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3 = 3\mathbf{a}$ et $-\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3 = 3\mathbf{b}$ (figure B.3).

Pour un même vecteur \mathbf{OM} les notations à 3 indices (u, v, w) et 4 indices (U, V, T, W) , correspondent à des sommes vectorielles :

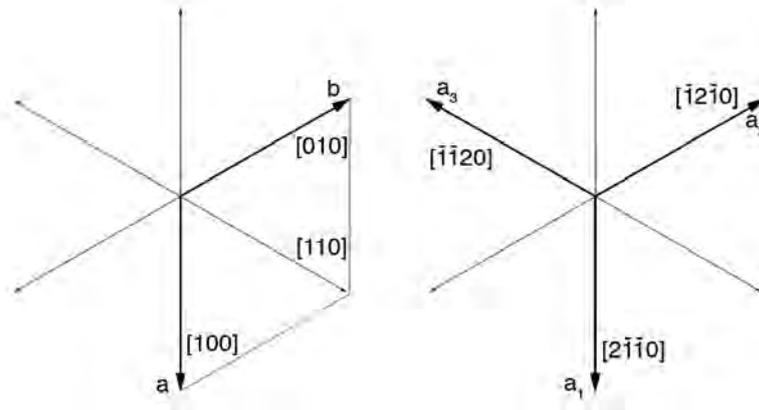


Figure B.1 – Indexation à 3 et à 4 indices de Miller du système hexagonal. Le vecteur \mathbf{c} perpendiculaire au plan de la figure reste invariant.

$$\mathbf{OM}(u, v, w) = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

$$\mathbf{OM}(U, V, T, W) = U\mathbf{a}_1 + V\mathbf{a}_2 + T\mathbf{a}_3 + W\mathbf{c}$$

d'où l'on en déduit que les formules de conversion entre indices des directions $[uvw]$ et $[UVTW]$ sont :

$$U = (2u - v)/3, V = (2v - u)/3, T = -(u + v)/3 \text{ et } W = w$$

ou

$$u = 2U + V, v = U + 2V \text{ et } w = W$$

Les vecteurs $(1, 0, 0)$ et $(2, \bar{1}, \bar{1}, 0)$ sont de même direction mais le rapport de leurs modules est de $1/3$.

La règle pour le changement d'indices entre plans notés (hkl) et $(HKJL)$ est simple puisque $H = h$, $K = k$, $J = -(h + k)$ et $L = l$.

A noter que $[UVT0]$ est perpendiculaire au plan de même indices $(HKJ0)$, par exemple $[2\bar{1}\bar{1}0]$ est perpendiculaire à $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Mais que la direction perpendiculaire à un plan $(HKJL)$ avec $L \neq 0$ est $[UVT\frac{L}{\lambda^2}]$ avec $\lambda^2 = \frac{2}{3}(\frac{c}{a})^2$.

Annexe C

Mesures en vibrométrie optique

— 1- Autre mesures sur l'échantillon n°1, texturé [111]

