



**HAL**  
open science

# Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS

Sara Abou Dargham

► **To cite this version:**

Sara Abou Dargham. Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis; Université Libanaise, 2016. Français. NNT: 2016VALE0031 . tel-03461567

**HAL Id: tel-03461567**

**<https://theses.hal.science/tel-03461567>**

Submitted on 1 Dec 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 de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de  
**VALENCIENNES ET DU HAINAUTCAMBRESIS**

et de l'**UNIVERSITE LIBANAISE**

Discipline : Electronique. Spécialité : Micro et Nanotechnologie

Présentée et soutenue par Sara ABOU DARGHAM

Le 16/12/2016, à Beyrouth

### Ecole doctorale :

Sciences Pour l'Ingénieur (SPI)

### Equipe de recherche, Laboratoire :

Institut d'Electronique, de Micro-Electronique et de Nanotechnologie/Département d'Opto-Acousto-Electronique (IEMN/DOAE)

## Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS

### JURY

#### Président du jury :

- Tabbal, Malek. Professeur. Université Américaine de Beyrouth

#### Rapporteurs :

- Guiffard, Benoit. Professeur. Université de Nantes, IETR  
- Tabbal, Malek. Professeur. Université Américaine de Beyrouth

#### Examineurs :

- Abboud, Marie. Maitre de conférences. Université Saint Joseph, UR-TVA  
- Lemée, Nathalie. Maitre de conférences. Université de Picardie Jules Vernes, LPMC

#### Co-directeurs :

- Rémiens, Denis. Professeur. Université de Valenciennes, IEMN/DOAE  
- Zaouk, Doumit. Professeur. Université Libanaise, LPA

#### Co-encadrants :

- Zaatar, Youssef. Professeur. Université Libanaise, LPA  
- Ponchel, Freddy. Maitre de conférences. Université de Valenciennes, IEMN/DOAE

#### Membres invités :

- Assaad, Jamal. Professeur. Université de Valenciennes, IEMN/DOAE  
- Abboud, Nadine. Maitre de conférences. Université Libanaise, LPA



*« Il faut faire de la vie un rêve et faire d'un rêve une réalité »  
Pierre Curie*

*A ma famille*



## *Remerciements*

*Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle entre le Département Opto-Acousto-Electronique de l'Institut Electronique de Micro et Nanotechnologie (DOAE – IEMN) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, France et le Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de l'Université Libanaise, Liban.*

*Je souhaite remercier tout d'abord Monsieur **Doumit ZAOUK**, directeur de la thèse. Je le remercie pour la confiance, les conseils et le soutien scientifique et moral durant toutes ces années. Je lui suis très reconnaissante. Je remercie également Monsieur **Denis REMIENS**, responsable de l'équipe Matériaux et Intégration pour la Microélectronique et les Microsystèmes (MIMM), pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour avoir dirigé mon travail de thèse. Son suivi et ses conseils ont été indispensables à l'avancement des travaux.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Youssef ZAATAR**, directeur du LPA et co-encadrant de cette thèse. Je le remercie pour ses conseils, ses encouragements et ses qualités humaines. Mes remerciements vont également à Monsieur **Freddy PONCHEL**, co-encadrant de la thèse. Je voudrais lui remercier pour sa disponibilité et son support scientifique ainsi que moral tout au long de ce travail. Merci pour tout le temps qu'il m'a consacré, pour tous les encouragements et pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Malek TABBAL**, Professeur à l'Université Américaine de Beyrouth, pour avoir accepté de rapporter cette thèse et d'en présider le jury de soutenance. Merci également à Monsieur **Benoit GUIFFARD**, Professeur à l'Université de Nantes, qui a accepté de rapporter ce travail de thèse. Les examinatrices qui ont accepté de mettre leurs compétences pour juger ce travail doivent aussi trouver ici l'expression de ma reconnaissance, soit Madame **Nathalie LEMEE**, Maitre de conférences à l'Université de Picardie Jules Verne, et Madame **Marie ABBOUD**, Professeur associée à l'Université Saint-Joseph.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Jamal ASSAAD**, directeur de DOAE-IEMN, et Madame **Nadine ABBOUD**, Maitre de conférences à l'Université Libanaise, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté en participant en qualité de membres invités au jury de thèse.*

*J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont contribué scientifiquement à ce travail :*

- Monsieur **Rachel DESFEUX** et Monsieur **Anthony FERRI** (Université d'Artois – UCCS) pour les caractérisations à l'échelle locale.
- Monsieur **Régis GAUVIN** (Université Lille 1 – UCCS) de m'avoir permis d'utiliser la boîte à gants et de réaliser des manips de Freeze-Pump au sein de son équipe.
- Monsieur **David GUERIN** (IEMN) pour son aide et ses conseils en Sol-Gel.
- Monsieur **Christophe BOYAVAL** (IEMN) pour les images MEB.
- Monsieur **Roland HABCHI** (Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologie) pour les caractérisations par spectroscopie Raman.

J'aimerais remercier **Jun GE** et **Xin GUO** (April) pour avoir partagé le même bureau au P3, pour leurs gentillesse et la bonne ambiance qu'ils m'ont apporté. Une pensée va également à mes collègues et amis de l'Université Libanaise, étudiants et personnels, qui m'ont soutenu dès le début de ma thèse. Je remercie en particulier **Elias, Marilyne, Rony** et **Ramzy**. Je n'oublierai pas de remercier **Nadine** pour son amitié, ses conseils et son soutien dans les moments difficiles.

Un grand merci à mes amis rencontrés en France avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. En particulier, je remercie **Sergui MANSOUR** pour son soutien inconditionnel et ses encouragements. Je lui souhaite une bonne continuation. De même je remercie **Mireille MAKHOUL** pour son soutien moral indispensable. Je suis vraiment reconnaissante pour cette thèse qui m'a fait gagner une amie pour la vie.

Je ne saurais terminer sans souligner le soutien amical et chaleureux de mes amis qui fussent là depuis le début. En particulier, je remercie **Rami KHAZAKA, Sheila ABOU HABIB** et **Marie-Belle GHSOUB**.

Enfin, mes plus grands remerciements vont à ma famille. Un merci particulier à mon père qui m'a encouragé à suivre le chemin d'études, je ne pouvais pas suivre ce long chemin sans sa confiance et son support. Je remercie chaleureusement ma mère pour son support moral et ses encouragements. Merci à mes deux sœurs **Lama** et **Lynn** que j'adore et qui ne me laissent jamais douter de leur amour, merci pour votre confiance.

## **Résumé**

Les composés à base du Plomb sont très utilisés dans l'industrie microélectronique en raison de leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Cependant, en raison de la toxicité du plomb, la recherche est dirigée vers le développement des matériaux piézoélectriques « écologiques » (sans Plomb).

L'objectif de ce travail consiste donc à synthétiser par procédé Sol-Gel un matériau piézoélectrique écologique : le  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT). Les films minces ont été déposés à l'aide d'une tournette sur des substrats de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Une étape de séchage sur plaque est appliquée à 100°C après chaque dépôt. L'utilisation du procédé thermique rapide (RTP) permet la densification et la cristallisation de BNT. Ainsi une pyrolyse est appliquée après le séchage pour densifier le film ; la température a été fixée à 200°C. Enfin un recuit à 700°C a permis la cristallisation des films dans la structure pérovskite. Les résultats de caractérisations électriques macroscopiques ainsi que les caractérisations à l'échelle locale ont mis en évidence des performances diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique encourageantes.

**Mots clés :** Piézoélectrique, ferroélectrique, sans-plomb, couches minces, Sol-Gel, BNT.

## **Abstract**

Lead based materials are widely used in microelectronic industry due to their ferroelectric and piezoelectric properties. However, due to lead toxicity, it has recently desired to develop lead-free piezoelectric materials for environmental protection.

The aim of this work is to synthesize a lead-free piezoelectric material by Sol-Gel method:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ . BNT films were deposited by spin coating on Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The films were dried at 100°C on a hot-plate after each layer deposition. Rapid thermal process (RTP) was used for the densification and crystallization of BNT films. Thus a pyrolysis step is applied to densify the dried film; the temperature was set at 200°C. The film annealed at 700°C is well crystallized in the perovskite phase. Macroscopic and local electrical characterizations showed promising dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties.

**Keywords:** Piezoelectric, ferroelectric, lead-free, thin films, Sol-Gel, BNT.



# Tables des matières

---

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I Généralités – Matériaux Piézoélectriques</b> .....	<b>7</b>
<b>I. Les matériaux piézoélectriques</b> .....	<b>9</b>
I.1. Historique.....	9
I.2. Matériaux piézoélectriques .....	10
I.2.1. Définitions et propriétés.....	10
I.2.2. La ferroélectricité.....	11
a- <i>Les classifications cristallographiques</i> .....	11
b- <i>Les domaines ferroélectriques</i> .....	12
c- <i>Cycle d’hystérésis ferroélectrique</i> .....	13
d- <i>Structure pérovskite</i> .....	14
I.3. Domaines d’applications des matériaux piézoélectriques.....	15
<b>II. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb</b> .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.1. Effets du Plomb sur la santé et l’environnement .....	16
II.2. Etats de l’art des matériaux piézoélectriques sans plomb.....	17
II.2.1. Le BaTiO <sub>3</sub> et ses dérivés .....	18
II.2.2. Les matériaux à base de Potassium (KNN et ses dérivés) .....	19
II.2.3. Les oxydes à structure pérovskite en feuillet.....	23
II.2.4. Matériaux à structure Aurivillius .....	23
II.2.5. La ferrite de bismuth .....	24
II.2.6. Le BNT : un candidat prometteur .....	25
a- <i>Introduction</i> .....	25
b- <i>Etat de l’art de BNT</i> .....	26
c- <i>Evolution de la structure cristalline</i> .....	29
d- <i>Influence de la composition</i> .....	29
e- <i>Les solutions solides de BNT</i> .....	30
f- <i>Pourquoi les couches minces de BNT ?</i> .....	35
<b>III. Conclusion</b> .....	<b>37</b>

**Chapitre II Méthodes de dépôts en couches minces – Procédé Sol-Gel.....39**

**I. Introduction .....Erreur ! Signet non défini.**

**II. Méthodes de synthèse et de dépôts des couches minces .....41**

II.1. Introduction.....	41
II.2. Les méthodes physiques.....	42
II.2.1 La pulvérisation cathodique RF .....	42
II.2.2 L’ablation laser .....	43
II.3. Les méthodes chimiques.....	44
II.3.1 Les dépôts chimiques en phase vapeur .....	44
II.3.2 Les dépôts chimiques en solution .....	45
II.4. Conclusion .....	46

**III. Le procédé Sol – Gel.....48**

III.1. Introduction.....	48
III.2. Définition du procédé Sol-Gel .....	48
III.3. Les différentes voies de la synthèse Sol-Gel.....	49
III.4. Les réactions Sol-Gel .....	50
III.4.1. L’hydrolyse .....	50
III.4.2. La condensation .....	51
III.5. Les paramètres mis en jeu.....	52
III.5.1. La nature de l’alcoxyde métallique.....	52
III.5.2. Le complexant.....	53
III.5.3. Les solvants.....	54
III.5.4. La catalyse .....	54
III.6. Avantages et inconvénients du procédé Sol – Gel.....	56

**IV. Synthèse de la solution de BNT par voie Sol – Gel.....57**

IV.1 Choix des produits .....	57
IV.1.1 Les précurseurs .....	57
IV.1.2 Les solvants.....	58
IV.1.3 Le choix du complexant.....	59
IV.2 Préparation de la solution.....	60
IV.2.1 Synthèse .....	60
IV.2.2 Optimisations et discussion de la synthèse .....	61

a- Dissolution des nitrates.....	62
b- Stabilisation de titane .....	63
c- Mélange final (Bi-Na et Ti-acac).....	66
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>69</b>
<b>Chapitre III Dépôts et Caractérisations physico-chimiques des couches minces de BNT .....</b>	<b>71</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>73</b>
<b>II. Dépôts de films minces .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.1. Choix de substrat.....	73
II.2. Les techniques de dépôts.....	74
II.2.1. Dépôt des films minces par Electro-Spray.....	75
II.2.2. Le trempage « Dip-Coating ».....	78
II.2.3. La centrifugation « Spin-Coating ».....	78
<b>III. Films minces de BNT par Electro-Spray.....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>IV. Films minces de BNT déposés par voie Sol-Gel.....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
IV.1. Etude des paramètres du séchage et de dépôts.....	85
IV.2. Dépôts multicouches.....	86
<b>V. Films minces de BNT : Recuit rapide .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
V.1. Le four à recuit rapide.....	89
V.1.1. Présentation du four rapide .....	89
V.1.2. Méthode du chauffage dans un RTP.....	91
V.1.3. Pourquoi le RTP ?.....	91
V.2. Premiers dépôts avec le RTP .....	92
V.3. La pyrolyse.....	94
V.4. Etude de la composition.....	97
V.4.1. Effet de la non-stœchiométrie de Bismuth.....	98
V.4.2. Effet de la non-stœchiométrie de Na.....	98
V.5. Dépôt final des films minces de BNT.....	100
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>105</b>

<b>Chapitre IV Caractérisations électriques des couches minces de BNT.....</b>	<b>107</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>109</b>
<b>II. Propriétés diélectriques.....</b>	<b>109</b>
<b>III. Propriétés ferroélectriques .....</b>	<b>116</b>
<b>IV. Propriétés piézoélectriques .....</b>	<b>120</b>
<b>V. Propriétés électriques à l'échelle locale .....</b>	<b>124</b>
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>129</b>
<b>Conclusion Générale &amp; Perspectives .....</b>	<b>131</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>137</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>151</b>

# Liste des Figures

---

## Chapitre I

Figure I. 1 : Représentation de (a) l'effet direct et (b) l'effet inverse de la piézoélectricité....	10
Figure I. 2: Schématisation du changement de polarisation sous l'effet de l'application d'un champ électrique. ....	11
Figure I. 3 : classification des cristaux selon leurs symétries. ....	11
Figure I. 4: Schéma représentant la relation entre l'apparition de la piézoélectricité et la symétrie des cristaux. ....	12
Figure I. 5 : Représentation des domaines perpendiculaires (90°C) et antiparallèles (180°). .	12
Figure I. 6: Cycle d'hystérésis ferroélectrique. ....	13
Figure I. 7: Structure pérovskite $ABO_3$ . ....	14
Figure I. 8 : Nombre d'articles publiés par an concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb de 1950 jusqu'à Novembre 2008 [24]. ....	18
Figure I. 9: Comparaison (a) de la constante diélectrique $\epsilon_r$ et (b) du coefficient piézoélectriques $d_{33}$ entre le PZT et les piézoélectriques sans Plomb en fonction de la température de Curie des composés [25]. ....	18
Figure I. 10: Transitions de phases dans le titanate de baryum. ....	19
Figure I. 11: Diagramme de phase de la solution solide KN-NN [29]. ....	20
Figure I. 12 : Structures idéalisées des composés $AnBnO_{3n+2}$ ayant une structure orthorhombique, avec $A=Ca$ et $B=Nb$ [49]. ....	23
Figure I. 13: Représentation à température ambiante des structures de $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) [52]. ....	24
Figure I. 14: Schéma de la structure cristalline de BFO, montrant la direction de la polarisation spontanée ( $P_s$ ), ainsi que l'ordre anti-ferromagnétique (plan gris) [55]. ....	25
Figure I. 15: (a) Structure pérovskite de BNT ; (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres $BO_6$ . ....	26
Figure I. 16: Représentations de la structure de BNT ; (a) vue suivant $[001]_H$ : axe d'ordre 3 ; (b) vue suivant $[210]_H$ : perpendiculairement à l'axe 3 [70]. ....	27
Figure I. 17 : représentation des cavités oxygénées des cations A (cuboctaèdre bleu) et B (octaèdre violet) [70]. ....	27
Figure I. 18: Représentation de la maille rhomboédrique (rouge) dans 8 mailles pseudo-cubiques (grises). ....	28
Figure I. 19: Schéma représentative des axes de la maille hexagonale de BNT. ....	28
Figure I. 20 : Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants. ....	29
Figure I. 21: Diagramme de phase de la solution solide BNT-BT [81]. ....	30
Figure I. 22: Diagramme de phase de la solution solide composée du BNT, BT et BKT [24]. ....	31
Figure I. 23 : Diagramme montrant le coût relatif et la toxicité des éléments d'intérêt [112].	36

## **Chapitre II**

Figure II. 1: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	42
Figure II. 2: Schéma du principe du PLD.....	43
Figure II. 3: Représentation schématique simplifiée de la technique CVD.....	45
Figure II. 4: Les étapes de la méthode de dépôt chimiques en solution.....	46
Figure II. 5: Transitions Sol – Gel et différents produits obtenus.....	48
Figure II. 6: Les voies de synthèse du procédé Sol-Gel.....	49
Figure II. 7: Schéma représentatif du mécanisme de la réaction d'hydrolyse [142].....	50
Figure II. 8: Les différents types de réactions de condensation.....	51
Figure II. 9: Schéma représentatif du mécanisme de condensation par alcoxylation [142].....	51
Figure II. 10: Schéma représentatif du mécanisme de condensation par oxolation [142].....	52
Figure II. 11: Schéma représentatif du mécanisme de condensation par ololation [142].....	52
Figure II. 12 : Groupes fonctionnels de l'acide carboxylique et de l'acétylacétone.....	53
Figure II. 13: Réactions (d'hydrolyse et de condensation en présence d'une catalyse (a) acide ou (b) basique.....	55
Figure II. 14 : Représentation schématique de l'équilibre céto-énoliques de l'acétylacétone.....	60
Figure II. 15 : Organigramme de la méthode de la solution de BNT.....	61
Figure II. 16: Présentation des 3 étapes de la synthèse ; (a) dissolution des nitrates, (b) stabilisation de titane et (c) mélange final.....	62
Figure II. 17: Solutions de BNT préparées avec 1,75 et 2,5 mL d'acide acétique.....	63
Figure II. 18: Montage expérimental de la dissolution des nitrates.....	63
Figure II. 19: Les formes des précurseurs de titane qui peuvent être obtenus.....	64
Figure II. 20: L'isopropoxyde de titane après plusieurs contacts avec l'atmosphère.....	65
Figure II. 21: les 3 étapes du « Freeze-pump » appliqué à l'isopropoxyde de titane et à l'acétylacétone.....	65

## **Chapitre III**

Figure III. 1 : Schéma de dépôt par électro-spray.....	75
Figure III. 2: Organigramme présentant les relations des paramètres d'ESD (dépôt et solution) [163].....	76
Figure III. 3: Description du procédé de dépôt en fonction de température du substrat [164]. .....	77
Figure III. 4: Dépôt par Dip-Coating.....	78
Figure III. 5 : Principe de dépôt par Spin – Coating.....	79
Figure III. 6: Organigramme présentant les relations entre les paramètres expérimentaux liés au procédé Sol-Gel/Spin-Coating.....	79
Figure III. 7: Variation de l'épaisseur du film en fonction des paramètres de dépôts.....	80
Figure III. 8: diagramme de diffraction des rayons X des films de BNT déposés pour une distance aiguille-substrat de 5 cm à (a) température ambiante, (b) 50°C, (c) 75°C et (d) 100°C. .....	82
Figure III. 9: Images des surfaces des échantillons de BNT déposés pour une distance aiguille-substrat de 5 cm à (a) température ambiante et (b) 50°C.....	83

Figure III. 10: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur un film de BNT à 6 couches déposé sur un substrat de verre et suivi d'un recuit conventionnel final. ....	84
Figure III. 11: Images des surfaces des échantillons à une couche préparés à 3000 tr/min en variant la température de séchage. ....	86
Figure III. 12: Procédé utilisé pour la préparation des films multicouches. ....	87
Figure III. 13: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur un film de BNT à 6 couches suivi d'un recuit conventionnel final. ....	87
Figure III. 14: (a) Photo de l'ensemble du four à recuit rapide J.I.P.ELEC ; (b) et (c) photos de la chambre du réacteur ouvert. ....	90
Figure III. 15: Schéma représentatif de la coupe transversale du réacteur du RTP. ....	90
Figure III. 16: (a) spectre d'émission d'une lampe halogène [177] ; (b) spectre d'absorption de Silicium. ....	91
Figure III. 17: Image obtenue par MEB d'une couche de BNT déposée à 3000 tr/min et recuit (a) à l'air et (b) sous vide. ....	92
Figure III. 18: Procédé utilisé pour la préparation des films à l'aide du RTP. ....	93
Figure III. 19: Images obtenus par MEB des coupes transversales des films de BNT : (a) une couche et (b) 6 couches. ....	93
Figure III. 20: Diagramme de diffraction des rayons X de film de BNT composé de 6 couches. ....	94
Figure III. 21: Procédé utilisé lors de la pyrolyse dans le RTP. ....	95
Figure III. 22: Images obtenus par MEB des coupes transversales des films de BNT traités à des températures de pyrolyse différentes. ....	95
Figure III. 23: Image MEB de la coupe transversale du film de BNT pyrolysé à 200°C et recuit à 650°C dans le RTP. ....	96
Figure III. 24: Diagramme de diffraction des rayons X de film de BNT pyrolysé à 200°C et recuit à 650°C dans le RTP. ....	97
Figure III. 25: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur des films de BNT préparés à partir des solutions $\text{Bi}_{0,5+x}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ ( $x = -0,1 ; 0$ et $+0,1$ ). ....	98
Figure III. 26: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur des films de BNT préparés à partir des solutions $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5+y}\text{TiO}_3$ ( $y = -0,1 ; 0 ; +0,1$ et $+0,2$ ). ....	99
Figure III. 27: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur du film de BNT composés de 6 couches. ....	100
Figure III. 28: Images obtenus par MEB de la surface et des coupes transversales des films de BNT composés de 6 couches. ....	101
Figure III. 29: Diagramme de diffraction des rayons X de films de BNT recuits à différentes températures. ....	101
Figure III. 30: Images obtenus par MEB de la surface et des coupes transversales des films de BNT recuits à des différentes températures. ....	102
Figure III. 31: Image de la topographie de la surface du film de BNT recuit à 700°C réalisée par AFM. ....	103
Figure III. 32: Spectre Raman obtenu sur un film BNT recuit à 700°C avec le RTP. ....	104

## **Chapitre IV**

Figure IV. 1: Structure MIM (Métal/Isolant/Métal).....	109
Figure IV. 2: Comparaison entre un ferroélectrique classique et un relaxeur.....	111
Figure IV. 3: Evolution de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué pour des films de BNT recuits à 650, 700 et 750°C.....	113
Figure IV. 4: Evolution des pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué sur des films minces de BNT recuits à 650, 700 et 750°C.....	115
Figure IV. 5: Cycle d'excitation utilisé pour les caractérisations ferroélectriques.....	117
Figure IV. 6 : Evolution du cycle ferroélectrique P(E) en fonction de la température de recuit des films de BNT : 650, 700 et 750°C.....	117
Figure IV. 7: les polarisations rémanentes et les courants coercitifs mesurés pour chaque échantillon.....	118
Figure IV. 8: Evolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour le film recuit à 700°C (tension maximale 16 V).....	119
Figure IV. 9: Schéma d'ensemble du banc de caractérisation piézoélectrique.....	122
Figure IV. 10: Cycle piézoélectrique présentant l'évolution du coefficient $d_{33}$ en fonction d'un champ électrique appliqué sur un film mince de BNT.....	123
Figure IV. 11: Déformation en fonction du champ électrique appliqué.....	124
Figure IV. 12: Schéma de principe d'obtention des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux.....	125
Figure IV. 13: Tension continue appliquée pour les mesures PFM.....	126
Figure IV. 14: Diagramme des tensions appliquées pour la méthode d'enregistrement des cycles « rémanents ».....	126
Figure IV. 15: Étude du film de BNT par AFM en mode piézoréponse.....	127
Figure IV. 16: Cycle piézoélectrique locaux enregistrés sur un film mince de BNT : (a) évolution de la phase en fonction du champ électrique appliqué ; (b) évolution de l'amplitude de la déformation en fonction du champ électrique appliqué.....	128

## **Annexes**

Figure A. 1 : Réflexion des rayons X suivant la loi de Bragg.....	153
Figure A. 2 : Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	154
Figure A. 3: Schéma du principe de fonctionnement du microscope à force atomique.....	154
Figure A. 4: Schéma représentatif de la diffusion de la lumière.....	155
Figure A. 5 : Spectres d'EDS des films de BNT préparés à partir des solutions $\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ : (a) $x = -10\%$ ; (b) $x = +10\%$ et (c) $x = 0$ .....	156
Figure A. 6 : Spectres d'EDS des films de BNT préparés à partir des solutions $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+y}\text{TiO}_3$ : (a) $y = -10\%$ ; (b) $y = +10\%$ et (c) $y = +20\%$ .....	157
Figure A. 5: Modification de la ligne de base.....	158
Figure A. 6: Représentation de la différence entre une mesure macroscopique et une mesure nanométrique (PFM).....	160
Figure A. 7: Principe de détection des domaines.....	161

# Liste des Tableaux

---

## **Chapitre I**

Tableau I. 1 : Applications des matériaux piézoélectriques [15].....	15
Tableau I. 2: Exemptions relatives à l'utilisation de produits chimiques dans certains produits [18].....	17
Tableau I. 3: Propriétés électriques du KNN. ....	22
Tableau I. 4 : Paramètres de maille du BNT en fonction de la structure cristalline considérée. ....	28
Tableau I. 5 : Propriétés électriques de couches minces de BNT.....	32
Tableau I. 6: Propriétés électriques des céramiques de BNT. ....	33
Tableau I. 7: Propriétés électriques des solutions solides de BNT. ....	34

## **Chapitre II**

Tableau II. 1 : Les données relatives de l'insaturation de coordination (N-Z) de certains métaux (silicium, titane et zirconium) et la charge partielle $\delta$ (M) en fonction de l'alcoxyde. ....	53
Tableau II. 2 : les caractéristiques des 3 précurseurs utilisés pour la synthèse de BNT.....	58
Tableau II. 3 : Les caractéristiques des solvants et du complexant utilisés dans la synthèse du sol de BNT. ....	60

## **Chapitre III**

Tableau III. 1 : Paramètres de dépôt et de traitements thermiques utilisés pour la fabrication des films minces de BNT par voie Sol-Gel. ....	102
---	-----



# Introduction

## Générale



## **Contexte générale**

Les matériaux piézoélectriques jouent un rôle important dans le domaine de l'électronique. Ils se trouvent dans diverses applications telles que les actionneurs, les capteurs, les moteurs ultrasoniques, les transducteurs et les microsystèmes électromécaniques (MEMS). Les composés à base de plomb (comme le PZT) sont les plus utilisés grâce à leurs excellentes propriétés piézoélectriques ( $d_{33} \sim 230 \text{ pm/V}$ ).

Cependant les nouvelles normes de l'union européenne (RoHS) visent à limiter l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Six substances, dont le plomb, ont été identifiées comme un risque primaire à l'environnement. Par conséquent, la recherche des matériaux capables de remplacer les composés à base de plomb est devenue une nécessité. Parmi les matériaux piézoélectriques sans plomb, deux grandes familles ont montré la capacité à remplacer le PZT : les matériaux à base de Bismuth et ceux à base de Potassium. Ces deux candidats présentent une structure pérovskite similaire à celle du PZT et des bonnes propriétés électriques.

Les performances ferroélectriques ( $P_r=38 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ) et piézoélectriques ( $d_{33} \sim 80 \text{ pm/V}$ ) enregistrées pour le titanate de sodium et de bismuth (BNT) sous forme de céramique ainsi que sa structure pérovskite et ses constituants écologiques font de ce matériau un bon candidat pour remplacer le PZT en microélectronique. Bien que ce matériau (et ses dérivés) ait été bien connu sous forme de céramiques, les études en couches minces sont beaucoup plus limitées.

Des films minces de BNT ont été déjà préparés au sein de l'équipe MIMM (Matériaux et Intégration pour la Microélectronique et les Microsystèmes) par pulvérisation cathodique et ont présenté des performances électriques très encourageantes. Cependant la pulvérisation est considérée une technique de fabrication laborieuse et coûteuse. Alors l'objectif de cette thèse s'est orienté vers la synthèse par voie Sol-Gel : une méthode à faibles coûts et temps.

## **Objectif de la thèse**

Cette thèse en cotutelle a été réalisée au sein du laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de l'Université Libanaise et de l'Institut Electronique de Micro et Nanotechnologie (IEMN) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis. Le travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation des films minces de BNT par voie Sol-Gel.

L'objectif est donc de synthétiser un précurseur stable de BNT qui permet l'élaboration des couches minces. Afin d'atteindre cet objectif, trois défis sont à relever:

- **Synthétiser un sol de BNT stable** : c'est une étape cruciale dans notre travail. Il faut qu'on arrive à préparer une solution qui sera stable et homogène.
- **Fabriquer des films minces de BNT** : les films seront déposés à partir du sol stable. Des optimisations des traitements thermiques appliqués vont aboutir à l'obtention des films minces de BNT.
- **Etudier les propriétés électriques** : des caractérisations diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques seront menées sur les films de BNT pour déterminer ces propriétés.

### **Plan de la thèse**

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui peut être composée de deux parties. Dans la première partie nous présentons d'une manière générale la piézoélectricité et la ferroélectricité en décrivant les caractéristiques des ferroélectriques : les classifications cristallographiques, les domaines, le cycle d'hystérésis (P-E) et la structure pérovskite ainsi que les domaines d'application de ces matériaux. La seconde partie présente tout d'abord le problème lié à la toxicité du Plomb et les nouvelles directives qui limitent l'utilisation de ce composé. Ensuite une étude bibliographique sur les principaux matériaux piézoélectriques sans Plomb a été menée en détaillant le matériau que nous allons étudier au cours de cette thèse : le BNT.

Le second chapitre décrit brièvement les principales techniques de dépôts utilisées pour la fabrication des couches minces. Ce chapitre présente une description théorique détaillée du procédé Sol-Gel en se concentrant sur l'aspect chimique de cette technique. Ensuite nous décrivons le protocole expérimental suivi pour la synthèse de la solution de BNT par voie Sol-Gel ainsi qu'une description chimique du chemin réactionnel et finalement une approche technique.

Dans le troisième chapitre, les dépôts de films minces de BNT ont été présentés. Dans un premier temps nous décrivons les méthodes de dépôts utilisées pour la fabrication des films minces par voie Sol-Gel. Une première étude de dépôts de BNT par Electro-Spray est menée

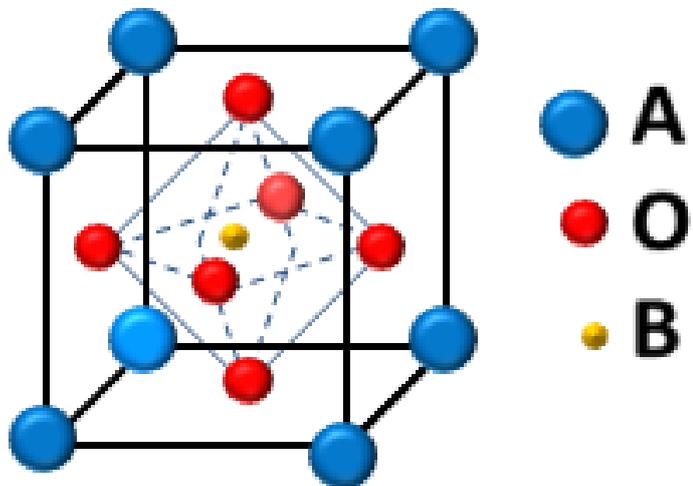
sur des substrats de verre. Ensuite des films minces par voie Sol-Gel déposés par Spin-Coating (tournette) sur des substrats de silicium sont présentés. Nous étudions les paramètres de dépôts et de traitements thermiques (séchage, pyrolyse et recuit) ainsi que l'influence de la composition de la solution.

Enfin le dernier chapitre concerne les caractérisations électriques menées sur les films minces de BNT. Nous présentons les résultats des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques à l'échelle macroscopique. En outre, la microscopie par force atomique en mode piézoeréponse (PFM) est utilisée pour des caractérisations électriques à l'échelle locale.



# Chapitre I

## Généralités – Matériaux Piézoélectriques





## I. Les matériaux piézoélectriques

### I.1. Historique

En 1655, et avant la découverte du phénomène piézoélectrique, le premier composé ferroélectrique a été fabriqué par Elie *Seignette* dans une pharmacie : le sel de Rochelle ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [1].

En 1756 le médecin physicien *Aepinus* (inventeur du condensateur électrique) a étudié les propriétés de la tourmaline connue pour ses capacités (lorsqu'elle est chauffée des charges électriques apparaissent sur la surface) [2] et il a pu mettre en évidence l'effet pyroélectrique [3]. Et c'est en 1824 que Sir *David Brewster* donne à cet effet son nom qu'on le connaît aujourd'hui [4].

La piézoélectricité a été découverte par *Jacques* et *Pierre Curie* en 1880 [5]: apparition des charges électriques sous l'effet d'une contrainte appliquée. L'étude a été faite sur le quartz, la tourmaline, le topaze, le sel de Rochelle. Une année plus tard, *Lippmann* suggère l'existence de l'effet indirect: l'application d'un champ électrique dans un cristal provoque une déformation [6], et ce phénomène a été vérifié au cours de la même année par les frères *Curie*.

Entre 1916 et 1917, la première application de la piézoélectricité, achevée par *Paul Langevin*, était l'émission et la détection sous-marine des ondes ultrasonores : le transducteur de Langevin. Pendant 20 ans, la découverte des propriétés piézoélectriques et des nouvelles applications a continué en utilisant des cristaux naturels (1920 – 1940). C'est en 1924, et au cours des études faites sur le sel de Rochelle, que *Swann* a découvert la ferroélectricité en mesurant la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué ; il a donc démontré pour la première fois la nature hystérétique de la polarisation [7].

Entre 1940 et 1965, la piézoélectricité passe de l'étude des cristaux naturels à la synthèse de nouveaux matériaux, et c'est en 1944 que *Von Hippel* a découvert, en étudiant les propriétés diélectriques le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), que ce dernier a des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques [8]. Le titanate de baryum a montré que l'apparition de la ferroélectricité n'est pas exclusive au matériau ayant des liaisons hydrogène.

La découverte en 1952 du Titano-Zirconate de Plomb (PZT) qui possède des propriétés électriques excellentes [9] a ouvert la porte à des nouvelles applications. Les dépôts de couches minces, beaucoup plus récents, ont amené à la miniaturisation des systèmes en microélectronique (MEMS) qui a développé des nouveaux axes de recherche : la piézoélectricité dans le monde de la micro-nanotechnologie.

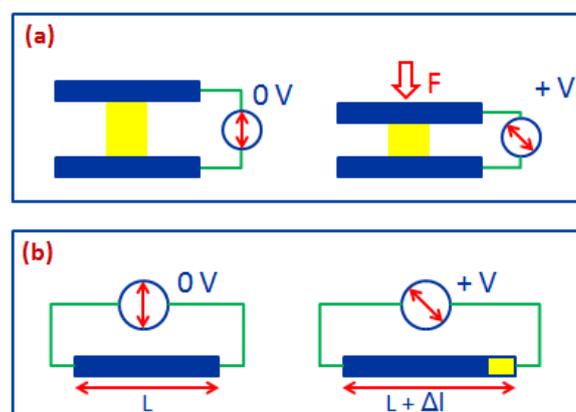
Des recherches des nouveaux matériaux sans plomb pour remplacer le PZT (et ses dérivés) ont commencé il y a un peu plus de dix ans. Des matériaux à base de Bismuth et de Potassium sont déjà connus depuis plus d'un demi-siècle [10] [11]. Mais les activités de recherche avant 1990 ont été destinées vers la recherche des matériaux piézoélectriques dont les propriétés sont meilleures que celles de PZT. Cependant, depuis les années 2000, la recherche est dirigée vers l'amélioration des propriétés des matériaux piézoélectriques écologiques (sans plomb) qui vont être capables à remplacer le PZT.

## **I.2. Matériaux piézoélectriques**

Les paragraphes suivants présentent des définitions générales des effets piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique et une description des classifications cristallographiques, du domaine ferroélectrique, du cycle d'hystérésis et de la structure pérovskite.

### **I.2.1. Définitions et propriétés**

- La piézoélectricité, représentée figure I.1, est la capacité de certains matériaux de générer une charge électrique en réponse aux contraintes mécaniques appliquées (*effet direct*) ou de générer une contrainte mécanique sous l'application d'un champ électrique (*effet indirect*).



**Figure I. 1 : Représentation de (a) l'effet direct et (b) l'effet inverse de la piézoélectricité.**

- La pyroélectricité peut être expliquée par l'apparition des charges électriques en variant la température d'un cristal ; c'est le couplage des effets thermique et électrique.
- La ferroélectricité, représentée figure I.2, est la propriété que possède certains cristaux de se polariser sous l'application d'un champ électrique extérieur.

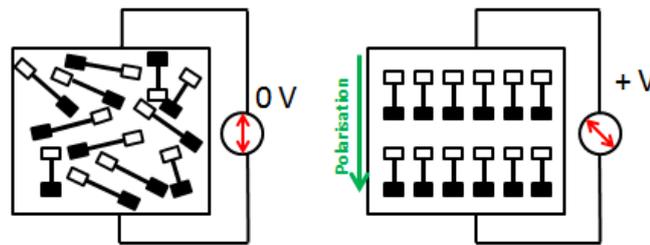


Figure I. 2: Schématisation du changement de polarisation sous l'effet de l'application d'un champ électrique.

### I.2.2. La ferroélectricité

#### a- Les classifications cristallographiques

Comme représenté sur la figure I.3, les classes cristallines sont groupées en fonction de leur symétrie : les cristaux Centro symétriques et les cristaux non-Centro symétriques.

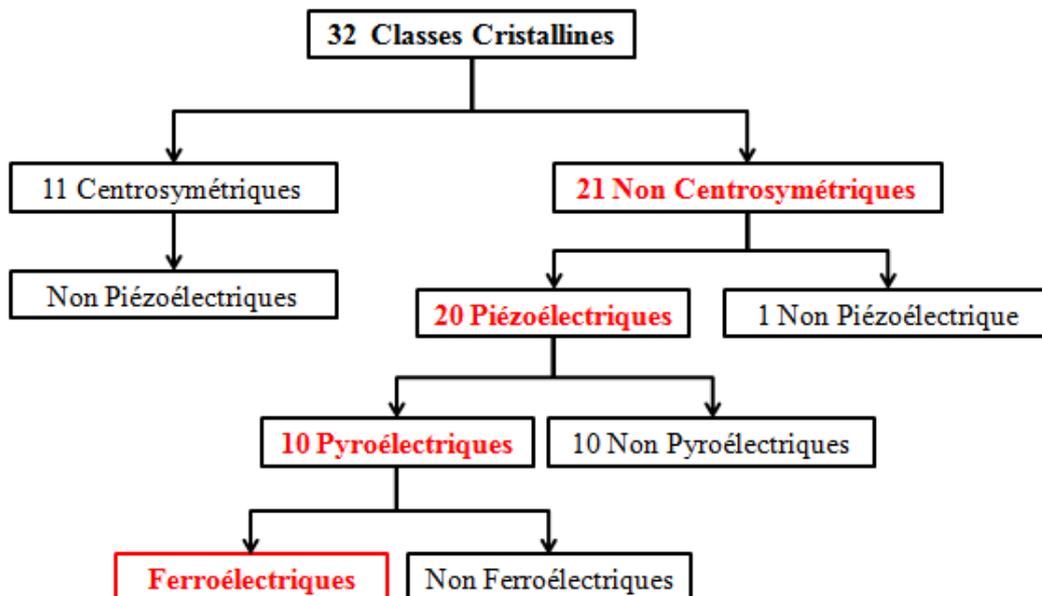
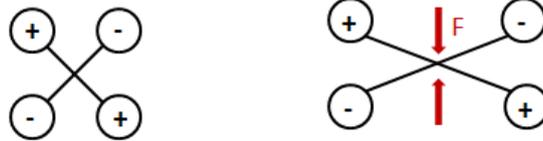


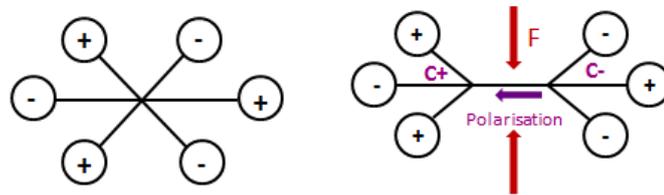
Figure I. 3 : classification des cristaux selon leurs symétries.

Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non-Centro symétriques : ne possèdent pas un centre de symétrie ce qui rend l'apparition de la polarisation possible (figure I.4). Vingt de ces classes sont piézoélectriques dont 10 possèdent des propriétés pyroélectriques. Enfin certains de ces cristaux pyroélectriques peuvent être ferroélectriques.

Cristaux Centrosymétriques



Cristaux Non - Centrosymétriques



**Figure I. 4:Schéma représentant la relation entre l'apparition de la piézoélectricité et la symétrie des cristaux.**

**b- Les domaines ferroélectriques**

La polarisation peut être expliquée par un petit déplacement des ions positifs dans une direction et des ions négatifs dans la direction opposée [12]. La région dans laquelle les axes de polarisations sont identiques est appelée « domaine ferroélectrique » [12].

La figure I.5 illustre 2 types de domaines :

- Les domaines à 90°: domaines adjacents ayant leurs vecteurs de polarisation perpendiculaires.
- Les domaines à 180° : domaines adjacents ayant leurs vecteurs de polarisation orientés antiparallèlement (en sens opposé).



**Figure I. 5 : Représentation des domaines perpendiculaires (90°C) et antiparallèles (180°).**

Les domaines antiparallèles existent dans le cas où il y a un axe de polarisation dans le matériau. La présence de plusieurs axes conduit à une configuration plus complexe de domaines [13].

### c- Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Le cycle d'hystérésis, qui représente la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, caractérise les matériaux ferroélectriques. La figure I.6 présente un cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique.

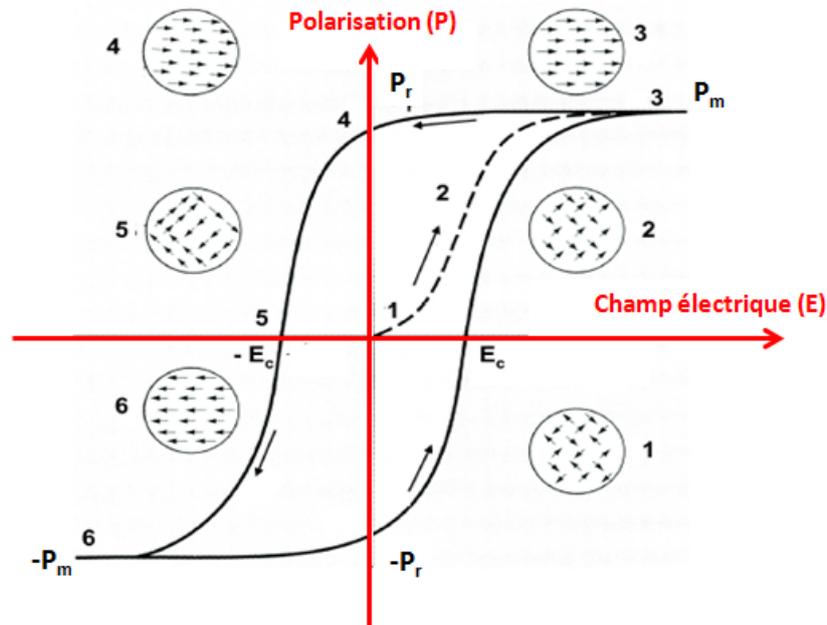


Figure I. 6: Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

On définit 6 phases principales sur le cycle d'hystérésis qui peuvent être décrites en 3 étapes:

- à (3) : application d'un champ électrique

L'augmentation du champ électrique va augmenter le nombre des domaines orientés dans la même direction donc la polarisation va croître pour atteindre une valeur maximale ( $P_m$ ) lorsque tous les domaines sont alignés avec le champ électrique. On parle ici d'une phase de saturation.

- (3) à (6) : diminution du champ électrique appliqué

Le champ électrique décroît jusqu'à son retour à zéro ; dans ce cas la polarisation n'est pas annulée, elle a une valeur positive appelée polarisation rémanente ( $P_r$ ) comme l'indique la phase 4 (point d'intersection du cycle d'hystérésis avec l'axe des ordonnées). Lorsque le champ électrique est appliqué dans un sens opposé, cette polarisation sera renversée jusqu'à ce qu'elle sera annulée pour une valeur du champ appelé champ coercitif ( $E_c$  ; la

phase 5). L'augmentation de la valeur de ce champ va aboutir de nouveau à l'orientation des domaines dans le même sens pour atteindre de nouveau une polarisation maximale  $-P_m$  (phase 6).

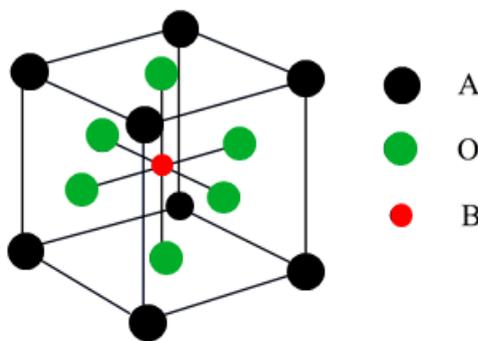
- (6) à (3) : augmentation du champ électrique appliqué

Dans ce cas la phase (3) à (6) se répète de nouveau mais dans un sens inversé.

#### *d- Structure pérovskite*

Les matériaux ferroélectriques présentant une structure cristalline de type  $ABO_3$  appartiennent à la famille des matériaux pérovskites. Au début le terme pérovskite a été donné à l'oxyde de calcium et de titane ( $CaTiO_3$ ) étudié par **G. Rose** et nommé en l'honneur du minéralogiste russe **Lev A. Perovski** [14].

Cette structure peut être décrite comme une simple maille cubique dont les sommets sont occupés par des cations de grosse taille ("A", tel que Pb, Ba, Ca, K, Na, etc.), le centre est occupé par un cation plus petit ("B", tel que Ti, Nb, Mg, Zr, etc.) et des anions ( $O^{2-}$  ou  $F^-$ ) situés sur les centres de face (figure I.7).



*Figure I. 7: Structure pérovskite  $ABO_3$ .*

La stabilité de la structure pérovskite dépend du type de liaison et de la polarisabilité, cependant, elle est généralement décrite en fonction des rayons ioniques. Le facteur de tolérance défini par **Victor Goldschmidt** qui est utilisé pour prédire la formation d'une structure pérovskite stable est calculé de la formule suivante :

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

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  sont respectivement les rayons ioniques respectifs des cations A et B et de l'ion Oxygène. La structure pérovskite est stable pour un facteur compris entre 0,88 et 1,05.