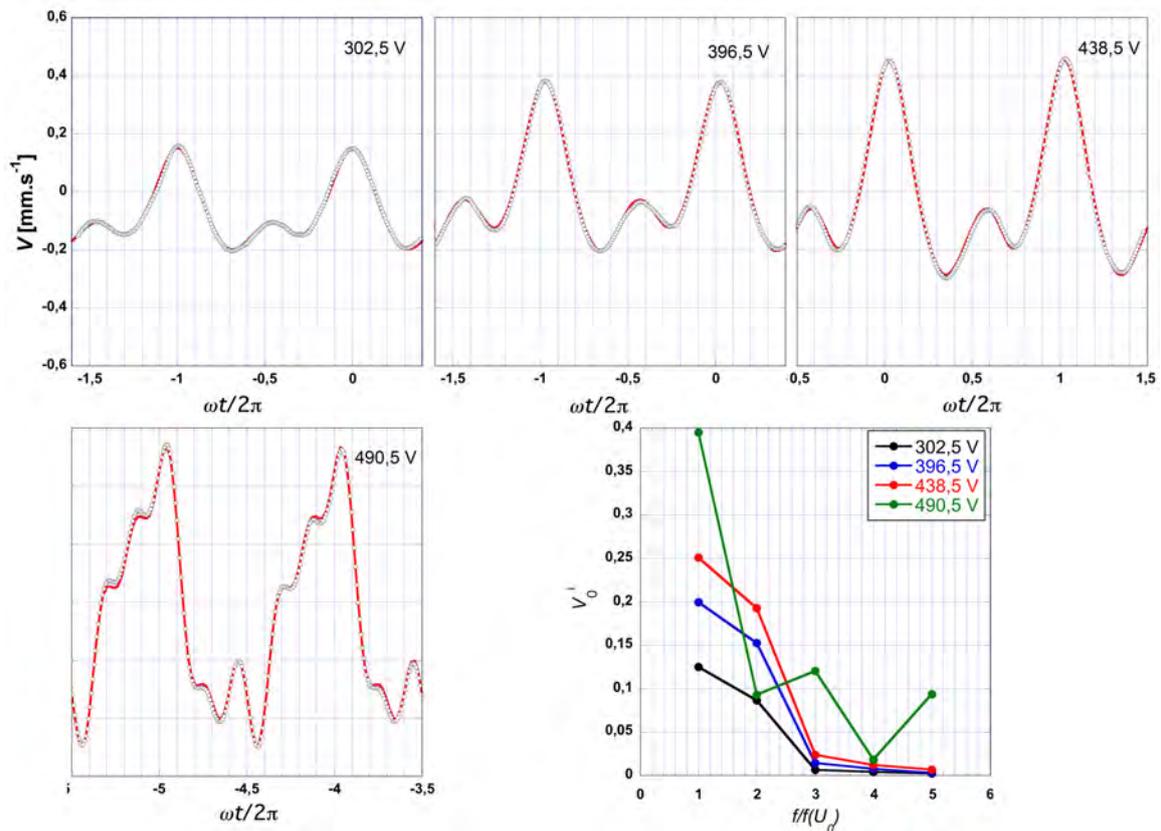


FIGURE C.1 – Fonctions périodiques des variations de vitesse de vibration obtenues pour des valeurs de U_0 de 302.5 V (a), 396.5 V (b), 438.5 V (c) et 490,5 V (d) à une fréquence de 7880 Hz, représentées par des cercles. Les courbes d'ajustement en rouge ont été obtenues à partir d'un affinement des paramètres indiqués dans le tableau C.1 et variations des amplitudes des vitesses des vibrations fondamentales et des harmoniques.

TABLE C.1 – Paramètres de la vitesse de vibration fondamentale à une fréquence de 7880 Hz et des 3 ou 4 premières harmoniques obtenus à partir des ajustements des fonctions périodiques de vitesse de vibration montrés sur la figure C.1. La dernière lignes correspond aux maxima des taux de déformation.

U_0	302,5 V	396,5 V	438,5 V	490,5 V
V_0^F	0,12504	0,19949	0,2508	0,39495
φ^F	98,593	90,12°	89,284°	111,13°
V_0^{H1}	-0,086704	-0,15254	-0,19256	-0,092908
φ^{H1}	-99,695°	-117,75°	-120,11°	-79,302°
V_0^{H2}	0,0065486	0,014354	-0,023679	0,12023
φ^{H2}	98,72°	95,097°	98,671°	25,951°
V_0^{H3}	0,0041776	0,0076476	0,011945	0,018365
φ^{H3}	57,767°	35,161°	17,0°	112,75°
V_0^{H4}	0,0025116	0,0031416	-0,0070014	-0,093788
φ^{H4}	105,45°	-2,5°	33,69°	155,69°
<i>cte</i>	-0,070005	0,011268	-0,018583	-0,042499
% $\Delta l/l$	3,367	5,372	6,753	10,336

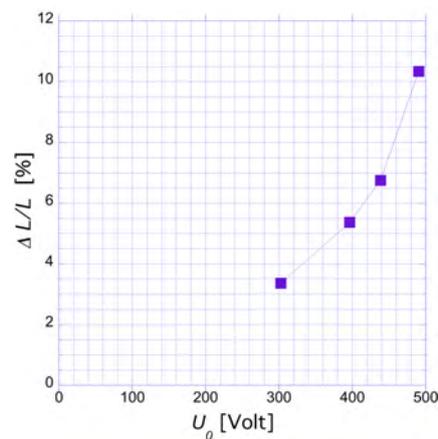


FIGURE C.2 – Variation du pourcentage de déformation en fonction de U_0 .

- 2- Mesures sur l'échantillon n°2, moins texturé [111] que le n°1

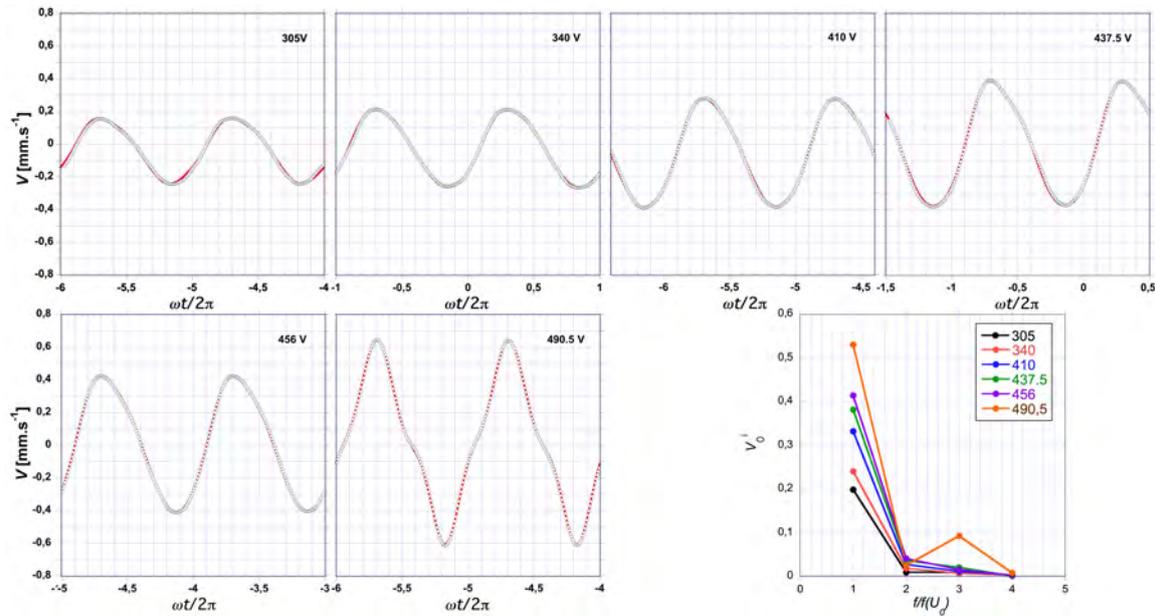


FIGURE C.3 – Fonctions périodiques des variations de vitesse de vibration obtenues pour des valeurs de U_0 de 305 V, 340 V, 410 V, 437,5 V, 456 V et 490,5 V à une fréquence de 7880 Hz et variations des amplitudes des vitesses des vibrations fondamentales et des harmoniques.

TABLE C.2 – Paramètres de la vitesse de vibration fondamentale à une fréquence de 7880 Hz et des 3 premières harmoniques obtenus à partir des ajustements des fonctions périodiques de vitesse de vibration montrés sur la figure C.3.