Ce facteur  $t$  est plus souvent utilisé lorsque l'on introduit des dopants et que l'on souhaite savoir si cet élément va se positionner en site A ou B.

### **I.3. Domaines d'applications des matériaux piézoélectriques**

Les applications des matériaux piézoélectriques sont multiples et couvrent la plupart des domaines industriels, commerciales et médicales. On les retrouve dans la fabrication de micro-actionneurs, de capteurs de pression/déformation et la génération/détection d'ondes acoustiques (transducteurs) pour l'imagerie médicale par exemple.

Le tableau I.1 présente quelques applications basées sur l'effet direct, l'effet indirect ou les deux effets ensemble.

<b>Effet direct</b>	<b>Effet indirect</b>	<b>Effets direct et indirect</b>
Microphone	Haut-parleur	Gyroscope
Capteur de choc	Transducteur sonar	Transducteur d'ultrason (diagnostique)
Accéléromètres	Moteurs ultrasons	Mesure de distance
Capteur de pression	Nettoyage par ultra-son	Détecteur de proximité
Allumage de gaz	Relais	Lignes à retard
Bouton poussoir	Buzzer	Contrôle non destructif par ultrason

*Tableau I. 1 : Applications des matériaux piézoélectriques [15].*

## **II. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb**

### **II.1. Effets du Plomb sur la santé et l'environnement**

Les composés Titano-Zirconate de Plomb ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ou PZT) sont, depuis plusieurs décennies, très utilisés dans l'industrie microélectronique en raison de leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

Cependant, le plomb est aujourd'hui considéré comme un des matériaux les plus toxiques pour l'Homme et l'environnement.

Une fois absorbé par le corps humain, le plomb a tendance à se substituer au calcium. Selon la quantité absorbée, cette substitution du calcium affecte la transmission des impulsions nerveuses, l'activité cardiaque et la coagulation sanguine.

La dissémination du Plomb dans l'environnement se fait deux façons : le traitement des déchets et l'évaporation de l'oxyde de plomb au cours de divers traitements thermiques employés dans l'industrie [16].

La plupart des déchets sont éliminés par enfouissement. Rien n'empêche alors au plomb de se dissoudre avec l'eau provenant des pluies et ainsi d'être emportés pour atteindre et contaminer les sources d'eau souterraines.

La directive européenne RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) limite (avec des exceptions ; tableau 2) l'utilisation de six substances dangereuses dans la fabrication de différents types d'équipements électriques et électroniques. Les substances concernées sont: le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome hexavalent (oxyde de chrome IV), les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE) [17].

Cependant, il y a des exceptions au niveau de l'utilisation de certains produits dans des matériaux (cités dans le tableau I.2) pour une période précise.

Pour cette raison, il y a eu un intérêt croissant dans le développement de matériaux piézoélectriques « écologiques » qui peuvent éventuellement remplacer ceux à base de

plomb. Des efforts de recherche intensifs ont été consacrés à des études concernant les « lead-free » depuis plus de deux décennies.

Substance	Exemptions
<b>Plomb</b>	Dans les matériaux diélectriques (céramiques) pour les condensateurs faisant partie de circuits intégrés ou les semi-conducteurs.
	Dans les soudures à point de fusion élevé (alliages à base de plomb contenant 85% en poids de plomb)
	Dans certains alliages dans des concentrations limitées.
	Dans les soudures pour serveurs, systèmes de stockage et équipements d'infrastructures pour réseaux de télécommunications. Dans les verres des tubes cathodiques, les verres blancs utilisés pour des applications optiques et les composants électroniques.
<b>Mercure</b>	Dans les tubes fluorescents et autres lampes.
<b>Cadmium</b>	Dans les contacts électriques.
	Dans les filtres de mesure des RX.
<b>Chrome hexavalent</b>	Dans les distributeurs alcalins utilisés pour créer photocathodes à RX (jusqu'à 31 décembre 2019).

*Tableau I. 2: Exemptions relatives à l'utilisation de produits chimiques dans certains produits [18].*

## II.2. États de l'art des matériaux piézoélectriques sans plomb

Pour toutes les raisons présentées précédemment, la recherche d'un matériau piézoélectrique sans plomb est devenue une nécessité, l'objectif étant à terme de remplacer le PZT.

Les matériaux piézoélectriques sans plomb sont classés dans des catégories différentes selon leur structure (les matériaux à structure pérovskite en feuillet comme le  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et le  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [19] [20], les ilménites comme le  $\text{LiNbO}_3$  [21] [22] [23], les matériaux à structure pérovskite simple, etc.) et présentent des bonnes propriétés piézoélectriques. Actuellement la famille des matériaux à structure pérovskite est la plus prometteuse au niveau des matériaux piézoélectriques.

La figure I.8 présente le nombre d'articles publiés par an concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb de 1950 jusqu'à novembre 2008. La figure I.8 montre que les alcalins (Na, K, Li, etc.) à base de bismuth ou de niobium ont été largement étudié en représentant plus de 80% des publications concernant les « lead-free » piézoélectriques les vingt dernières années.

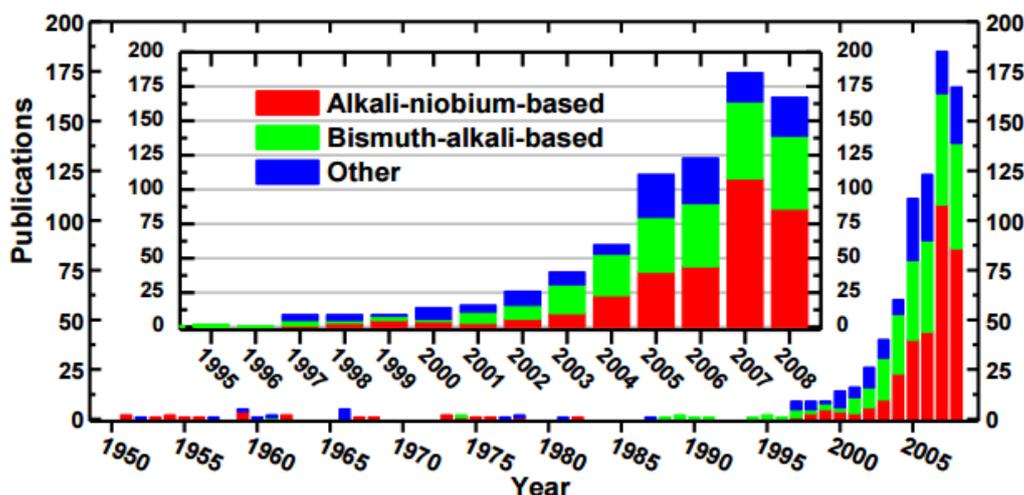


Figure I. 8 : Nombre d'articles publiés par an concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb de 1950 jusqu'à Novembre 2008 [24].

La figure I.9 (a et b) compare les performances électriques (diélectrique et piézoélectrique) du PZT et des piézoélectriques sans Plomb. Les matériaux à base du BT, du KNN et du BNT présentent des propriétés électriques proches de celles du PZT.

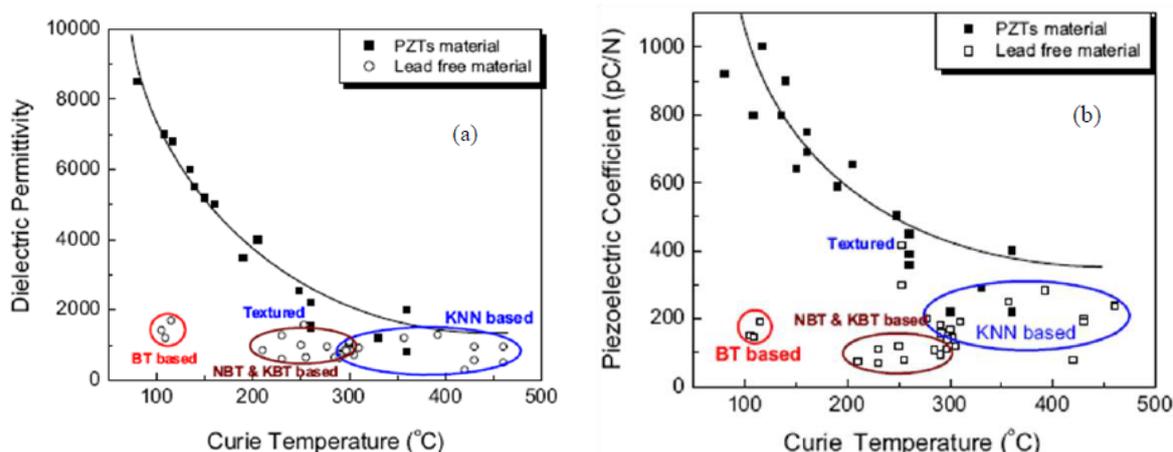
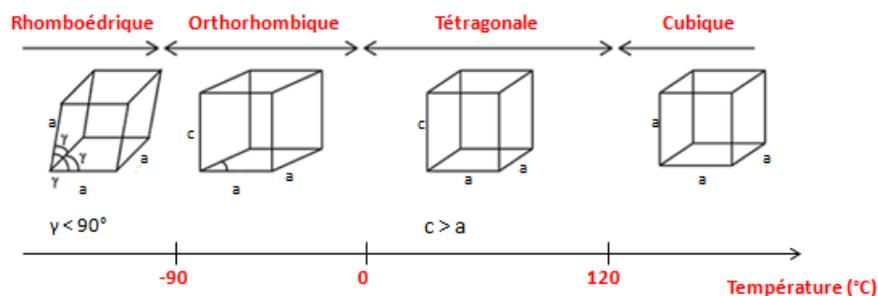


Figure I. 9: Comparaison (a) de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  et (b) du coefficient piézoélectriques  $d_{33}$  entre le PZT et les piézoélectriques sans Plomb en fonction de la température de Curie des composes [25].

## II.2.1. Le BaTiO3 et ses dérivés

Le premier oxyde ferroélectrique à structure pérovskite découvert est le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  (BT) [8] [26]. Ce matériau (sous forme de céramique) présente de bonnes propriétés piézoélectriques ( $k_{33}=0,50$  ;  $d_{33}=190$  pm/V), et c'est pour ces raisons qu'il a été utilisé pour des applications piézoélectriques tels que les sonars.

Les applications piézoélectriques de BT sont limitées à cause de sa faible température de Curie ( $T_c = 120$ ) et de l'existence de 3 transitions de phases (une transition se situe près de la température ambiante) comme le montre la figure I.10.



*Figure I. 10: Transitions de phases dans le titanate de baryum.*

## II.2.2. Les matériaux à base de Potassium (KNN et ses dérivés)

Les Niobates alcalins ont attiré beaucoup l'attention récemment. Ces matériaux sans plomb, étudiés dans les années 1950, sont des pérovskites de forme générale  $\text{ANbO}_3$  (A = métal alcalin : K, Na, Li) [27].

Un des premiers niobates alcalins étudié était le niobate de potassium ( $\text{KNbO}_3$  ; KN). Il a une structure cristalline orthorhombique à la température ambiante et possède des propriétés piézoélectriques relativement faibles.

Aujourd'hui, le niobate de potassium est largement utilisé en combinaison avec le niobate de sodium ( $\text{NaNbO}_3$  ; NN) dans un système binaire qui donne un des matériaux sans plomb les plus prometteurs : le Niobate de Potassium et de Sodium ( $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  ; KNN) qui est considéré comme un bon candidat grâce notamment à une température de Curie élevée et des bonnes propriétés piézoélectriques.

Le KNN est donc une solution solide formée à partir de Niobate de Sodium et Niobate de Potassium [28]. Le diagramme de phase du système KN-NN est présenté dans la figure I.11.

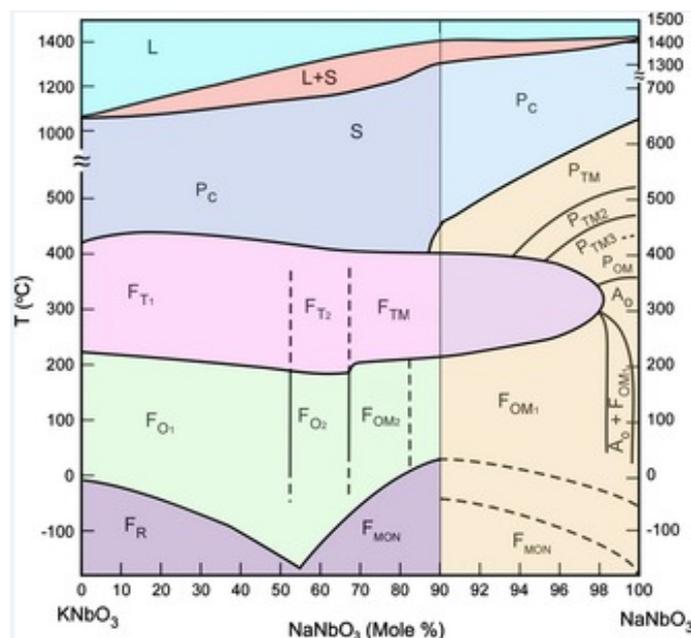


Figure I. 11: Diagramme de phase de la solution solide KN-NN [29].

Il existe trois zones de transformation morphotropique (Morphotropic Phase Boundaries – MPB) observées dans le diagramme de phase, situés à environ 52,5 ; 67,5 et 82,5% en moles de  $\text{NaNbO}_3$  (indiqué par les traits pointillés sur la figure I.11), séparant deux phases orthorhombiques différentes [30]. Rappelons que le terme MPB est utilisé pour se référer à la transition de phase entre la phase tétragonale et la phase rhomboédrique suite à la variation de la composition chimique d'un ferroélectrique [31].

En 1959, les propriétés diélectriques et piézoélectriques de  $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{NaNbO}_3$  ont été rapportées [10]. Ces études ont montré que les propriétés piézoélectriques de  $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{NaNbO}_3$  présentent beaucoup moins de variation en fonction de la composition que celles de PZT. Pour 50% en moles de  $\text{NaNbO}_3$ , ( $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ ), la performance piézoélectrique maximale a été trouvée :  $d_{33} = 80 \text{ pm/V}$ ,  $k_p = 0,36$  [10]. Par conséquent, les efforts de recherche ont été focalisés autour de cette composition ( $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ ).

Pour améliorer la synthèse de ce matériau, plusieurs dopages (ajouts des produits en petites quantités à un matériau donné) à base du Cuivre ont été développés, comme le  $\text{CuO}$  [32] [33], le  $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$  (KCN) [34] [35] et le  $\text{K}_{5,4}\text{Cu}_{1,3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$  (KCT) [36] [37] [38].

Pour augmenter efficacement la performance piézoélectrique du KNN, d'autres matériaux ont été utilisés pour former des solutions solides pérovskites avec ce système et pour créer des limites morphotropiques en améliorant les propriétés piézoélectriques. Alors des systèmes des

solutions solides à base de KNN ont été étudiés: KNN-SrTiO<sub>3</sub>, KNN-BaTiO<sub>3</sub>, KNN-LiTaO<sub>3</sub>, KNN-LiNbO<sub>3</sub>, etc.

Le meilleur coefficient piézoélectrique (atteignant le niveau de celui de PZT) a été obtenu à partir d'un système KNN-Li-Ta-Sb par *Saito*. Mais le problème de ces systèmes vient de la complexité des techniques des traitements appliqués pour obtenir les propriétés désirées.

Les inconvénients principaux au niveau de KNN (et de ses dérivées) sont :

- La complexité du diagramme de phase par rapport au PZT : il possède des nombreuses transitions de phase comme on a précisé dans la figure I.11.
- La difficulté de contrôler l'apparition des phases secondaires créées par des changements de la stœchiométrie.
- Un problème majeur de KNN non-dopé (pur) est qu'il est assez difficile à le synthétiser (sous forme liquide) à l'air en utilisant des techniques classiques à cause de la forte volatilité du Potassium et sa forte réactivité avec l'humidité.

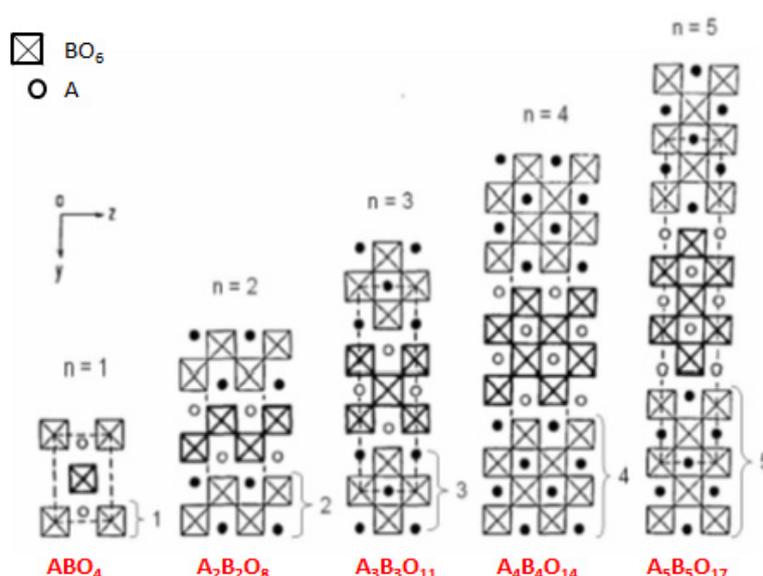
Les propriétés électriques (diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques) de KNN sont rapportées dans le tableau I.3.

Matériau	Forme	Technique de dépôt	Epaisseur	Propriétés						Réf.
				Ferroélectriques			Diélectriques		Piézoélectriques	
				$E_{appl}$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu C/Cm^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$d_{33}$ (pm/V)	
<b>KNN</b>	Couche épaisse	Pulvérisation	1 $\mu m$	600	1,9	36	470	0,01	--	[39]
	Couche mince	PLD	--	500	12.6	~110	--	--	58	[40]
		Sol-Gel	320 nm	250	10	100	--	--	--	[41]
		Sol-Gel	120 nm	350	3,54	150	258	0,05	--	[42]
		Pulvérisation	--	200	12	~50	899	0,04	26	[43]
	Céramique	--	--	50	12,5	12	475	0,07	115	[44]
		--	--	--	15,7	15,9	290	--	90	[45]
		Sol-Gel	--	25	20,6	13	712	0,067	--	[46]
	Monocristal	--	--	50	18	20	228	0,08	148	[47]

Tableau I. 3: Propriétés électriques du KNN.

### II.2.3. Les oxydes à structure pérovskite en feuillet

La structure pérovskite en feuillet est caractérisée par une série bidimensionnelle de structures pérovskite au sein desquelles il y a différents cations. Parmi les familles de pérovskites en feuillets, on peut distinguer une autre famille de composés qui possèdent une formule générale  $A_nB_nO_{3n+2}$  (où  $n = 2, 3, 4, 5$ ). Ces composés ont été étudiés dans les années 70 puis complétés dans les années 2000 par *Yu. A. Titov* [48] [49]. La structure idéale de ces composés est présentée figure I.12. Le système a été considéré orthorhombique, le site A est occupé par des atomes de Calcium et le site B par des atomes de Niobium.



**Figure I. 12 : Structures idéalisées des composés  $A_nB_nO_{3n+2}$  ayant une structure orthorhombique, avec  $A=Ca$  et  $B=Nb$  [49].**

Des nombreux composés à structure en feuillet ont été synthétisés où le site A était occupé par des atomes de Calcium, de Sodium, de Lanthane, de Strontium, et le site B par des atomes de Titane, de Niobium, d'Aluminium [50].

Cette structure présente dans certains cas des propriétés piézoélectriques comme par exemple pour le  $La_2Ti_2O_7$  [51]. De plus, ce composé possède une température de Curie très élevée (plus que  $1500^\circ C$ ), ce qui est un avantage pour des les applications dans des milieux extrêmes à hautes températures.

### II.2.4. Matériaux à structure Aurivillius

Une structure Aurivilluis est caractérisée par sa composition de  $m$  couches pérovskites ( $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$ ) d'épaisseurs variables séparées périodiquement par des couches de  $(Bi_2O_2)^{2+}$ .

Cette famille de composés peut être décrite alors par la formule:  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ , où A est un cation de valence 1, 2 ou 3 ( $\text{A} = \text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ) tandis que B est un cation de valence 4, 5 ou 6 ( $\text{B} = \text{Ti}^{4+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$ ). Les composés les plus connus sont le  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , le  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et le  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (figure I.13).

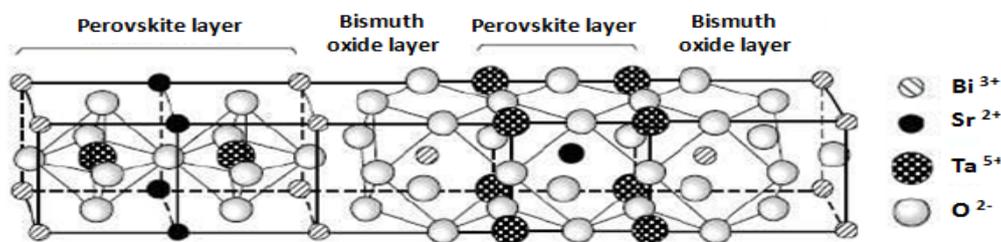


Figure I. 13: Représentation à température ambiante des structures de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) [52].

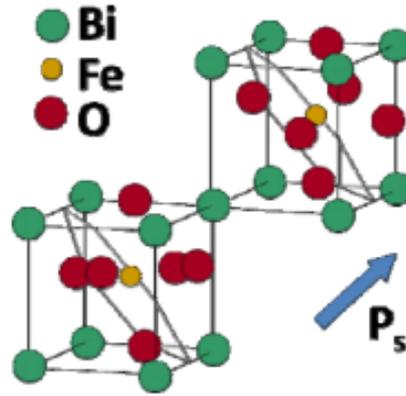
Cette famille de composés présente une faible constante diélectrique, une forte température de Curie ( $600 \sim 900^\circ\text{C}$ ), une grande anisotropie dans le couplage électromécanique. Un de ces composés le  $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$  avec une température de Curie de  $914^\circ\text{C}$  et un coefficient piézoélectrique de l'ordre de  $25 \text{ pm/V}$  [29].

### II.2.5. La ferrite de bismuth

Un autre système intéressant actuellement à l'étude est la ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$  ; BFO). Le BFO est un candidat sans plomb unique. La ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$  ; BFO) est un des rares matériaux affichant un couplage magnéto-électrique intrinsèque. Cette propriété remarquable est actuellement au cœur de nombreuses études dans le contexte des composites multiferroïques.

La structure est rhomboédrique à température ambiante et présente une polarisation spontanée (le Bi occupe le site A) et une aimantation (le Fe occupe le site B) [53]. En couches minces, le BFO possède une structure cristalline monoclinique [54]. Figure I.14 présente un schéma de la structure, faite par *Chu et al.* qui illustre la direction de polarisation spontanée, ainsi que les plans de l'ordre antiferromagnétique [55].

En raison de la coexistence de la ferroélectricité et de l'anti-ferromagnétisme dans cette structure, un champ magnétique peut être utilisé pour modifier l'orientation des domaines ferroélectriques, ou vice versa, un champ électrique peut être utilisé pour modifier l'orientation ferromagnétique [55].



**Figure I. 14:** Schéma de la structure cristalline de BFO, montrant la direction de la polarisation spontanée ( $P_s$ ), ainsi que l'ordre anti-ferromagnétique (plan gris) [55].

Dans les études des couches, *Wang et al.* a constaté que le BFO a des propriétés prometteuses, avec une polarisation rémanente  $P_r = 50-60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un coefficient piézoélectrique  $d_{33} = 70 \text{ pm}/\text{V}$  [54]. *Fujino et al.* a essayé d'améliorer ces propriétés par le dopage avec le samarium (Sm) et a trouvé une MPB entre la structure ferroélectrique rhomboédrique et la structure anti-ferromagnétique pseudo-orthorhombique à 14% en mole de Sm [56]. Cette composition a diminué le champ coercitif et augmenté la constante piézoélectrique (110 pm/V) [56]. Les développements appliqués au BFO ont également étendu à des cristaux simples, où une très grande polarisation spontanée de  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  dans la direction [001] a été signalée pour des monocristaux purs [57].

Bien que les travaux récents avec le BFO ont montré un grand potentiel pour son utilisation, il y a encore beaucoup de questions sans réponse au sujet de son comportement (le diagramme de phase et les processus de basculement des domaines) [53].

## II.2.6. Le BNT : un candidat prometteur

### a- Introduction

En 1956, une équipe soviétique a remplacé les ions  $\text{Pb}^{2+}$  avec des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  dans la structure pérovskite de PZT, pour former le  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) [58]. En 1961, *Smolenskii et al.* ont rapporté que ces céramiques (BNT) possèdent des propriétés ferroélectriques [11] [59].

Entre 1962 et 1970, il y a eu très peu d'activité dans le domaine de BNT, seulement cinq articles sur ces matériaux sous forme de céramique [60]. Les nouvelles directives portant sur

la toxicité du plomb ont néanmoins provoqué un regain d'intérêt dans le domaine de BNT comme un matériau ferroélectrique sans plomb.

Le BNT a une structure pérovskite complexe, où les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  occupent le site A, tandis que l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  occupe le site B de la cellule pérovskite ayant la formule générale  $\text{ABO}_3$  (Figure I.15). A température ambiante, le BNT possède une structure cristalline rhomboédrique [61] [62] [63], et transite en phase tétragonale à  $320^\circ\text{C}$  (la température de Curie de BNT) [64]. Le BNT est considéré comme un relaxeurs [65], la variation de la constante diélectrique en fonction de la température est donc fortement dépendante de la fréquence.

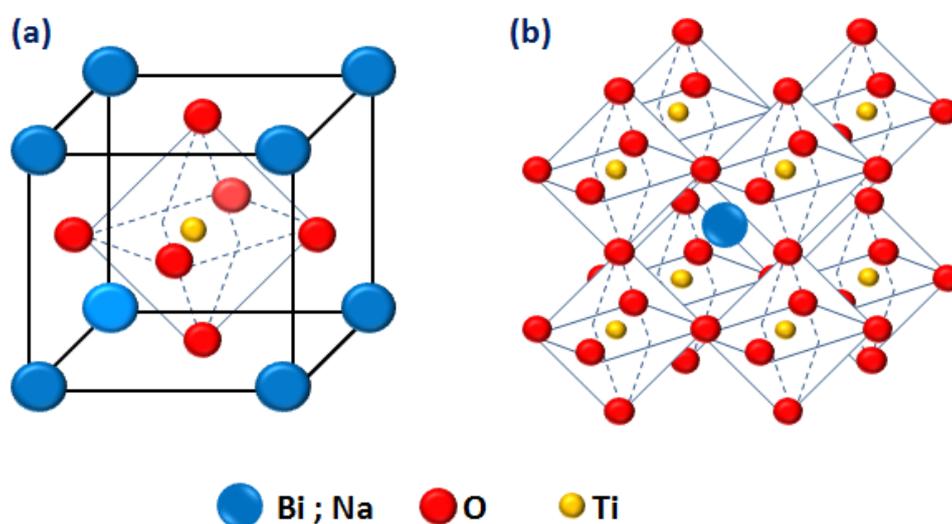


Figure I. 15: (a) Structure pérovskite de BNT ; (b) réseau tridimensionnel formé par les octaèdres  $\text{BO}_6$ .

#### b- Etat de l'art de BNT

La maille a été décrite pour la première fois comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique  $R3m$  [66], mais une étude menée par diffraction des neutrons sur un monocristal a montré que le groupe d'espace est  $R3c$  [67]. Une étude plus récente réalisée par **Jones et Thomas** en 2002 a confirmé ce dernier résultat et a également permis de déterminer les paramètres de la maille multiple hexagonale [63].

En considérant que la structure était pérovskite cubique, le facteur de Goldschmidt déterminé d'après les valeurs des rayons ioniques données par **Shannon et Prewitt** vaut 0,99 [68]. Ce facteur est légèrement inférieur à 1, la maille du BNT subit donc une légère distorsion par rapport à la maille pérovskite idéale. Deux différences par rapport à cette structure ont été observées expérimentalement :

- Des rotations des octaèdres d'oxygènes qui correspondent au système de tilts a-a-a- dans la Notation de Glazer [69]. Les rotations faites autour des 3 axes de la structure pérovskite cubique sont équivalentes et correspondent donc à une rotation selon l'axe  $[111]_p$  de la structure prototype (grande diagonale du cube) (figure I.16a). Par conséquence, la maille de BNT est doublée suivant l'axe  $[111]_p$  qui est équivalent à l'axe c de la maille hexagonale (figure I.16b).

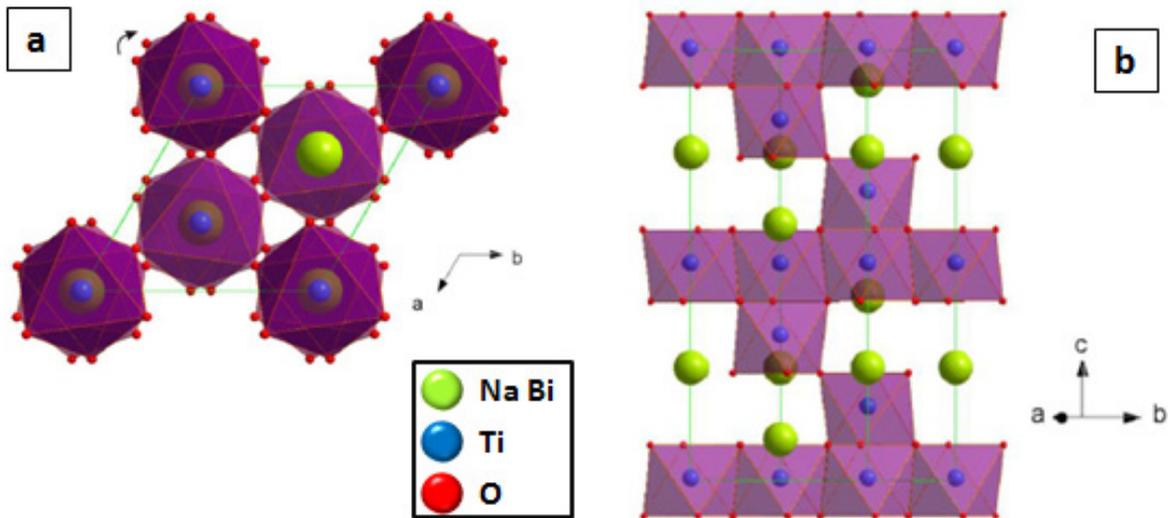


Figure I. 16: Représentations de la structure de BNT ; (a) vue suivant  $[001]_H$  : axe d'ordre 3 ; (b) vue suivant  $[210]_H$  : perpendiculairement à l'axe 3 [70].

- Les cations A ( $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ ) et les cations B ( $\text{Ti}^{4+}$ ) ne sont pas situés au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques, respectivement ; ils sont déplacés selon l'axe  $[111]_p$  (figure I.17). Ce déplacement offre au BNT un caractère polaire et les propriétés qui en découlent.

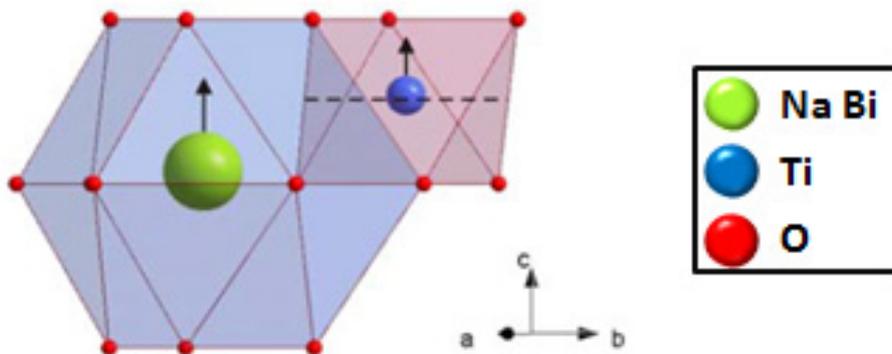


Figure I. 17 : représentation des cavités oxygénées des cations A (cuboctaèdre bleu) et B (octaèdre violet) [70].

On a donc une super-maille inscrite dans un sous-réseau pérovskite comme représenté dans la figure I.18.

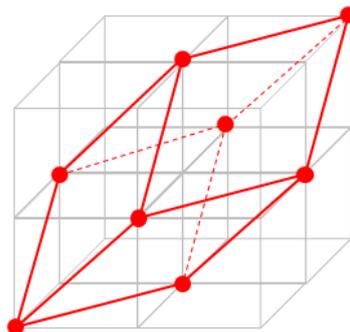


Figure I. 18: Représentation de la maille rhomboédrique (rouge) dans 8 mailles pseudo-cubiques (grises).

La maille rhomboédrique est souvent décrite comme une maille hexagonale (figure I.19) pour faciliter les calculs et la représentation.

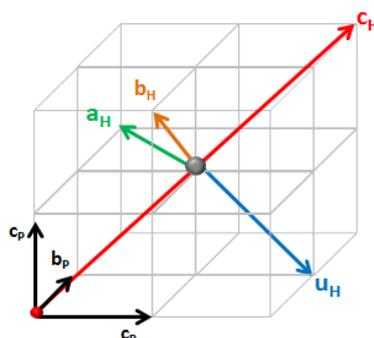


Figure I. 19: Schéma représentative des axes de la maille hexagonale de BNT.

Les paramètres des mailles et les relations de passage d'une à l'autre ont été décrites par *V. Dorcet* [70] en utilisant les paramètres de la maille (tableau I.4) donnés par *Jones et al.* [63].

Structure cristalline	Paramètres de maille
Hexagonal	$a_H=5,4887 \text{ \AA}$ ; $c_H=13,5048 \text{ \AA}$
Pseudo-cubique	$a_p=3,887 \text{ \AA}$ ; $\alpha_p=89,829^\circ$

Tableau I. 4 : Paramètres de maille du BNT en fonction de la structure cristalline considérée.

### c- Evolution de la structure cristalline

A température ambiante le BNT est un relaxeur [71] ferroélectrique rhomboédrique [72]. Il a au moins deux transitions de phase structurale entre la température ambiante et la température de frittage [63] [67] [73] [74] [75]. Il existe donc trois variétés polymorphiques (plusieurs formes) de BNT: une rhomboédrique, une tétragonale et une cubique. Cependant, à ce jour, un consensus concernant le nombre précis de transitions de phase n'a pas encore été établi [76]. La figure I.20 présente ces transitions de phase et les paramètres des mailles correspondantes.



**Figure I. 20 : Représentation de différentes transitions de phases de BNT avec les paramètres de maille correspondants.**

Une étude réalisée par *Jones et al.* [63] à l'aide de la diffraction des neutrons sur poudre a montré que la phase est purement rhomboédrique jusqu'à 255 ° C. Une région de phase mixte rhomboédrique / tétragonale a été trouvée entre 300 ° C et 320 ° C. La gamme de température de la région de phase mixte est indéterminée en raison des données incomplètes. De 400 ° C à 500 ° C, une phase tétragonale pure a été identifiée. Enfin, une seconde région mixte tétragonale / cubique a été observée entre 500 ° C et 540 ° C. Au-delà de cette température de 540 ° C la structure devient cubique.

### d- Influence de la composition

Les propriétés des matériaux piézoélectriques sont affectées par leurs compositions ; en général, elles sont améliorées pour des compositions situées au voisinage de la zone de transformation morphotropique (MPB) [29]. Par exemple, pour le système PZT ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ), le MPB se trouve à  $x = 0,48$ . Pour  $x < 0,48$  le PZT possède une symétrie rhomboédrique R3c, alors que pour  $x > 0,48$  la symétrie est quadratique P4mm.

Le petit écart dans la composition au niveau du site A ( $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ ) a d'influencer sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés piézoélectriques du matériau. Un excès au niveau du site A (Na et Bi) améliore les constantes piézoélectriques ( $d_{33}$  et  $k_p$ ) et diminue la permittivité et les pertes diélectriques [77]. La déficience en Na ou l'excès en Bi dans la

composition de départ améliore le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , mais diminue la température de dépolarisation et la taille des grains de céramique [78] [79] [80].

Mais dans le cas de BNT qui ne se découle pas d'une solution solide une composition unique existe:  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  et par suite on ne peut pas s'écarter beaucoup de cette composition. On est donc limiter au niveau d'amélioration des performances électriques à l'aide d'une étude de la composition. Alors des diverses solutions solides avec d'autres matériaux ferroélectriques -  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BKT) et  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN) – ont été développées pour résoudre ce problème.

*e- Les solutions solides de BNT*

Une des solutions solides les plus connus de BNT est le  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  (BNT-BT). Le diagramme de phases de ce système est représenté dans la figure I.21.

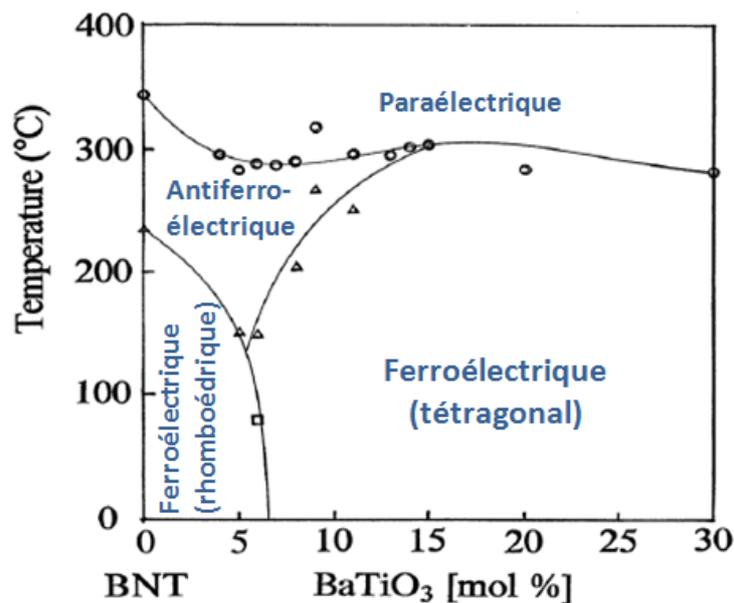
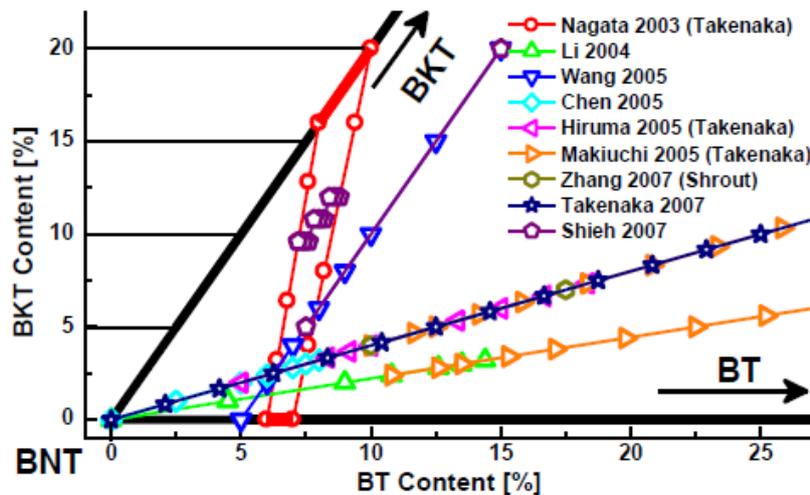


Figure I. 21: Diagramme de phase de la solution solide BNT-BT [88].

Ce diagramme révèle la présence d'un MPB entre la phase rhomboédrique et la phase tétragonale ferroélectriques pour une valeur de  $x$  comprise entre 0,06 à 0,08 [81]. L'existence d'un MPB pour cette composition semble évidente en se basant sur les propriétés piézoélectriques qui sont améliorées, alors que la structure exacte de cette composition est encore en discussion [82] [83] [84]. Un autre MPB entre la phase monoclinique et la phase rhomboédrique a été récemment trouvé pour  $x = 0,03 - 0,04$  [85].

Concernant le  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BKT}$  étudié en 1962 par *Buhrer et al.* [86]. Ces études ont montré qu'un minimum de la température de la dépolérisation est obtenu à 20% mol BKT. En 1999 *Sasaki et al.* [87] ont conclu que  $x=0,2$  est la limite de la phase morphotropique entre le BNT et le BKT. Les constantes diélectriques et piézoélectriques sont les plus élevés pour  $x=0,21$  (avec  $\epsilon_r=1030$  et  $d_{31}=46,9$  pm/V) [87].

Le BNT-BKT-BT est un des systèmes les plus étudiés récemment (figure I.22). Ces systèmes sont formés à partir des solutions solides composées du BNT, du BKT et du BT.



*Figure I. 22: Diagramme de phase de la solution solide composée du BNT, BT et BKT [24].*

Les tableaux suivants présentent les propriétés électriques (diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques) des couches minces de BNT (tableau I.5), de BNT sous forme de céramique (tableau I.6), des matériaux découlant des solutions solides à base de BNT (tableau I.7).

Matériau	Forme	Technique de dépôt	Epaisseur	Propriétés						Réf.
				Ferroélectriques			Diélectriques		Piézoélectriques	
				$E_{appl}$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu C/Cm^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$d_{33}$ (pm/V)	
<b>BNT</b>	<b>Couche mince</b>	Sol – Gel	300 nm	200	20,9	112	171	0,024	--	[89]
			520 nm	1100	8,3	190	227	0,02	25	[90] [91]
		Pulvérisation	170 nm	147	11,9	37,9	450	0,05	--	[92]
			750 nm	1500	12	125	520	0,032	80	[93]
		CSD	300 nm	100	0,45	15	375	0,087	--	[94]
			400 nm	550	15	160	--	--	--	[95]
		PLD	370 nm	540	15,9	126	--	--	--	[96]
			450 nm	250	14	85	410	0,07	--	[97]
		MOD	450 nm	550	10	190	464	0,04	--	[98]

Tableau I. 5 : Propriétés électriques de couches minces de BNT.

Matériau	Forme	Propriétés						Réf.
		Ferroélectriques			Diélectriques		Piézoélectriques	
		$E_{\text{appl}}$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{Cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$d_{33}$ (pm/V)	
<b>BNT</b>	<b>Céramique</b>	80	29	61	470	0,072	62	[99]
		100	40	75	~330	~0,014	72	[100]
		--	--	--	310	0,013	62	[101]
		--	--	--	324	0,02	74	[102]
		100	35,3	41,3	--	--	--	[103]
		60	30	40	--	--	125	[104]
		--	--	--	245	0,011	58	[105]

Tableau I. 6: Propriétés électriques des céramiques de BNT.

Matériau	Forme	Technique de dépôt	Epaisseur	Propriétés						Réf.
				Ferroélectriques			Diélectriques		Piézoélectriques	
				$E_{\text{appl}}$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{Cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$d_{33}$ (pm/V)	
<b>BKT</b>	Céramique	--	--	--	22,2	52,5	517	0,071	69,8	[106]
<b>BNT- BKT</b>	Couche mince	MOD	285 nm	140	2,35	38	300	0,045	--	[94]
		Sol-Gel	600 nm	1000	13,8	100	360	0,059	--	[90]
	Céramique	--	--	100	28	33	1250	0,03	178	[107]
<b>BNT-BT</b>	Céramique	--	--	50	4	20	1150	0,095	--	[108]
	Couche mince	Sol-Gel	385 nm		2,5	90	210	--	--	[109]
		MOD	356 nm	400	21,5	164,5	654	0,1	50	[110]
		PLD	600 nm	400	22	120	830	0,13	--	[111]

Tableau I. 7: Propriétés électriques des solutions solides de BNT.

*f- Pourquoi les couches minces de BNT ?*

Depuis les années 2000 les travaux de recherche ont été orientés vers les matériaux écologiques (non-toxiques), et c'est la raison pour laquelle des nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb sont en cours d'élaboration pour trouver le matériau capable à remplacer les composés titano-zirconate de plomb (PZT) en microélectronique.

Les études sont dirigées vers deux matériaux : le KNN et le BNT. Ces deux candidats possèdent une structure pérovskite qui ressemble à celle du PZT et des bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

Outre la faible toxicité, pour pouvoir être considéré comme une alternative viable industriellement, le remplaçant du PZT doit répondre à certaines exigences supplémentaires comme le faible coût de production et la disponibilité des matières premières.

La figure 23 montre la toxicité des éléments classés en trois catégories distinctes en fonction du degré de toxicité, lorsqu'ils sont préparés sous forme d'un composé sous la forme d'un carbonate ou d'un oxyde. Donc concernant le BNT qui est constitué d'atomes de Bismuth, de Sodium et de Titane, le Bi et le Na sont considérés non-toxiques, alors que le Ti est légèrement toxique.

Le coût final est en fonction de la quantité totale de substances disponibles, de la facilité d'accès à la substance et la simplicité du procédé de purification. En se référant à la figure I.23, les trois éléments qui constituent le BNT sont disponibles et à prix raisonnable.

La littérature traitant les couches minces de BNT (et les solutions solides à base de BNT) est relativement limitée en raison de l'activité récente de ce domaine de recherche (10 ans). Pour autant, les performances relevées sous forme de céramiques lui confère un potentiel suffisant pour rivaliser avec le PZT. C'est pourquoi la synthèse de couches minces de BNT nous apparaît comme un chemin intéressant à entreprendre.