U_0	305 V	340 V	410 V	437.5 V	456 V	490,5 V
V_0^F	0,19829	0,24047	0,33224	0,38127	0,41409	0,53021
φ^F	-29,995	-30,506°	-33,162°	-34,561°	36,144°	-23,409
V_0^{H1}	-0,00954	-0,01834	-0,0272	-0,036524	-0,04094	-0,0253
φ^{H1}	143,29°	105,06°	110,97°	111,69°	114,14°	130,38°
V_0^{H2}	-0,009013	-0,00723	-0,01187	-0,020794	-0,015563	0,0927
φ^{H2}	-354,81°	-316,72°	-342,95°	-339,41°	-340,04°	151,47°
V_0^{H3}	0,003	-0,0025	0,00257	0,001065	0,00281	0,00802
φ^{H3}	143,81°	347,67°	177,9°	85,217°	95,144°	140,88°
<i>cte</i>	-0,03838	-0,02962	-0,03558	-0,003289	0,006265	0,023051
% $\Delta l/l$	5,3601	6,5006	8,981	10,307	11,194	14,333

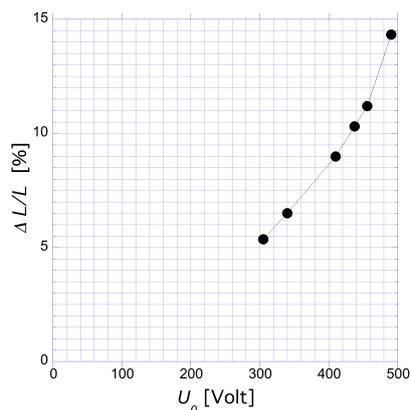


FIGURE C.4 – Variation du pourcentage de déformation en fonction de U_0

— 3- Mesures sur l'échantillon n°3, texturé $[1\bar{1}0]$

Les courbes d'ajustement des fonctions périodiques sont ici comparées aux courbes observées sur l'écran de contrôle (à cause de la présence d'une fréquence parasite!).