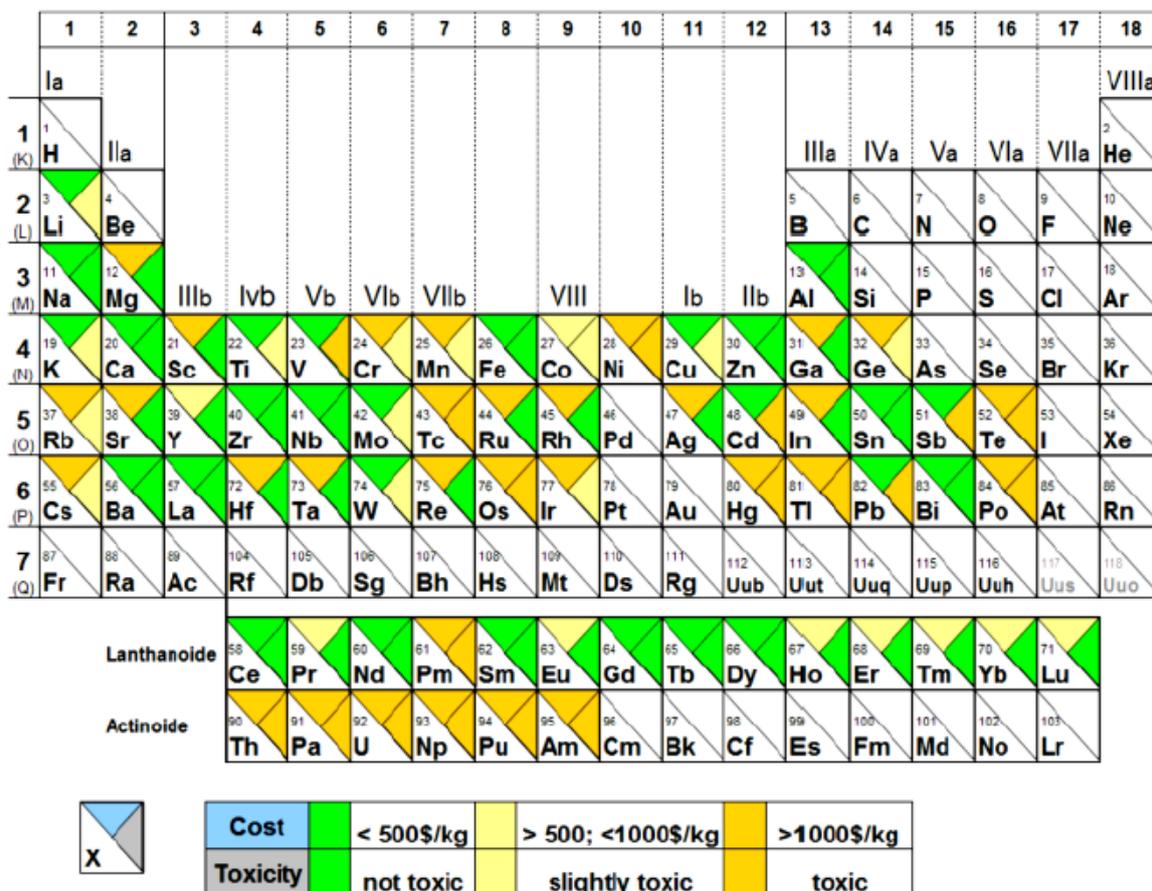


Figure I. 23 : Diagramme montrant le coût relatif et la toxicité des éléments d'intérêt [112].

### **III. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les matériaux piézoélectriques d'une manière générale ainsi que l'état de l'art des différents matériaux sans plomb étudiés. Cette étude bibliographique nous a permis de définir l'objectif de cette thèse : « Le BNT : synthèse et caractérisation d'un film piézoélectrique écologique ».

Les matériaux piézoélectriques jouent aujourd'hui un rôle important dans une large gamme d'application microélectroniques. Les composés à base de titano-zirconate de plomb (PZT) possèdent des performances piézoélectriques ( $d_{33} \sim 230$  pm/V) parmi les plus élevées enregistrées à ce jour. Il est donc logique de retrouver ces composés dans la plupart des systèmes électroniques existants.

Cependant, dans les années 2000, de nouvelles normes Européenne imposent de restreindre l'emploi, au sein des futurs systèmes électriques et électroniques, de certaines substances (dont le Plomb) considérées comme dangereuses pour l'homme et l'environnement.

Par conséquent, les matériaux piézoélectriques sans plomb (lead-free) sont devenus un nouvel axe de recherche à l'échelle internationale, son objectif : remplacer le PZT. Parmi les matériaux piézoélectriques sans plomb, nous avons identifié deux familles majeures : les matériaux à base de Bismuth et ceux à base de Potassium.

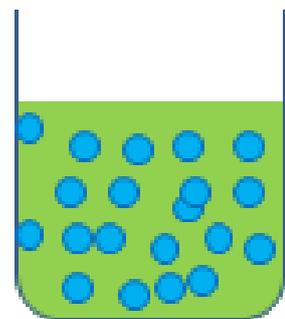
Le titanate de sodium et de bismuth (BNT) présente sous forme de céramique des performances ferroélectriques ( $P_r=38$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et piézoélectriques ( $d_{33} \sim 80$  pm/V) proches du PZT. Sa structure pérovskite similaire à celle du PZT, ses constituants « écologiques » et peu coûteux font du BNT un bon candidat pour le remplacement du PZT en microélectronique et dans la suite pour des applications à l'échelle industrielle.

Les chapitres suivants sont consacrés à la synthèse, la préparation, la caractérisation et l'étude des propriétés électriques de couches minces de BNT déposées par voie Sol-Gel.



# Chapitre II

Méthodes de dépôts en couches minces – Procédé Sol-Gel





## **I. Introduction**

La première partie de ce chapitre présente une description succincte des différentes méthodes et techniques couramment utilisées pour la synthèse de couche mince.

L'équipe française qui m'a accueillie dispose d'une longue expertise dans le dépôt de films par pulvérisation cathodique, elle a récemment obtenu d'excellents résultats sur des films de BNT. Le souhait de l'équipe était de mettre en place une méthode de dépôt plus simple et mettre à profit le savoir faire du laboratoire de Beyrouth dans la préparation de solution chimique adaptée à l'électro spray. C'est donc tout naturellement que notre choix s'est porté sur le dépôt de films de BNT par sol gel.

La technique Sol-Gel présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et nécessite peu d'équipements spécifiques comparée aux autres méthodes de synthèse. La difficulté majeure réside dans l'élaboration d'une solution stable. La deuxième partie de ce chapitre est donc consacrée à la description des produits utilisés ainsi que la fabrication de la solution de BNT. Pour chaque étape de la fabrication, un suivi de l'état chimique de la solution est proposé.

## **II. Méthodes de synthèse et de dépôts des couches minces**

### **II.1. Introduction**

L'ensemble des techniques utilisées dans la préparation des couches minces peut être divisé en deux catégories : les dépôts physiques et les dépôts chimiques.

Les méthodes de dépôts physiques les plus utilisées pour la croissance des oxydes sont :

- La pulvérisation cathodique RF (Sputtering)
- L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition – PLD)

Les méthodes les plus courantes de dépôts chimiques sont celles des dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition – CVD) et des dépôts chimiques en phase liquide (Chemical Solution Deposition – CSD). Parmi les techniques chimiques les plus utilisées on peut citer :

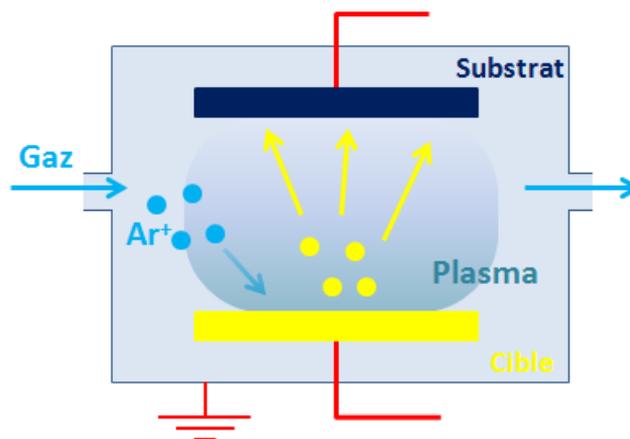
- La méthode de décomposition métallo-organique (Metallo-Organic Decomposition – MOD)
- La technique d'Electro-spray (Electrostatic Spray Deposition – ESD)
- Le procédé Sol – Gel

Nous allons décrire sommairement chacune de ces méthodes dans les paragraphes suivants en présentant leurs avantages et leurs inconvénients d'une manière plus précise.

## **II.2. Les méthodes physiques**

### **II.2.1 La pulvérisation cathodique RF**

D'une manière générale, une pulvérisation est le résultat des collisions qui ont lieu entre les particules incidentes (ou bien injectées) et les atomes qui se trouvent sur la surface de la cible (matériau à déposer) [113]. Le principe de la pulvérisation cathodique est représenté sur la figure II.1.



*Figure II. 1:Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.*

Un champ électrique appliqué entre l'anode (le substrat) et la cathode (la cible) provoque une décharge qui va ioniser les atomes d'argon injectés dans la chambre. Les ions contenus dans ce plasma d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) sont alors accélérés vers la cible. Par transfert de la quantité de mouvement contenu dans chaque ion  $\text{Ar}^+$ , les atomes constituant la cible se retrouvent arrachés et expulsés vers le substrat.

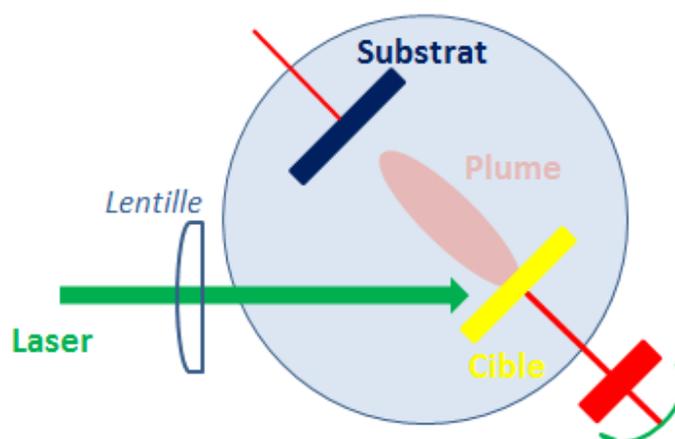
Cette technique largement répandue dans l'industrie microélectronique assure en général une bonne homogénéité, une bonne reproductibilité et une haute densité des films préparés [114].

Les principaux inconvénients se situent au niveau du contrôle de la stœchiométrie et de la faible vitesse de dépôt dans le cas des matériaux isolants [115].

La pulvérisation cathodique a été considérablement utilisée au sein de l'équipe MIMM pour la fabrication des couches minces ferroélectriques telles que le titanate de bismuth et de sodium (BNT) [116], le titanate de baryum et strontium (BST) [117] [118], les matériaux à base du plomb [119] [120] [121] [122], etc..

## II.2.2 L'ablation laser

La technique de dépôts par ablation laser (PLD) est une autre technique largement utilisée aujourd'hui pour déposer des matériaux oxydes [123]. Le principe général de dépôt par PLD est de concentrer un faisceau laser pulsé de forte énergie dans une chambre à vide et de le focaliser sur une cible constituant le matériau à déposer (figure II.2).



*Figure II. 2: Schéma du principe du PLD.*

Le matériau va alors subir une montée en température extrêmement rapide et extrêmement locale (dépendante de la surface du spot laser et de la conductivité thermique du matériau cible). Les contraintes induites par les différences de dilatation entre le matériau illuminé par le laser et son voisinage immédiat (encore froid) conduisent à une expulsion de la matière en direction du substrat. On observe alors une « plume » très directive comme le montre la figure II.2.

De la forte directivité de cette plume découle à la fois le principal avantage de la méthode par l'ablation laser mais également son principal inconvénient :

- Avantage : Le transfert de la composition des éléments entre la cible et le substrat possède un rendement proche de 100%.
- Inconvénient : L'épaisseur du film déposé est très inhomogène ce qui conduit à une forte limitation de la surface des échantillons.

Des films minces de BNT ont été déposés par PLD. On peut citer les travaux de *Duclère et al.* et de *Bousquet et al.* qui ont rapporté la croissance des films épitaxés de BNT en utilisant des lasers pulsés avec une longueur d'onde  $\lambda=248$  nm. Des substrats de Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) ont été utilisés avec une couche épitaxiale de Platine Pt(110) pour déposer les films de BNT [96] [97]. D'autres travaux ont été réalisés sur les films minces de BNT déposés par PLD pour étudier l'effet du dopage par de Manganèse (Mn) sur les propriétés structurales et électriques [124].

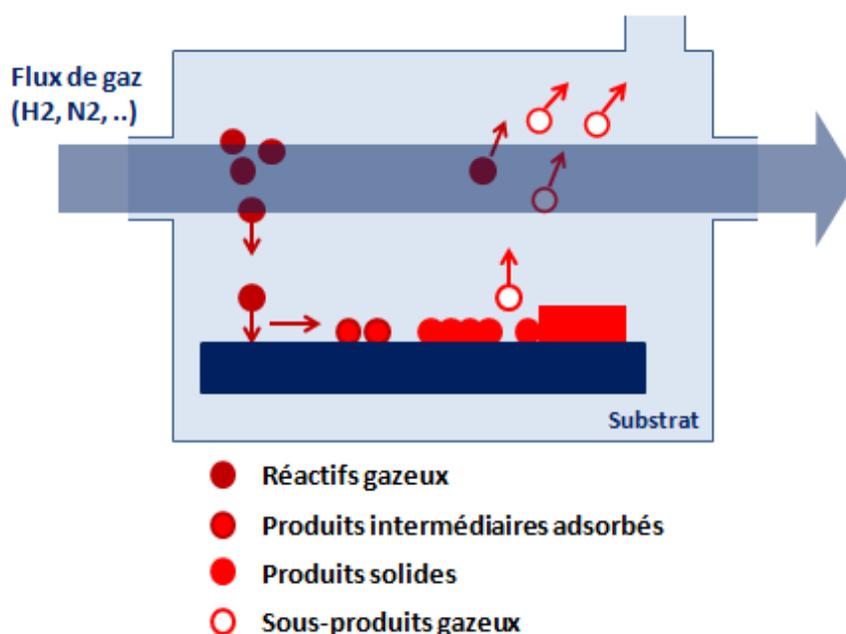
## **II.3. Les méthodes chimiques**

### **II.3.1 Les dépôts chimiques en phase vapeur**

Dans le cas des dépôts chimiques en phase vapeur les précurseurs à déposer sont sous forme gazeux. Le dépôt est dû à des réactions chimiques des précurseurs qui ont lieu sur la surface du substrat. Ceci est accompagné par la production de sous-produits chimiques issus de la réaction et qui doivent être éliminés de la chambre ainsi que des précurseurs gazeux (volatils) non réagis. La figure II.3 montre un schéma simplifié de la technique de dépôt par CVD.

Il existe différents procédés des dépôts chimiques en phase vapeur, la technique des dépôts chimiques en phase vapeur organométallique (Metalorganic Chemical Vapour Deposition – MOCVD) est un de ces procédés le plus utilisé pour produire des films minces. La technique de MOCVD offre un contrôle de la stoechiométrie en raison de la possibilité de contrôler (avec précision) les débits des précurseurs gazeux et ainsi la quantité de précurseur réagissant. Cela fait de la MOCVD une méthode bien appropriée pour la préparation des films d'oxydes ferroélectriques [125] [126] [127].

Cette technique présente également un certain nombre d'inconvénients. Un de ces inconvénients est les sous-produits qui peuvent être dans certain cas dangereux ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$ ...) [128].



*Figure II. 3: Représentation schématique simplifié de la technique CVD.*

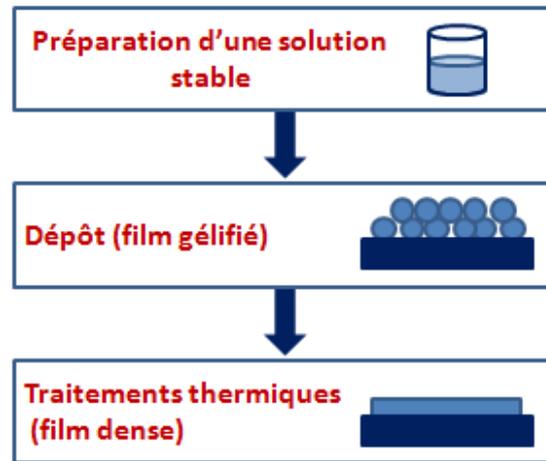
### II.3.2 Les dépôts chimiques en solution

Le principe général des techniques de dépôts chimiques en solution représenté sur la figure II.4 peut être résumé en 3 étapes successives :

- La préparation d'une solution homogène à partir de la dissolution de précurseurs dans un solvant approprié.
- Le dépôt de la solution sur un substrat en utilisant l'un des procédés suivants : le trempage (Dip – Coating), l'enduction par centrifugation (Spin – Coating) ou la projection thermique (Spray – Coating).
- L'application des traitements thermiques pour transformer le film gélifié (amorphe) en un film dense (cristallisé).

L'homogénéité de la solution est un paramètre crucial pour l'obtention de films minces homogènes. D'autres paramètres importants permettant de définir les propriétés de la solution finale, et donc du film, sont : les précurseurs utilisés, la nature et la vitesse des réactions.

La sélection des réactifs de départ (les précurseurs utilisés) est imposée par leur solubilité, leur accessibilité et leur réactivité. Des considérations similaires doivent être faites pour le choix du (des) solvant(s) qui vont être utilisés pour la dissolution des réactifs.



*Figure II. 4: Les étapes de la méthode de dépôt chimiques en solution.*

Le dépôt métallo-organique (MOD) et le procédé Sol – Gel sont des techniques de dépôt appartenant à la famille des CSD. La différence principale entre ces deux méthodes se situe au niveau des mécanismes réactionnels (les réactions qui vont avoir lieu lors de la synthèse). Contrairement au procédé Sol-Gel qui va être détaillé dans les paragraphes suivants, dans le cas de la technique MOD, les précurseurs utilisés ne subissent pas de réactions chimiques au sein de la solution. La technique de dépôt MOD est simple à mettre en oeuvre mais elle possède un certain nombre de limitations. Par exemple, les précurseurs à longues chaînes organiques utilisés dans la fabrication des films peuvent provoquer des fissures qui ont pour origine la grande perte de poids lors des traitements thermiques [129].

La voie chimique est largement utilisée pour la fabrication des matériaux ferroélectriques sous forme de céramique, des films minces, des fibres, etc. On peut citer les travaux réalisés par **B. Guiffard** sur des matériaux à base de PZT préparés par différentes voies chimiques (Sol-Gel, co-précipitation, etc.) [130] [131] [132].

## **II.4. Conclusion**

En général, les méthodes physiques ont montré un succès considérable dans le développement des couches minces d'oxyde. Elles sont considérées reproductibles et offrent l'avantage de la réalisation d'une croissance in situ, donc un contrôle des paramètres extérieurs.

Alors que les limitations principales de ces méthodes se situent au niveau des temps de dépôt importants dans certains cas et la taille de substrat limités (principalement dans le cas de PLD), sans oublier le prix élevé des équipements.

De ce point de vue, les procédés chimiques semblent être plus appropriés grâce notamment aux simples équipements utilisés pour la fabrication des films par rapport à ceux utilisés dans le cas des méthodes physiques. En outre, ces méthodes offrent un simple contrôle de la composition du film en raison du contrôle de la stoechiométrie de la solution. Cependant, ces techniques présentent quelques inconvénients. En effet, ces techniques sont affectées par des paramètres liés à l'environnement (l'humidité, la température ambiante, la pollution, etc..) qui sont difficiles à contrôler.

### III. Le procédé Sol – Gel

#### III.1. Introduction

La silice a été le premier matériau préparé par voie Sol-Gel [133]. Le procédé Sol-Gel a été largement développé dans les années 1960 et étendu pour étudier les films pérovskites au milieu des années 1980. L'évolution de cette technique a permis la fabrication des films, des céramiques, des poudres ou des fibres à partir d'une solution chimique (figure II.5) [129] [134].

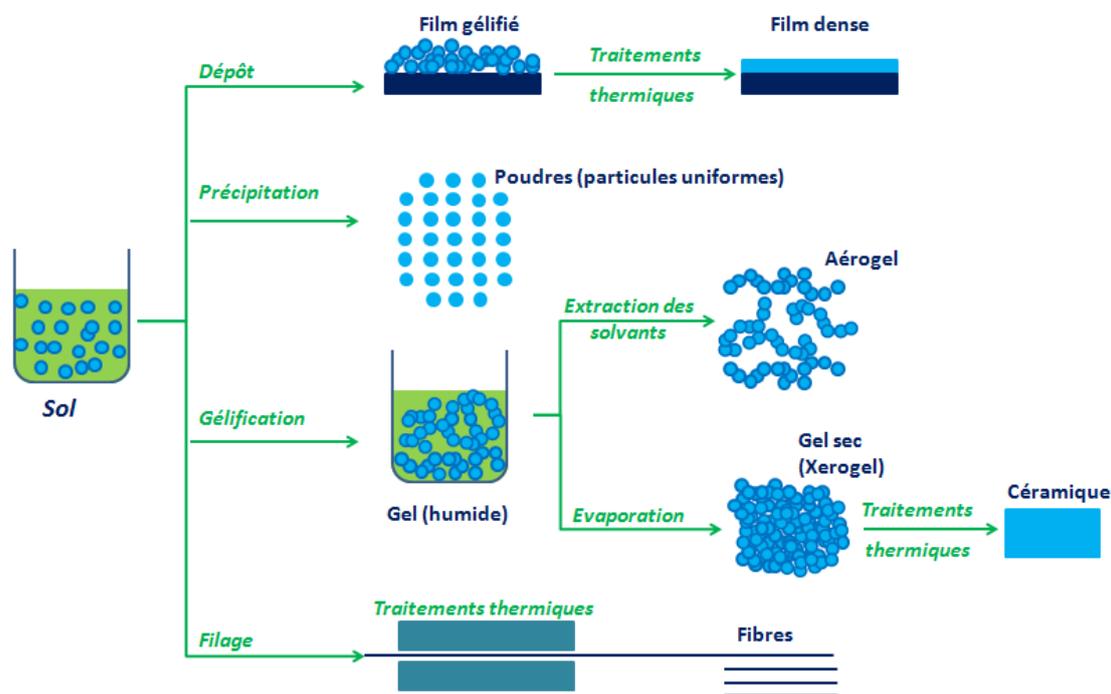


Figure II. 5: Transitions Sol – Gel et différents produits obtenus.

#### III.2. Définition du procédé Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel implique des réactions spécifiques, qui conduisent à la formation du « sol » qui se transforme en « gel », d'où le nom du procédé « Sol – Gel ».

Un sol est défini par une suspension de particules solides dans un milieu liquide continu; on parle d'une suspension colloïdale. Un « sol stable » ne produit pas d'agrégats dans le temps; dans ce cas les interactions qui ont lieu entre les espèces présentes dans le solvant et les molécules de ce solvant sont suffisamment importantes pour empêcher toutes précipitations. Ces interactions peuvent être de type électrostatiques (forces coulombiennes), chimiques

(liaisons hydrogènes – formation des complexes) ou physiques (liaisons de Van Der Waals) [135].

Par définition, le gel (gel liquide) est quant à lui constitué d'un réseau poreux continu 3D entouré et supporté par une phase liquide continue: les molécules de solvant sont emprisonnées dans le réseau solide. Ce gel est souvent qualifié de « gel polymérique » car il est issu de l'enchevêtrement de chaînes de polymère ou de l'agrégation de particules ayant une structure polymère [136].

Il existe deux types de gels : les gels physiques et les gels chimiques. La gélification par voie chimique implique la formation des liaisons covalentes. Les gels physiques peuvent être divisés en deux types de gels : les gels à fortes liaisons physiques entre les chaînes de polymère et les gels réversibles formés à partir d'associations temporaires entre les chaînes (liaisons hydrogène, associations ioniques...) [137].

### III.3. Les différentes voies de la synthèse Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel possède trois voies de synthèse comme l'indique la figure II.6 : la voie alcoxyde, la voie organométallique et la voie polymère ayant chacune leurs propres mécanismes réactionnels.

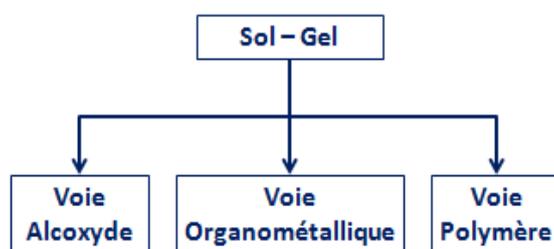


Figure II. 6: Les voies de synthèse du procédé Sol-Gel.

- La voie alcoxyde consiste à utiliser un alcoxyde métallique de formule générale  $M(OR)_n$  où **M** représente un métal de valence **n** et **OR** est un groupement alcoxy (alcoolate – base conjuguée d'un alcool). **R** est un groupement alkyl. L'alcoxyde métallique est dissous dans un solvant approprié, il s'ensuit des réactions conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel de particules [138] [139].
- Pour la synthèse de la solution par voie organométallique, les précurseurs utilisés sont des composés métalliques à chaînes carbonées (il existe au moins une liaison métal –

carbone). Cette voie n'est pas la plus utilisée pour la synthèse de couches minces à cause de prix élevé des précurseurs organométalliques.

- La synthèse par voie polymère consiste à introduire des métaux dans une chaîne polymérique se trouvant dans une solution. Cette voie est couramment utilisée pour fabriquer des oxydes sous forme de poudre [140].

A noter que la voie alcoxyde va être utilisée pour la synthèse du sol de BNT.

### III.4. Les réactions Sol-Gel

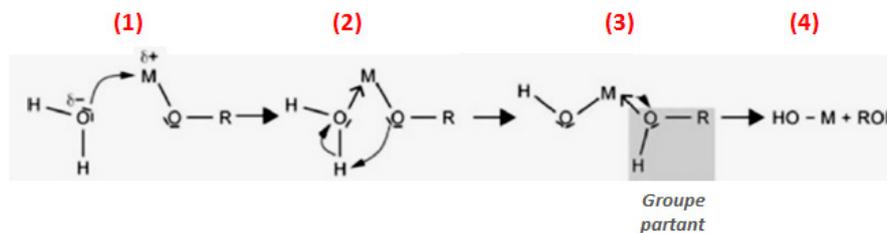
Comme indiqué précédemment le procédé Sol-Gel suppose des réactions chimiques qui vont conduire à la formation du sol/gel. Parmi ces réactions chimiques, on distingue en particulier l'hydrolyse et la condensation que nous allons décrire dans les paragraphes ci-dessous.

#### III.4.1. L'hydrolyse

La première réaction du procédé Sol-Gel est une réaction d'hydrolyse (figure II.7) qui est initiée par l'ajout d'eau.

La réaction d'hydrolyse peut être expliquée de la manière suivante [134] [141]:

- (1) l'eau (agissant comme une base de Lewis) réagit avec la molécule de l'alcoxyde métallique (acide de Lewis)
- (2) réaction de substitution nucléophile (une réaction de transfert de protons)
- (3) libération d'une molécule d'alcool
- (4) l'alcoxyde métallique est donc hydrolysé (M-OH)



**Figure II. 7: Schéma représentatif du mécanisme de la réaction d'hydrolyse [142].**

La réaction est essentiellement influencée par les facteurs suivants :

- La nature du groupe alkyle (-R)
- La nature de l'alcoxyde métallique

- La nature des solvants
- Le rapport molaire eau/alcoxyde

### III.4.2. La condensation

L'étape d'hydrolyse est suivie par des réactions de condensation conduisant à des liaisons M-O-M. Le diagramme de la figure II.8 présente les trois types de réaction de condensation.

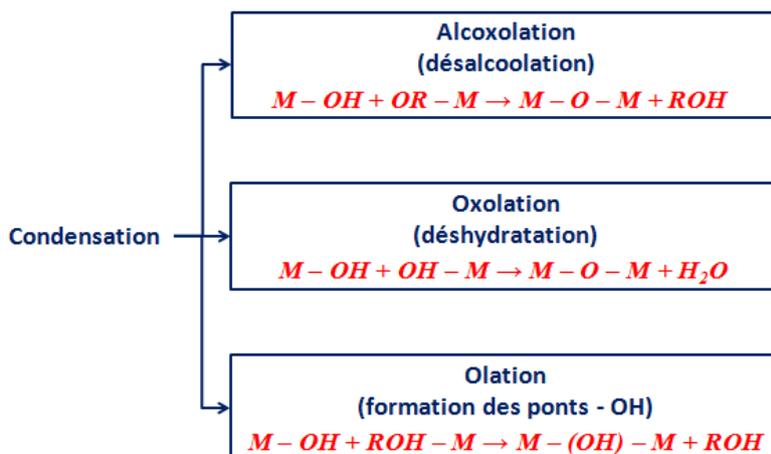


Figure II. 8: Les différents types de réactions de condensation.

- La condensation par alcoxylation : une molécule d'alcoxyde métallique (non hydrolysée) se combine avec une molécule de l'alcoxyde métallique hydrolysée : un pont oxo est formé entre les deux métaux et une molécule d'alcool est libérée (figure II.9).

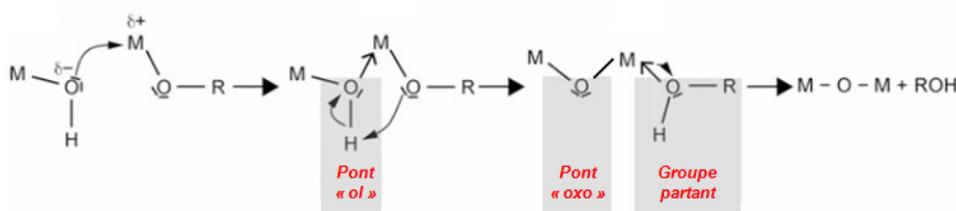


Figure II. 9: Schéma représentatif du mécanisme de condensation par alcoxylation [142].

- La condensation par oxylation : deux alcoxydes métalliques hydrolysés se combinent pour former un pont oxo entre les métaux et dans ce cas une molécule d'eau est libérée (figure II.10).

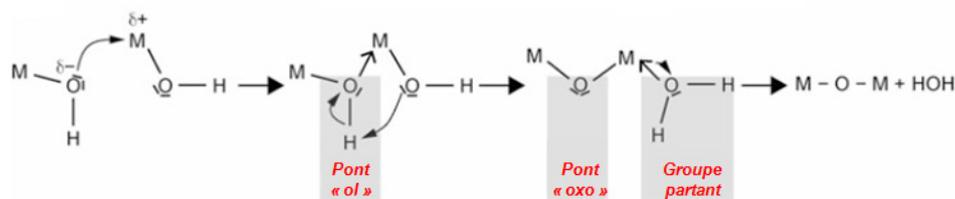


Figure II. 10: Schéma représentatif du mécanisme de condensation par oxolation [142].

- La condensation par olation : cette réaction peut avoir lieu si l'atome métallique possède une coordinence non saturée ( $N-Z > 0$ , où  $N$  représente la coordinence et  $Z$  la valence de l'atome). Dans ce cas un groupe  $-OH$  (pont « ol ») relie les deux atomes métalliques comme le montre la figure II.11. En fonction de la concentration d'eau et du pH du milieu, le groupe libéré peut être une molécule d'alcool ou une molécule d'eau [134] [143].

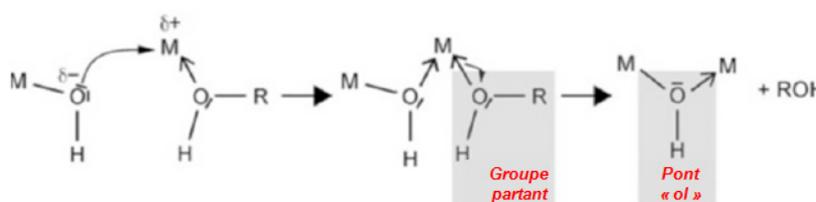


Figure II. 11: Schéma représentatif du mécanisme de condensation par olation [142].

### III.5. Les paramètres mis en jeu

#### III.5.1. La nature de l'alcoxyde métallique

La nature de l'alcoxyde utilisé dans la synthèse est un des paramètres principaux qui peut affecter la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Les valeurs de charge partielle de certains ions (cations) métalliques ont été calculées par *Livage et al.* [134]. Ces valeurs, représentées dans le tableau II.1, montrent que la vitesse d'hydrolyse dépend principalement de sa charge partielle  $\delta(M)$  et de sa capacité à augmenter son nombre de coordination  $N$  ( $N-Z > 0$ , où  $Z$  représente la valence de l'atome).

En plus de la charge partielle et de la capacité à atteindre un nombre de coordination plus élevé, la structure moléculaire d'un alcoxyde métallique, pour le même métal central, peut également conduire à un comportement différent comme le montre la ligne du tableau II.1 consacrée au Ti [144] [145].

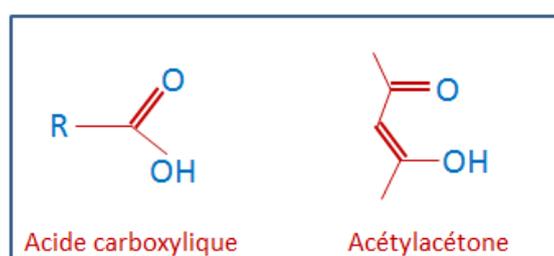
Métal	N	N-Z	Alcoxyde	$\delta$ (M)	Vitesse d'hydrolyse
Si	4	0	Si(OEt) <sub>4</sub>	+ 0,32	Lente
			Si(OPr) <sub>4</sub>	+ 0,32	
Ti	6	2	Ti(OEt) <sub>4</sub>	+ 0,61	Rapide
			Ti(OPr) <sub>4</sub>	+ 0,63	
Zr	7	2	Zr(OEt) <sub>4</sub>	+0,65	Rapide

**Tableau II. 1 :** Les données relatives de l'insaturation de coordination (N-Z) de certains métaux (silicium, titane et zirconium) et la charge partielle  $\delta$  (M) en fonction de l'alcoxyde.

### III.5.2. Le complexant

Les réactions d'hydrolyse et de condensation dans le cas des alcoxydes de métaux de transition (Ti, Zr, etc..) sont différentes de ceux des alcoxydes de silicium. Cette réactivité est plus grande en raison de la charge partielle du métal ainsi que leur coordinence N comme déjà indiqué dans le tableau II.1.

L'ajout de l'eau à un alcoxyde de métaux de transition en vue de provoquer son hydrolyse conduit à la formation d'un précipité blanc. Afin d'obtenir une solution stable (sans précipitation) il est nécessaire d'ajouter un complexant dont le rôle sera de diminuer la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau. Les complexants organiques sont utilisés pour stabiliser les isopropoxydes métalliques comme les acides carboxyliques ou l'acétylacétone (figure II.12).



**Figure II. 12 :** Groupes fonctionnels de l'acide carboxylique et de l'acétylacétone.

### **III.5.3. Les solvants**

Le choix d'un solvant est principalement lié à la nécessité d'identifier un milieu capable de dissoudre les différentes espèces utilisées. La toxicité, la viscosité et la disponibilité sont également des facteurs à prendre en compte.

Malgré sa toxicité, le 2-méthoxyéthanol (2-ME) est le solvant le plus utilisé dans la fabrication des couches minces par voie Sol – Gel [146]. Cette voie exige néanmoins des étapes supplémentaires lors de la synthèse, ce qui rend le procédé plus complexe.

Les alcools simples sont également utilisés mais ils permettent difficilement de dissoudre conjointement plusieurs espèces. Leur utilisation est, de ce fait, souvent liée à la dilution du sol final, plutôt que comme un solvant primaire.

L'eau peut être utilisée comme solvant mais son utilisation est limitée en raison de sa réactivité avec certains précurseurs. L'eau est surtout utilisée pour diluer les sels métalliques.

Des diols, des glycols et des alcanolamines ont été rapportés comme particulièrement intéressants en tant que solvants. En plus d'être capable à co-dissoudre plusieurs précurseurs, les glycols et les diols ont généralement une viscosité supérieure à celle des alcools, ce qui permet la production de films plus épais [146] plus denses et sans fissure [147].

Enfin, les acides carboxyliques, plus spécifiquement l'acide acétique, ont été utilisés dans la fabrication des couches minces piézoélectriques en jouant le rôle d'un solvant et/ou d'un complexant [114] [148].

### **III.5.4. La catalyse**

Les catalyseurs acides et basiques peuvent avoir une forte influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation, ainsi que les propriétés structurales du produit final.

- **Catalyse acide** (figure II.13a)

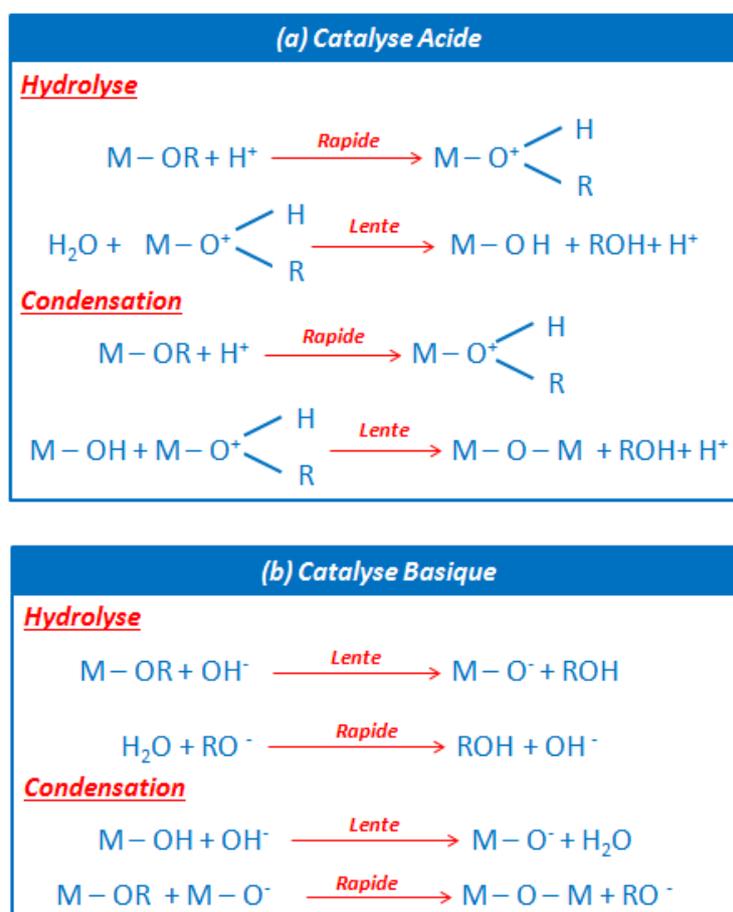
La catalyse acide favorise l'hydrolyse : le cation  $H^+$  attiré par l'oxygène, induit en premier lieu la protonation (addition d'un proton) des groupes alcoxydes. Par la suite la molécule d'eau réagit avec l'alcoxyde passant par un état de transition de métal chargé positivement (Figure II.13a - hydrolyse). Ainsi, la vitesse d'hydrolyse initiale est rapide car le métal

présente des liaisons –OR électro-donneurs (qui donnent d'électrons), puis diminue avec l'apparition des groupements –OH électro-attracteurs (qui attirent les électrons).

- **Catalyse basique** (figure II.13b)

En catalyse basique, la condensation est favorisée : l'anion hydroxyle  $\text{OH}^-$  attiré par le métal, réagit avec l'alcoxyde métallique et génère des anions alcoolates  $\text{RO}^-$ . Ces bases fortes sont capables de réagir avec l'eau pour reproduire des ions  $\text{OH}^-$  (Figure II.13b - hydrolyse).

Pour les réactions de condensation, l'anion réagit avec le groupe  $\text{M-OH}$  pour former une espèce anionique intermédiaire  $\text{MO}^-$ . Celle-ci réagit avec un groupement alcoxyde entraînant la formation des liaisons  $\text{M-O-M}$  (Figure II.13b - condensation).



**Figure II. 13: Réactions (d'hydrolyse et de condensation en présence d'une catalyse (a) acide ou (b) basique.**

### **III.6. Avantages et inconvénients du procédé Sol – Gel**

Ce qui est encourageant dans le cas de dépôts par voie Sol-Gel est que la stoechiométrie du film final reflète fidèlement celle de la solution [149]. De ce fait, la technique sol-gel s'avère être une voie également très intéressante pour les études de dopage tant pour le contrôle de la composition que pour la simplicité de mise en oeuvre.

Le procédé Sol-Gel assure une bonne homogénéité en termes de distribution des espèces au sein de la solution. Dans ce cas l'homogénéité est assurée à l'échelle moléculaire [150].

Le sol-gel est également intéressant pour sa polyvalence : une fois le sol stabilisé, des dépôts homogènes peuvent être produits par Spin – Coating, Dip – Coating ou Spray – Coating, sur la plupart des substrats. A noter que l'adhérence du dépôt sur le substrat dépend des liaisons qui se forment entre l'alcoxyde métallique (hydrolysé ou non) et le substrat et encore des caractéristiques de ce dernier (la topographie, la mouillabilité, etc.) [151]. Pour certains sols exceptionnellement stables, les films minces peuvent être préparés plusieurs mois après la fabrication de la solution mère, et ce, sans dégradation [152].

Ces quelques avantages ne doivent toutefois pas masquer certains inconvénients techniques rencontrés lors de la réalisation de la solution et des dépôts. En particulier, la technique sol-gel peut être, dans certains cas, très sensible à l'environnement tel que la poussière, la température ou l'humidité ambiantes ce qui crée des problèmes de reproductibilité. La plupart des précurseurs utilisés requièrent donc souvent d'être manipulés sous atmosphère contrôlée (dans une boîte à gants). Le nombre de paramètres intervenant dans la fabrication du sol présente une faiblesse de la technique. Ces paramètres comprennent le choix des réactifs de départ, la sélection des solvants, la concentration des réactifs, l'ordre de mélange et le traitement thermique appliqué (temps et température du mélange).

## IV. Synthèse de la solution de BNT par voie Sol – Gel

Cette partie est consacrée à la synthèse de la solution de BNT. Dans un premier temps, le choix des produits utilisés est détaillé. Les étapes de fabrication du Sol sont ensuite présentées en précisant les aspects techniques et chimiques. La solution sera ensuite utilisée soit pour des dépôts de films par Sol-Gel et par Electro-Spray. Dans ce dernier cas une plus grande solubilité de la solution est nécessaire.

### IV.1 Choix des produits

Les principaux challenges rencontrés dans la synthèse sol-gel de BNT sont d'une part, la préparation d'un sol stable et d'autre part l'identification d'un système de solvant pour lequel plusieurs précurseurs métalliques sont compatibles.

Dans ce travail, le choix des précurseurs et du solvant ont été faits compte tenu tout d'abord de la toxicité, de la disponibilité et du coût des produits utilisés.

#### IV.1.1 Les précurseurs

Dans sa forme finale le film mince que nous ciblons est constitué d'un réseau de maille pérovskite pour laquelle le site A est occupé soit par le sodium  $Na^+$  soit par le bismuth  $Bi^{3+}$  alors que le site B est occupé par un cation  $Ti^{4+}$ .

Les alcoxydes métalliques mixtes (plusieurs atomes métalliques ;  $M_1, M_2$  etc..) sont coûteux et difficiles à manipuler. Ils sont généralement très sensibles, à l'humidité et ont tendance à se décomposer rapidement. En outre, pour le BNT, il n'y a aucun alcoxyde connu formé de Bi-Na-Ti à la fois, et les alcoxydes individuels ne sont pas mutuellement compatibles. Nous avons donc choisi la synthèse par une voie alcoxyde hybride. Elle se compose d'un alcoxyde de titane (l'isopropoxyde de titane – Ti) associé à des sels de sodium (le nitrate de sodium –  $NaNO_3$ ) et des sels de Bismuth (le nitrate de bismuth pentahydraté –  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ).

Les alcoxydes de titane qui sont facilement disponibles ne sont pas généralement stables lorsqu'ils sont exposés à l'humidité atmosphérique [153]. Les enthalpies d'hydratation des alcoxydes de titane les plus courants sont rapportés par *Golubko et al.* [154]. La valeur associée à l'isopropoxyde de titane qui est un monomère (pas de liaisons « oligomériques »

entre les molécules de l'alcoxyde) est notablement la plus élevée (-64,9 kJ/mol). Les butoxyde et éthoxyde de titane sont des trimères (des oligomères dérivés à partir de trois monomères identiques), de ce fait, ils ont besoin d'une énergie importante pour la rupture des liaisons oligomériques avant que les réactions d'hydrolyse peuvent se déclencher, conduisant à une enthalpie d'hydratation inférieure [154].

Plusieurs sels peuvent être employés comme source de cations comme par exemple les nitrates, acétates, citrates, tartrates ou les  $\beta$ -dicétonates métalliques. Les nitrates et/ou les acétates sont les plus utilisés comme sources de Na et de Bi dans la fabrication des couches minces de BNT par voie Sol – Gel [148] [155] [156] [157]. Notre choix s'est ainsi porté sur les nitrates, essentiellement pour des raisons de coût (les nitrates sont beaucoup moins chers que les acétates) mais également pour la facilité de manipulation du nitrate de sodium comparé à l'acétate de sodium qui est très hygroscopique (il a tendance à absorber l'humidité de l'air) [158].

Le tableau II.2 présente les caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse du sol de BNT.

<b>Précurseur</b>	<b>Formule</b>	<b>Caractéristiques</b>	<b>Masse molaire</b>	<b>Pureté</b>
Nitrate de Sodium	$\text{NaNO}_3$	Poudre blanche	84.99 g/mol	99%
Nitrate de Bismuth penta-hydraté	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Petits cristaux blancs	485.07 g/mol	98%
Isopropoxyde de Titane	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Liquide sensible à l'humidité	284.22 g/mol	97%

**Tableau II. 2 : les caractéristiques des 3 précurseurs utilisés pour la synthèse de BNT.**

#### **IV.1.2 Les solvants**

Le choix des solvants est une étape cruciale ; le solvant doit pouvoir diluer et dissoudre les précurseurs (qu'ils soient initialement à l'état liquide et/ou à l'état solide) utilisés pour la synthèse et avoir une température d'évaporation inférieure à 150°C pour permettre la gélification de la couche lors du dépôt.

Le nitrate de bismuth est soluble dans le glycérol ( $\text{HOH}_2\text{C} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ ), l'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) et l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Ces trois produits étant non-toxiques, la sélection du solvant le plus approprié est faite selon la température d'ébullition.

Le glycérol possède une température d'ébullition assez élevée (290°C), il est donc difficile de l'évaporer rapidement avec une simple étape de séchage sur plaque chauffante. Quant à l'acétone, sa température d'évaporation est faible (56°C), dans ce cas le sol risque de produire des précipités ou se transformer en gel avant la phase de dépôts des couches minces ce qui n'est pas souhaitable. Nous avons donc choisi la dissolution du bismuth dans l'acide acétique qui possède un point d'ébullition situé autour de 118°C.

Il est à noter qu'en tant qu'acide carboxylique, l'acide acétique réagit aussi avec l'alcool issu des réactions Sol – Gel (hydrolyse/condensation) pour donner de l'eau par réaction d'estérification [159].

Le nitrate de sodium est soluble dans l'hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), l'ammoniac liquide (NH<sub>4</sub>OH ou NH<sub>3</sub> aqueux) et dans l'eau (H<sub>2</sub>O). Compte tenu de la forte toxicité de l'hydrazine et de la dangerosité de l'ammoniac qui doit être manipulé dans des conditions bien contrôlées, notre choix s'est naturellement orienté sur l'eau distillée.

#### IV.1.3 Le choix du complexant

Comme déjà discuté dans la partie bibliographique (§ III.5.2), certains alcoxydes métalliques (dans notre cas il s'agit de l'isopropoxyde de titane) nécessitent l'ajout d'un complexant (ou agent chélatant) pour les stabiliser. Ce complexant réagit soit en entourant physiquement le cation Ti<sup>4+</sup> en solution soit en faisant une liaison directe avec le cation pour abaisser sa réactivité chimique.