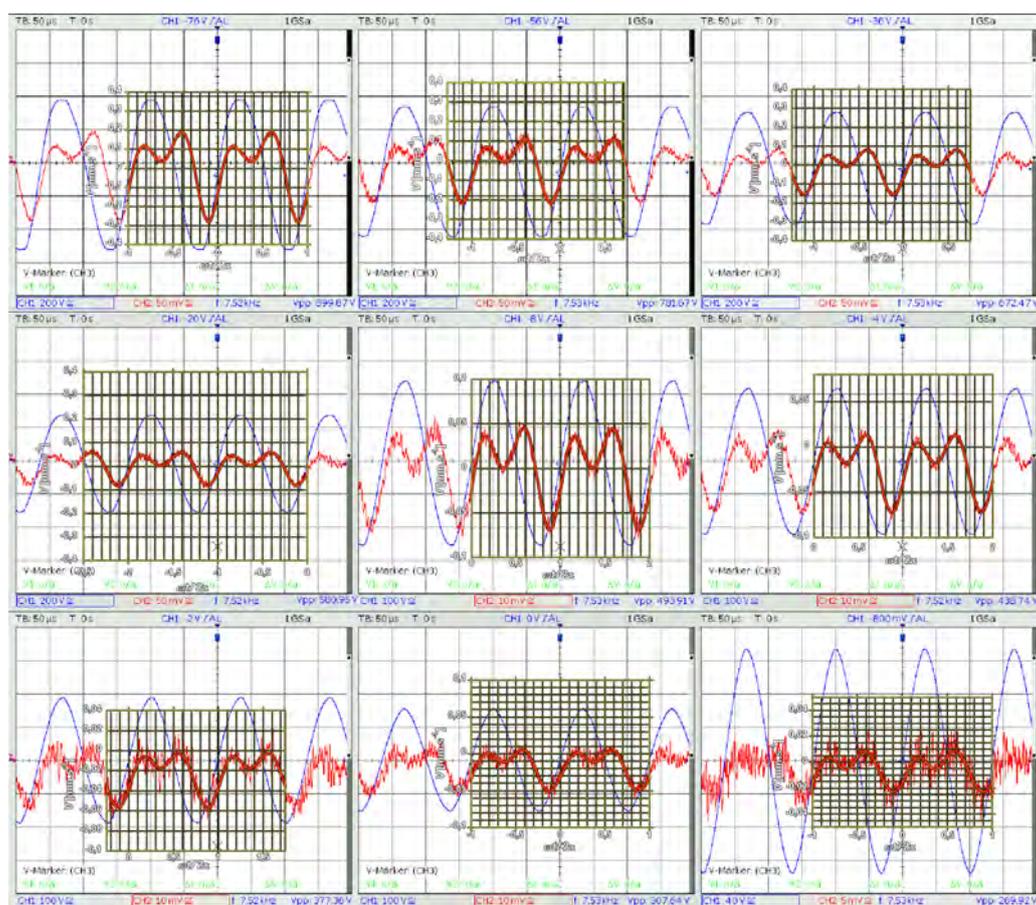


FIGURE C.5 – Fonctions périodiques des variations de vitesse de vibration obtenues pour des valeurs de U_0 de 450 V, 390,9 V, 336,3 V, 290,5 V, 246,9 V, 219,5 V, 188,7 V, 153,8 V et 135 V à une fréquence de 7520 ou 7530 Hz. Les ajustements sont ici comparés aux fonctions périodiques observées sur l'écran de contrôle.

TABLE C.3 – Paramètres de la vitesse de vibration fondamentale à une fréquence de 7880 Hz et des 2 ou 3 premières harmoniques obtenus à partir des ajustements des fonctions périodiques de vitesse de vibration montrés sur la figure C.5.

U_O	450 V	390,9 V	336,3 V	290,5 V	246,9 V	219,5 V	188,7 V	153,8 V	135 V
V_0^F	0,1491	-0,1017	-0,07074	-0,041344	-0,03412	-0,02676	-0,02007	-0,0204	-0,01008
φ^F	-62,2°	120,27°	122,69°	124,12°	127,77°	128,95°	130,9°	128,84°	115,01°
V_0^{H1}	-0,13197	0,067602	0,07173	-0,0449	0,03569	0,02562	0,01435	0,01514	0,0091
φ^{H1}	188°	-11,46°	-359,2°	-189,59°	3,2741°	5,11°	3,4438°	-1,0887°	352,51°
V_0^{H2}	0,01218	0,007689	0,00549	0,00227	-0,00131	0,00085	-0,00095	0,00115	-0,0011
φ^{H2}	-327,91°	-330,05°	32,158°	14,075°	-170,25°	65,612°	122,5°	175,5°	48,211°
V_0^{H3}	-0,00428	-0,03062	0,00179	0,00042				-0,00161	
φ^{H3}	190,95°	-168,96	14,985°	115°				172,2°	
<i>cte</i>	0,01130	0,01780	-0,01026	0,00544	0,00144	-0,01951	-0,0224	-0,00576	-0,0049
$\% \Delta l / l$	4,1993	2,8661	1,9934	1,1652	0,96167	0,75418	0,56569	0,5757	0,28407

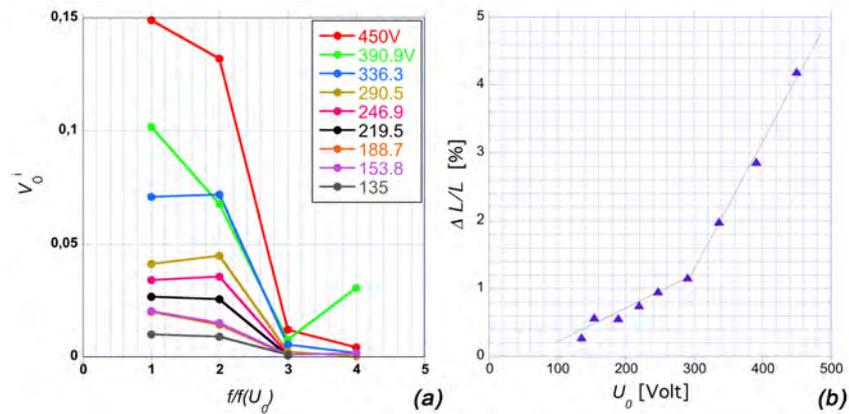


FIGURE C.6 – (a) Variations des amplitudes des vitesses des vibrations fondamentales et des harmoniques et (b) Variation du pourcentage de déformation en fonction de U_0