L'acétylacétone (également connu sous le nom de 2,2-pentanedione, noté AcAc) est le complexant le plus utilisé dans la préparation de PZT (et d'autres oxydes ferroélectriques). Son rôle principal est d'éviter la précipitation lors de l'ajout de la solution acide contenant les cations de type *A*.

Par ailleurs, l'acétylacétone appartenant aux β-dicétones est fortement complexant ; il est capable de produire une tautomérie (un équilibre) céto-énolique comme l'indique la figure II.14 [160]. Ce type de tautomérie est un équilibre entre une cétone qui est un composé carbonylé (possède une liaison C = O) et un énol qui est un alcène (liaison covalente double C = C) avec une fonction alcool (liaison –OH) ; ce mécanisme est traduit par un déplacement d'un atome d'hydrogène d'une position à une autre dans une molécule organique.

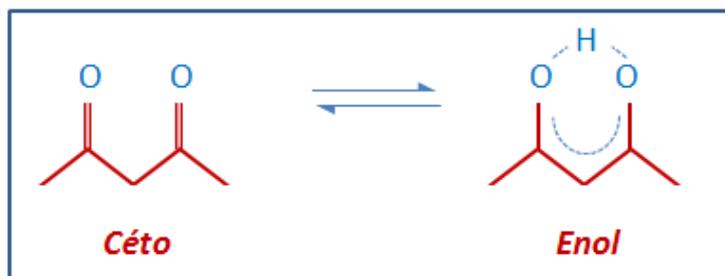


Figure II. 14 : Représentation schématique de l'équilibre céto-énoliques de l'acétylacétone.

Le tableau II.3 présente les caractéristiques des solvants et du complexant utilisés pour la fabrication de la solution.

	Formule	Masse molaire	Température d'ébullition	Pureté
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	60,05 g/mol	118 °C	99%
Acétylacétone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	100,12 g/mol	140 °C	98%
Eau	H <sub>2</sub> O	18 g/mol	100 °C	--

Tableau II. 3 : Les caractéristiques des solvants et du complexant utilisés dans la synthèse du sol de BNT.

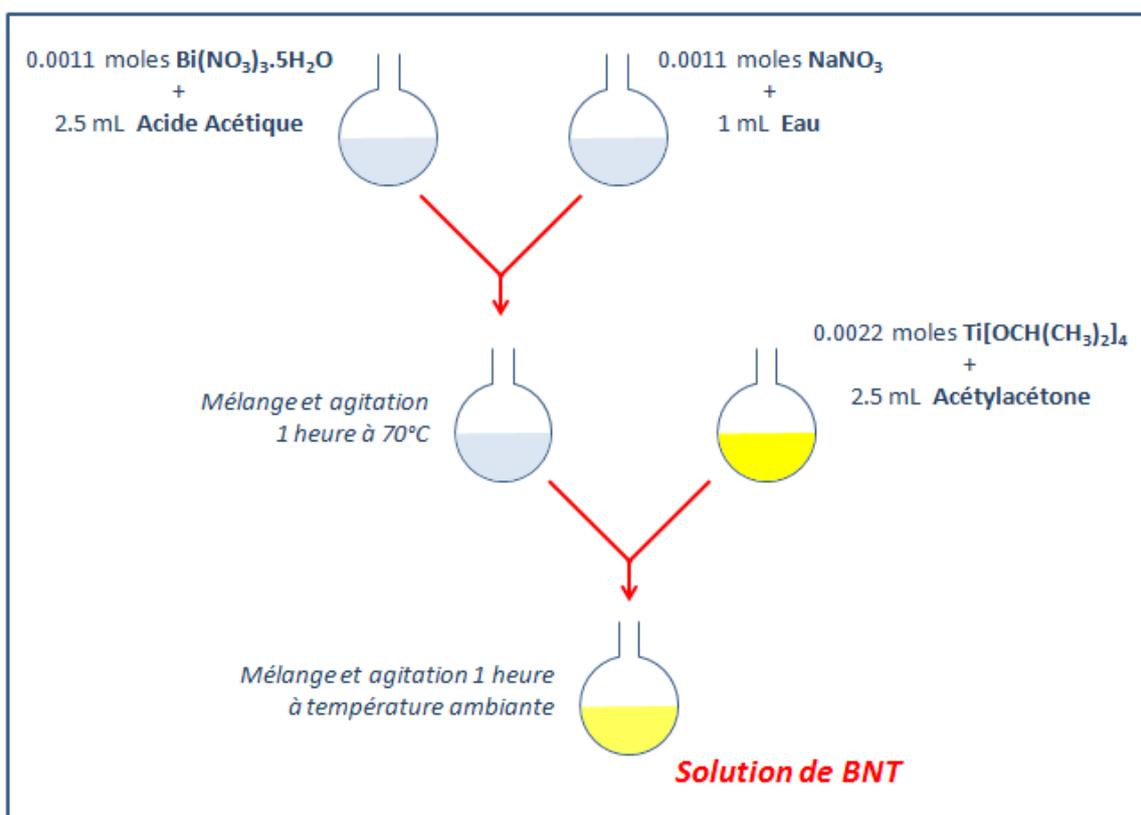
## IV.2 Préparation de la solution

### IV.2.1 Synthèse

Les étapes de préparation du sol de Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> sont présentées dans l'organigramme de la figure II.15. A noter que les optimisations réalisées pour aboutir à ce protocole seront expliquées dans la partie optimisations et discussion de la synthèse (§ IV.2.2).

- Tout d'abord le nitrate de bismuth est dissout dans 2.5 mL d'acide acétique. Une solution de nitrate de sodium dissoute dans 1 mL d'eau distillée est alors ajoutée à la solution de Bi de façon à obtenir un rapport molaire Na/Bi = 1.
- Cette solution, contenant les nitrates, est ensuite agitée à 70°C pendant 1 heure pour assurer l'homogénéité de la solution.

- L'étape suivante consiste à stabiliser l'isopropoxyde de titane dans 2.5 mL d'acétylacétone (acac).
- Enfin, la solution d'isopropoxyde de titane stabilisé est ajoutée à la solution des nitrates de façon à ce que le rapport molaire Ti/nitrate = 2 pour obtenir un sol de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Le sol obtenu est homogène jaune et transparent.



**Figure II. 15 : Organigramme de la méthode de la solution de BNT.**

Des solutions de  $\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5+y}\text{TiO}_3$  seront préparées en suite où x et y représentent respectivement l'excès/le déficit en Bi et Na dans la solution.

#### IV.2.2 Optimisations et discussion de la synthèse

Dans un premier temps la solution de BNT a été fabriquée au LPA (Liban) en suivant le protocole expérimental non-optimisé (détaillé ci-dessus). Ce protocole a abouti à une solution stable qui peut être utilisée pour réaliser des dépôts de films minces. En suivant le même protocole pour fabriquer une solution en France, des variations au niveau de la solution ont été observées : une solution non homogène (troublée) qui se précipite le 2nd jour a été obtenue.

Les paragraphes suivants sont donc consacrés aux optimisations appliquées au protocole expérimental de la figure II.15 et à la description théorique et pratique de la synthèse qui est divisée en 3 étapes principales (a, b et c), comme l'indique la figure II.16, afin de comprendre au mieux les mécanismes à l'origine de chaque étape de la synthèse et les facteurs qui peuvent être responsables des variations observées.

(a) Dissolution des nitrates		(b) Stabilisation de titane	
S1	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$	S5	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}_3$
S2	$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
S3	S1 + S2	(c) Mélange final	
S4	S3 70°C 1 hr	S6	S4 + S5

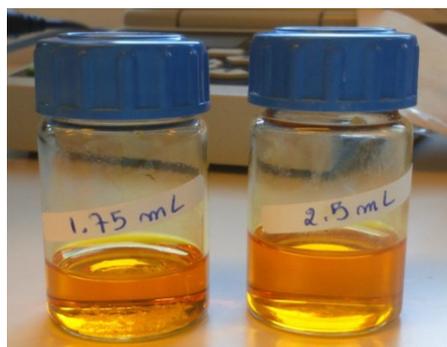
*Figure II. 16: Présentation des 3 étapes de la synthèse ; (a) dissolution des nitrates, (b) stabilisation de titane et (c) mélange final.*

#### *a- Dissolution des nitrates*

La première étape de la fabrication de la solution de BNT est la dissolution des nitrates. Cette étape est une simple dissolution des sels métalliques (nitrates) pour obtenir une solution formée par les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  dans un milieu acide. L'agitation de la solution à 70°C va libérer les 5 moles d'eau du précurseur de bismuth et aboutir à l'obtention d'une solution homogène [114]. La solution a été agitée pour 1 heure pour avoir le temps suffisant à la dissolution de toutes les espèces chimiques.

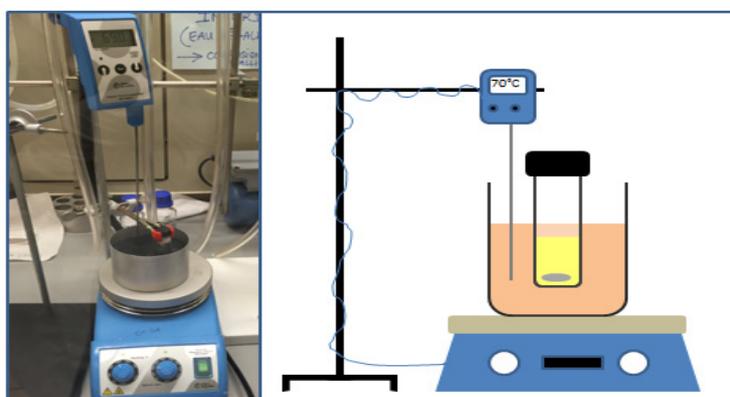
Il était difficile de dissoudre les deux précurseurs de nitrate (Bi et Na) ensemble dans l'acide acétique ; nous avons donc envisagé de dissoudre les précurseurs séparément et de faire le mélange des deux solutions. Une quantité minimale d'eau capable de dissoudre le nitrate de sodium a été ajoutée de sorte de ne pas affecter les réactions Sol-Gel (l'hydrolyse et la condensation). Des essais de dissolution de  $\text{NaNO}_3$  ont été réalisés pour trouver le volume minimal d'eau. Ce volume a été fixé à 1 mL. De même la quantité d'acide acétique ajouté pour la dissolution de nitrate de bismuth doit être en sur-stœchiométrie par rapport au précurseur pour éviter les précipitations dans le mélange final. Des essais de la dissolution de bismuth ont été réalisés pour trouver le volume d'acide acétique optimal. Les expériences ont

montré que pour un volume inférieur à 2,5 mL la solution finale de BNT précipite le 2nd jour (figure II.17).



**Figure II. 17: Solutions de BNT préparées avec 1,75 et 2,5 mL d'acide acétique.**

Pour obtenir des conditions relativement reproductibles un montage expérimental (figure II.18) a été réalisé à la salle blanche de l'IEMN. Tout d'abord, le flacon contenant la solution des nitrates est placé dans un bain d'huile de silicone pour obtenir des conditions thermiques uniformes et stables. Ce flacon est fermé hermétiquement de façon à isoler la solution et maintenir la température interne. Un régulateur de température est utilisé pour asservir la température du bain d'huile.



**Figure II. 18: Montage expérimental de la dissolution des nitrates.**

#### ***b- Stabilisation de titane***

La deuxième étape de la préparation de la solution consiste à stabiliser de l'isopropoxyde de titane. Comme nous l'avons déjà précisé dans les paragraphes précédents, l'isopropoxyde de titane utilisé dans la synthèse de BNT est très réactif et la présence de l'eau conduit à une précipitation rapide. La difficulté principale est liée à la formation rapide d'oxyde de titane hydraté par condensation entre les entités Ti-OH ce qui rend difficile l'élaboration d'un sol

homogène sans appliquer des modifications préalables à l'alcoxyde. Donc l'acétylacétone a été ajouté à l'isopropoxyde de titane pour le stabiliser et pour contrôler la vitesse d'hydrolyse et de condensation.

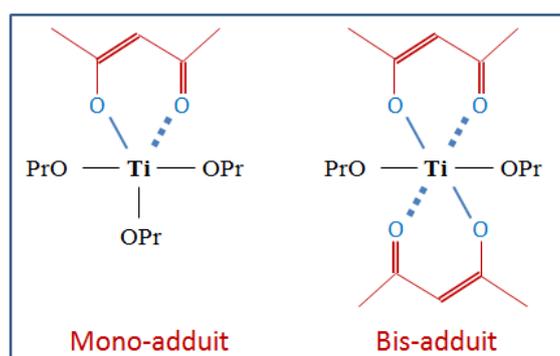
L'étude des paramètres mis en jeu dans le procédé Sol-Gel et plus précisément la nature de l'alcoxyde (§ III.5.1) a montré que l'isopropoxyde de titane est caractérisé par un nombre de coordination  $N = 6$  alors que sa valence  $Z$  est égale à 4. L'isopropoxyde de titane est donc capable de créer 2 liaisons supplémentaires pour devenir stable ( $N - Z = 2$ ).

L'acétylacétone est un ligand bidentates ; il peut être lié au métal par deux atomes d'oxygène. Lorsqu'il est mélangé avec l'isopropoxyde de titane, des réactions d'échange des groupes isopropyles (-OPr) avec des groupes acétylacétonate sont initiées selon l'équation suivante :



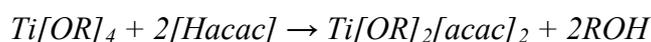
Cette réaction produit un alcool (l'isopropanol) et un précurseur de titane modifié qui a l'avantage d'être beaucoup plus stable en présence d'eau.

Cette réaction a déjà été étudiée en détail par de nombreux chercheurs [161] [162]. Il est bien connu que seuls les mono- ou bis-acétylacétonate peuvent être formés (figure II.19).



**Figure II. 19: Les formes des précurseurs de titane qui peuvent être obtenus.**

D'une part l'acétylacétone est un ligand bidenté, d'autre part la coordinance maximale de Ti est  $N = 6$ , il ne peut donc y avoir au maximum que deux substitutions du groupe OR. Donc la réaction sera de la forme suivante :



Cependant la stabilisation de titane dans l'acétylacétone n'était pas suffisante. En fait la manipulation de l'isopropoxyde de titane à l'air ambiant (humidité) a provoqué, avec le temps

l'apparition des précipités blancs sur les parois du flacon contenant le précurseur (figure II.20). Alors la manipulation de l'isopropoxyde de titane sous atmosphère contrôlée est une étape cruciale pour la synthèse.



**Figure II. 20: L'isopropoxyde de titane après plusieurs contacts avec l'atmosphère.**

Nous utilisons une boîte à gants (sous gaz inerte ; Argon) équipée d'une balance (précision  $10^{-4}$  g) et d'un sas de sécurité. De plus, une étape supplémentaire de purification de l'isopropoxyde de titane et de l'acétylacétone a été appliquée avant leur introduction dans la boîte à gants. Plus précisément, il s'agit d'une étape de « dégazage ». Le dégazage consiste à éliminer l'oxygène naturellement présent dans le liquide. Il existe de nombreuses méthodes ; la technique du « Freeze-Pump » (réalisée à l'UCCS – Lille1) est appliquée dans notre cas.

Cette technique comprend 3 étapes consécutives comme le montre la figure II.21 :

- (1) Le flacon contenant le liquide et tout d'abord dépressurisé sous un vide primaire
- (2) Il est ensuite plongé dans l'azote liquide; le liquide se solidifie.
- (3) Enfin on réchauffe le flacon.

Ces étapes sont répétées plusieurs fois pour assurer l'élimination totale des gaz présent dans le produit.



**Figure II. 21: les 3 étapes du « Freeze-pump » appliqué à l'isopropoxyde de titane et à l'acétylacétone.**

La description des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre l'isopropoxyde de titane et l'acétylacétone a montré que chaque mole de titane est stabilisée avec 2 moles d'acétylacétone. Alors qu'en pratique et lorsqu'on a préparé la solution, l'acétylacétone a été ajouté en sur-stoechiométrie par rapport au Ti. L'excès d'acétylacétone est ajouté pour augmenter la cinétique (et le rendement) de la réaction et donc pour s'assurer de la complexation totale de l'alcoxyde métallique.

En plus il y avait un problème au niveau du choix d'un solvant approprié pour le Titane. En effet la dissolution de Ti (stabilisé ou non) dans un alcool (l'isopropanol) n'a pas créé des précipitations immédiates, mais la solution finale (S4+S5) a précipité le 2nd jour. Nous pouvons attribuer ce phénomène aux réactions qui peuvent avoir lieu entre l'acide acétique et l'isopropanol (à voir dans le paragraphe suivant) et qui accélèrent les réactions d'hydrolyse. Alors nous avons tenté à stabiliser et dissoudre l'isopropoxyde de titane dans l'acétylacétone, et sa quantité a été fixée à 2.5 mL (similaire à celle de l'acide acétique utilisée pour le Bismuth). Bien que cette quantité ne soit pas en accord avec la théorie, la solution ainsi préparée est stable pour plus qu'un mois.

Ce protocole a besoin d'une étude complémentaire plus précise pour mieux comprendre les réactions et les dilutions réalisées, mais pour le moment cette solution sera utilisée pour les dépôts de films minces de BNT par Spin-Coating et par Electro-Spray.

### *c- Mélange final (Bi-Na et Ti-acac)*

Après la dissolution des nitrates et la stabilisation de titane, les deux solutions S4 et S5 sont mélangées ensemble. A cette étape des réactions d'estérification, d'hydrolyse et de condensation sont déclenchées.

#### *o Réaction d'estérification*

Lors du mélange des solutions S4 et S5 l'isopropanol et l'acide acétique réagissent pour former de l'acétate d'isopropyle et de l'eau selon l'équation suivante :

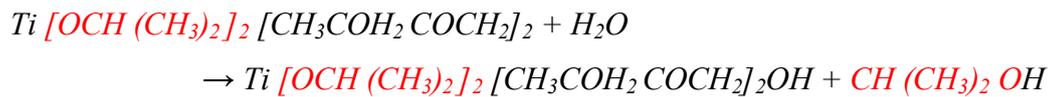


L'eau ainsi produite additionnée à celle déjà présente dans la solution S4 engendre ensuite une réaction d'hydrolyse.

Cette réaction d'estérification peut donc expliquer l'apparition des précipités lors de l'utilisation de l'isopropanol comme solvant pour diluer l'isopropoxyde de titane.

○ *Réaction d'hydrolyse*

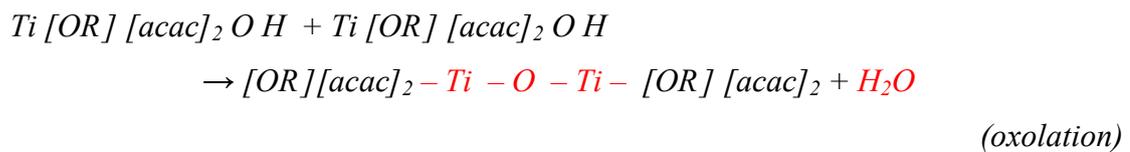
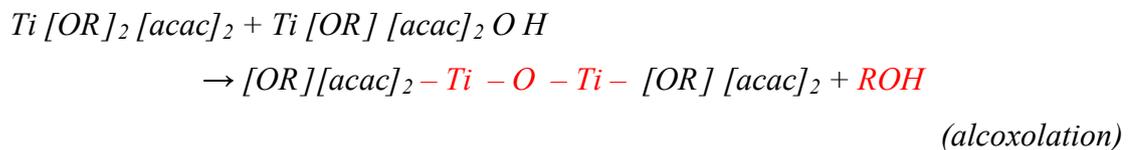
Comme décrit dans le paragraphe III.4.1, la quantité d'eau initie une réaction d'hydrolyse qui, compte tenu des éléments présents, s'exprime selon l'équation suivante :



Un groupe isopropoxy (OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) issu du précurseur de titane se substitue à un groupe hydroxy (OH).

○ *Réaction de condensation*

Les groupes hydroxy que nous venons de décrire sont nécessaires à la condensation ; ils permettent de créer les liaisons entre les isopropoxydes métalliques [114]. Dans le cas présent des réseaux Ti-O-Ti se forment. Les équations des réactions possibles peuvent s'écrire sous les formes suivantes :



Il a déjà été expliqué qu'une catalyse acide favorise les réactions d'hydrolyse (§ III.5.4). Etant donné que la quantité d'acide acétique dans la solution est suffisante, il va accélérer les réactions d'hydrolyse qui vont consommer l'eau de la solution. Alors des réactions entre l'acide acétique et l'isopropanol vont se déclencher pour reproduire de l'eau.

Le contrôle de la solution à ce stade n'est pas évident, et ces réactions d'hydrolyse et de condensation continues peuvent favoriser trop rapidement la formation des liaisons -Ti-O-Ti dans le sol, et conduire à la formation de précipités. Dans ce cas la solution BNT n'est pas utilisable. Cette « post-polymérisation » est appelée étape de gélification. Ce processus ne

s'arrête jamais et conditionne la durée de vie de la solution finale. Il peut cependant être ralenti par l'ajout d'eau.

Bien que nous ayons pu préparer un sol de BNT qui a été utilisé pour les dépôts par Spin-Coating et Electro-Spray (chapitre 3), il nous manque encore une compréhension et un contrôle précis des paramètres influençant la solution. Comme déjà décrit, plusieurs réactions chimiques ont lieu durant la synthèse du sol de BNT : la substitution (stabilisation), l'estérification, l'hydrolyse et la condensation. La littérature décrivant ces réactions est rare. Nous avons essayé de faire une étude comparative avec d'autre synthèse afin de comprendre au mieux les mécanismes à l'origine de chaque étape de la synthèse. Cette étude nous a permis d'identifier et de résoudre quelques problèmes mais il nous reste un nombre de problèmes à résoudre ; l'étude de la quantité d'acétylacétone ajoutée au titane et son influence sur la solution et ensuite sur les films est un chemin intéressant à prendre pour l'amélioration et la compréhension de ce protocole. D'autres études peuvent être réalisées concernant les dilutions convenables, les réactions de stabilisation, la durée de vie de la solution, etc.

## **V. Conclusion**

Au cours de la première partie de ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques de dépôts couramment utilisées dans la fabrication des couches minces. Notre choix s'est orienté vers le procédé Sol – Gel pour la synthèse de BNT. L'étude bibliographique a montré des nombreux avantages du procédé Sol-Gel. Une solution préparée par cette technique présente une homogénéité à l'échelle moléculaire et un bon contrôle de la stoechiométrie qui se traduisent dans le film final.

Dans la seconde partie, nous avons développé le protocole qui a permis d'aboutir à une solution stable de BNT. Nous avons tenté de développer les différents mécanismes chimiques qui apparaissent dans chaque étape de la synthèse. Ces mécanismes imposent ensuite de satisfaire certaines conditions expérimentales en vue d'obtenir les réactions souhaitées. Notamment l'isopropoxyde de titane nécessite un contrôle particulier ; sa manipulation sous atmosphère contrôlée et sa stabilisation obtenue par l'utilisation d'un complexant (l'acétylacétone) sont des étapes cruciales pour l'obtention d'un sol homogène et stable dans le temps.

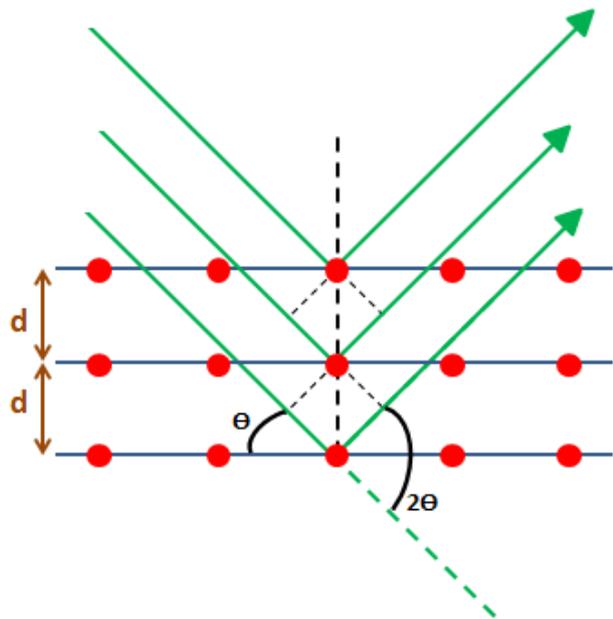
L'approche théorique (les réactions chimiques) nous a permis d'identifier certains problèmes concernant la fabrication de la solution (des dilutions par exemple). Alors le protocole expérimental utilisé pour la synthèse de la solution a besoin d'une étude chimique précise pour obtenir un protocole plus contrôlé et plus reproductible. En effet il fallait étudier l'influence du rapport Ti/acac sur la stabilisation de titane et ensuite sur la qualité (cristallisation, taille de grains, épaisseurs, etc.) des films ainsi préparés à partir des solutions présentant des quantités différentes d'acétylacétone.

La solution de BNT préparée suivant le protocole expérimental détaillé (avec et sans les optimisations) dans ce chapitre va être utilisée pour les dépôts de films minces par Spin-Coating et par Electro-Spray.



# Chapitre III

Dépôts et Caractérisations  
physico-chimiques des  
couches minces de BNT





## **I. Introduction**

Dans le chapitre précédent nous avons décrit le protocole expérimental de la préparation du sol de BNT par voie Sol-Gel. Ce chapitre va donc présenter les dépôts effectués pour obtenir les films minces de BNT en démontrant l'influence de certains paramètres de dépôts et de traitements thermiques sur les propriétés structurales et microstructurales des couches. Ce chapitre peut être divisé en deux grandes parties :

Tout d'abord, nous allons présenter les premiers travaux expérimentaux réalisés au Laboratoire de Physique Appliquée (Beyrouth). Notre objectif était la combinaison du procédé Sol-Gel pour la préparation de la solution et de la technique de dépôt par Electro-Spray (largement utilisé au sein du laboratoire) pour la fabrication de films de BNT sur des substrats de verre en appliquant des recuits conventionnels.

Dans la deuxième partie nous allons présenter les dépôts effectués, des optimisations ont été réalisées au niveau de la solution et des dépôts, au sein de l'équipe MIMM de l'IEMN (Villeneuve D'Ascq). Dans cette partie une étude plus précise de la fabrication des films minces de BNT sur des substrats de silicium par voie Sol-Gel est présentée. Tout d'abord nous avons essayé de trouver les paramètres de dépôts et du séchage optimaux pour l'obtention de la meilleure morphologie. Par la suite nous avons mis en évidence l'effet de la composition de la solution et les paramètres de pyrolyse et de recuit sur la cristallisation du film. Deux types de recuit ont été mis en oeuvre : le recuit conventionnel et le recuit rapide.

## **II. Dépôts de films minces**

Les propriétés des films minces dépendent de plusieurs facteurs : la structure et l'orientation, la morphologie et l'épaisseur, etc. Ces propriétés sont affectées par plusieurs paramètres : le substrat, la méthode et les paramètres de dépôt, les traitements thermiques, etc. Nous allons détailler quelques paramètres et parler des techniques de dépôt utilisées dans les paragraphes suivants.

### **II.1. Choix de substrat**

Une des plus grandes différences entre les couches minces et les céramiques est que les films minces sont sur un substrat et ce dernier a un impact considérable sur les propriétés du film en particulier pour des films très fins.

La plupart des travaux sur des films minces piézoélectriques peut être organisé dans deux catégories de substrat; les substrats monocristallins d'oxyde et le silicium. Les substrats monocristallins comme SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> ou MgO sont généralement utilisés pour développer des films minces piézoélectriques épitaxiés de type pérovskite grâce à la quasi parfaite égalité des paramètres de maille. Le coût élevé de ces substrats rend difficile leur utilisation dans l'industrie (excepté le cas où STO est déposé sur Si par l'épitaxie par jets moléculaire – MBE).

Le substrat le plus couramment disponible est le silicium (recouvert ou pas d'une couche de silice), l'inconvénient de son utilisation est au niveau du désaccord des paramètres de maille et des coefficients de dilatation thermique ( $3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le Si et  $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le BNT). Il est muni d'une électrode inférieure pour l'actionnement du film (mesures électriques ; capacité MIM, dispositifs MEMS). C'est le platine (Pt) qui est bien souvent utilisé comme électrode inférieure car le Pt a l'avantage de supporter les hautes températures même en atmosphère oxydante. Afin de favoriser l'adhérence du Pt sur le substrat de silicium une couche de titane est déposée avant le Pt : Ti/Pt. Typiquement les épaisseurs sont de 20 nm et 120 nm respectivement pour le Ti et le Pt.

Les électrodes de platines sont élaborées au sein de l'équipe MIMM depuis longtemps [116], alors notre choix s'est naturellement orienté vers l'utilisation des substrats de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. A noter que les substrats utilisés possèdent une couche de titane oxydé (TiO<sub>x</sub>) entre le Pt et le Si en raison de la mauvaise adhérence de Pt sur la silice et pour limiter la diffusion du Ti. La méthode d'élaboration des substrats est détaillée dans la thèse de *S. Quignon* [116].

Deux types de substrat ont été utilisés au cours de cette étude :

- Substrat de verre : Pour les dépôts Electro-Spray/Sol-Gel (Seul ce type de substrat était disponible au laboratoire au démarrage de ma thèse).
- Substrat de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si : Pour les dépôts par voie Sol-Gel (le platine est conducteur pour les mesures électriques).

## **II.2. Les techniques de dépôts**

Il existe plusieurs méthodes qui, partant d'une solution liquide, permet de produire des films minces. Le trempage (Dip – coating), la centrifugation (Spin – coating) et la pulvérisation

électrostatique (Electrostatic Spray Deposition – ESD) sont les méthodes les plus couramment utilisées.

### II.2.1. Dépôt des films minces par Electro-Spray

Le principe de dépôt des films minces en utilisant l'électro-spray est souvent appelée dépôt par pulvérisation électrostatique qui utilise un champ électrique pour transformer un liquide (une solution mère) en un aérosol (des particules fines ou des gouttelettes de liquide dans un gaz ou dans l'air). Ce champ électrique est donc appliqué entre l'aiguille et l'échantillon comme le montre la figure III.1. Le solvant s'évapore rapidement au cours de son transfert entre l'aiguille et le substrat ce qui permet ainsi de libérer les molécules du matériau à déposer.

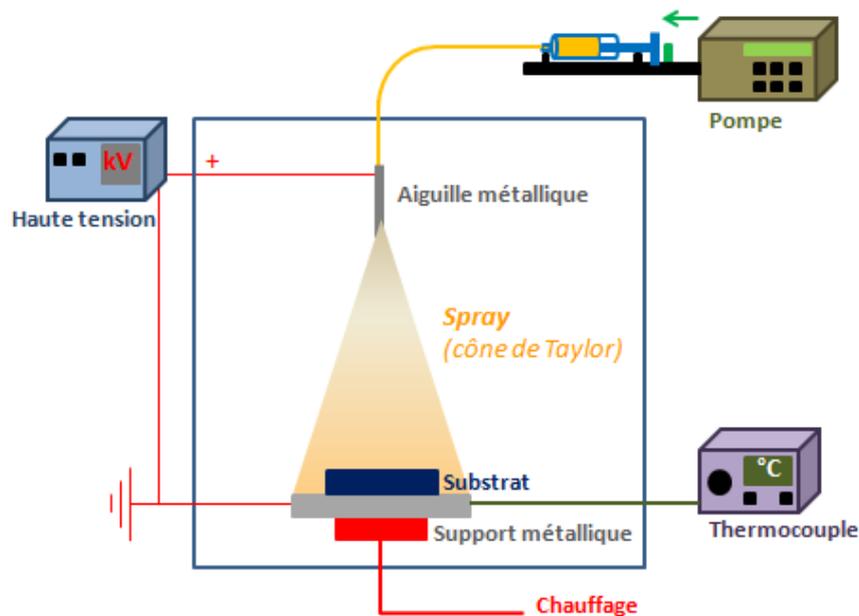
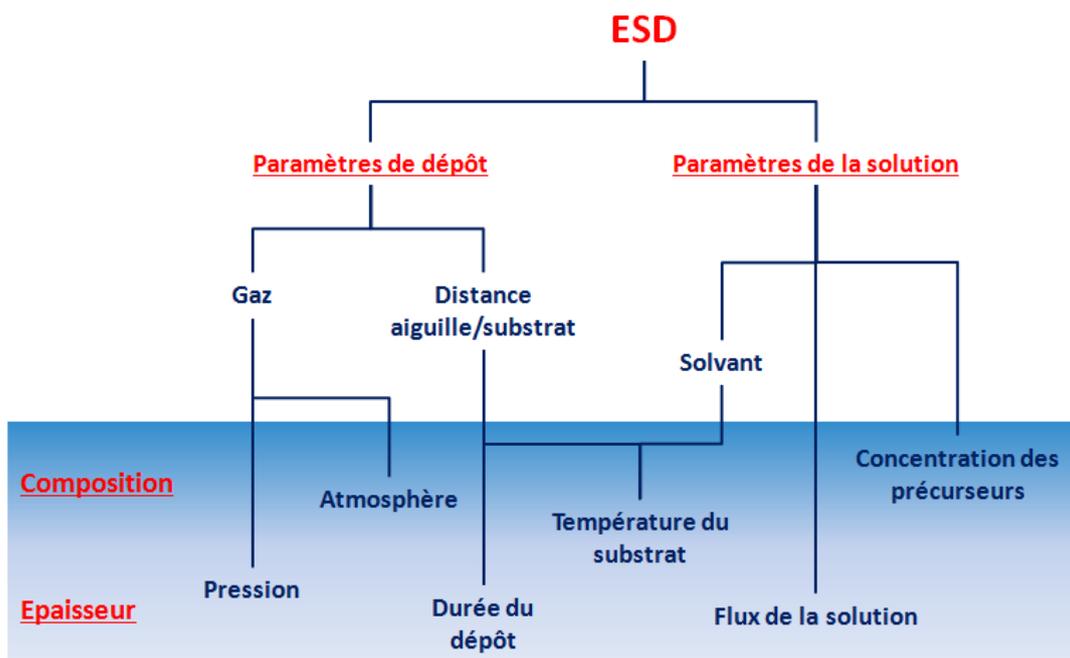


Figure III. 1 : Schéma de dépôt par électro-spray.

La qualité et les propriétés des films dépendent en grande partie des paramètres du procédé. En fait l'ESD possède des nombreuses variables qui peuvent être adoptées en tant que paramètres. L'organigramme de la figure III.2 résume quelques paramètres de dépôt et de solution influençant la composition et l'épaisseur du film. Nous pouvons citer par exemple la température du substrat, les produits chimiques utilisés (précurseurs et solvants) qui ont une forte influence sur la composition finale du film. Alors que la distance aiguille/substrat et ensuite la durée de dépôt sont des paramètres reliés directement à l'épaisseur du film.

A noter que dans notre cas, les dépôts par ESD se font à l'atmosphère sans porteurs de gaz.

La solution est un paramètre crucial dans le cas des dépôts par voie chimique. Mis à part les précurseurs, le choix de solvant utilisé pour la dissolution des précurseurs ou de la solution précurseur (comme dans notre cas de BNT) est une étape très importante. La qualité du solvant utilisé est reliée à la température minimale du substrat nécessaire pour vaporiser le solvant lors du dépôt. En outre la viscosité et la concentration du solvant vont influencer l'épaisseur et l'uniformité du film. La stabilité de la solution utilisée pour les dépôts est un élément crucial pour l'obtention des films uniformes. En effet des réactions chimiques peuvent avoir lieu dans la solution ou lors du dépôt et ces réactions vont être traduites par des précipités dans la solution ou sur la surface du film.

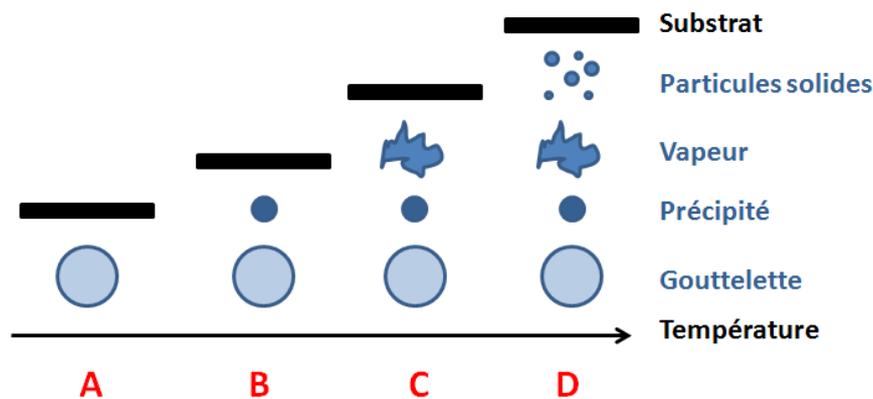


**Figure III. 2: Organigramme présentant les relations des paramètres d'ESD (dépôt et solution) [163].**

Le dépôt de films minces par Electro-Spray dépend généralement de la taille de la gouttelette à déposer, de sa proximité du substrat et de la température de ce dernier. La figure III.3 montre les modifications simplifiées qu'une gouttelette pourrait rencontrer au cours du dépôt. Il existe quatre formes physiques, dans lequel la goutte peut interagir avec le substrat :

- (A) Dans le cas où la température du substrat n'est pas suffisamment élevée pour vaporiser toute la quantité de solvant dans la goutte, celle-ci est pulvérisée et vaporisée sur le substrat, un précipité sec se produit sur la surface.

- (B) Si la température est un peu plus élevée, la taille de la goutte est réduite en raison de l'évaporation du solvant, ce qui conduit à un gradient de concentration au sein de la goutte. Lorsque la concentration dépasse la limite de solubilité, le précurseur se précipite sur la surface du substrat. Il en résulte la formation des grosses particules dans le film ce qui augmente sa rugosité.
- (C) Lorsque la gouttelette est transformée en un précipité (processus B), la température provoque l'évaporation du précipité près du substrat. La vapeur subit donc des réactions à la surface du substrat, ce qui entraîne un dépôt de film de haute qualité. Cette étape ressemble au procédé de dépôt chimique en phase vapeur classique (CVD).
- (D) Si la taille de la gouttelette est trop fine, si elle est trop éloignée du substrat et/ou si la température est trop élevée, la gouttelette se transforme rapidement en un précipité. Ce précipité est vaporisé et une réaction chimique se produit dans la phase vapeur en se rapprochant du substrat. Cette réaction conduit à la condensation du précipité sous forme de poudre. La poudre atteint le substrat, mais sans réaction de dépôt.



**Figure III. 3: Description du procédé de dépôt en fonction de température du substrat [164].**

Cette technique, largement utilisée aujourd'hui dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies [165], présente plusieurs avantages :

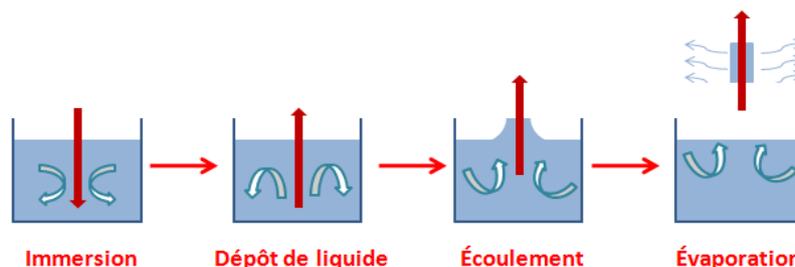
- l'uniformité de dépôts préparés sur des grandes surfaces,
- le coût de l'équipement relativement faible,
- la possibilité de fonctionnement sous des conditions atmosphériques,
- le contrôle pratique de taux de dépôt et de l'épaisseur du film en ajustant la tension appliquée et le débit du liquide.

Les limitations de cette technique se situent au niveau des solvants utilisés. En effet, elle n'est pas compatible avec tous les solvants, de plus, elle nécessite une solution de viscosité minimale. Enfin, les vapeurs émises lors du dépôt peuvent dans certains cas être toxiques. Dans certains cas, l'électro-spray peut être connue sous le nom du dépôt de pyrolyse par pulvérisation électrostatique (Electrostatic Spray Pyrolysis – ESP) si le dépôt se fait à hautes températures (de façon à pyrolyser le film immédiatement au moment où il se dépose) [166].

Cette méthode de dépôt est utilisée au sein du LPA (Liban) pour la fabrication des oxydes telles que le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [167], l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [168], l'oxyde de zinc [166], etc..

### II.2.2. Le trempage « Dip-Coating »

Le trempage (Dip-coating) est la technique la plus ancienne. Les premiers travaux basés sur ce processus ont été réalisés par *Jenaer Glaswerk Schott & Gen.* en 1939 pour des films de silice préparés par voie sol-gel [169]. Ce processus est représenté figure III.4.



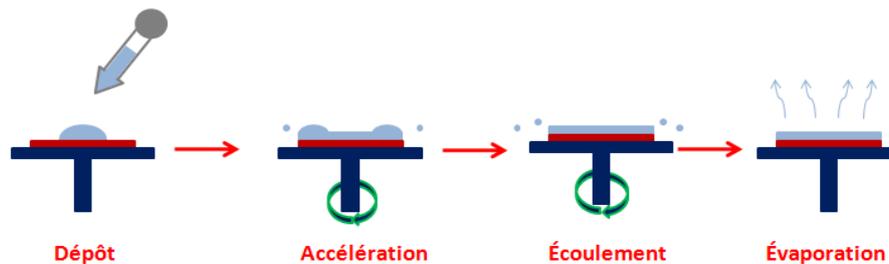
*Figure III. 4: Dépôt par Dip-Coating.*

Tout d'abord le substrat est immergé dans la solution à une vitesse constante suivie d'un certain temps de suspension dans le but d'obtenir un mouillage optimale. Ensuite il est tiré vers le haut (même vitesse), une couche mince de la solution est ainsi transportée. En raison des forces gravitationnelles, l'excès de liquide s'écoule de la surface. L'évaporation du solvant qui va former le film mince peut être favorisée par un séchage. Le film déposé peut être soumis à d'autres traitements thermiques afin d'éliminer les matières organiques résiduelles et de provoquer la cristallisation des oxydes fonctionnels.

### II.2.3. La centrifugation « Spin-Coating »

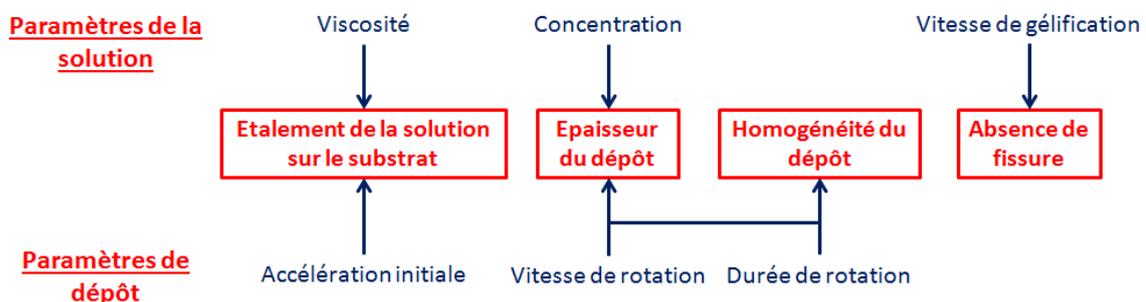
Le revêtement par centrifugation (Spin coating) est utilisé depuis plusieurs dizaines d'années pour la préparation des films minces. Le procédé consiste à déposer une petite « goutte » du sol au centre d'un substrat, puis de faire tourner le substrat à grande vitesse (typiquement de

l'ordre de 3000 tours par minute). Le liquide est expulsé de la surface du substrat en raison du mouvement de rotation et une couche assez mince tourne avec le substrat. En continuant la rotation à une vitesse constante, l'épaisseur du film se réduit et devient plus uniforme. En outre de la concentration de la solution, la combinaison « vitesse et temps de rotation » sélectionnée va généralement définir l'épaisseur du film final. Le dépôt par Spin - coating est représenté figure III.5.



**Figure III. 5 : Principe de dépôt par Spin – Coating.**

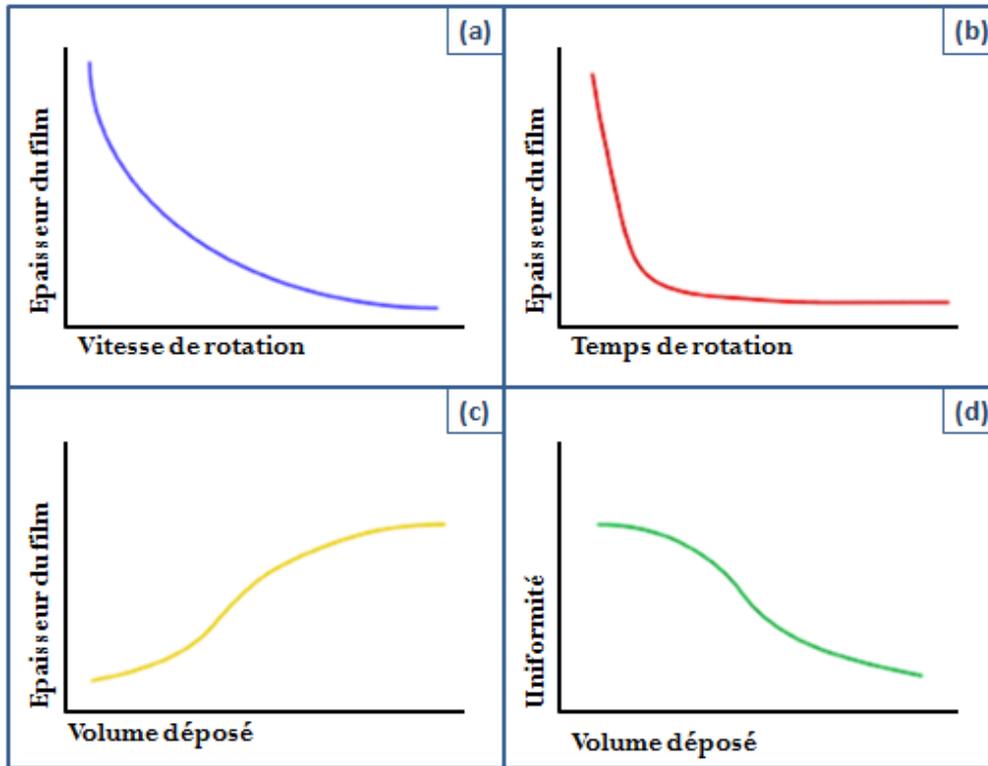
Nous pouvons diviser les paramètres influençant les propriétés des films préparés par voie Sol-Gel/Spin-Coating en deux parties : les paramètres de la solution (la viscosité, la concentration et la vitesse de gélification) et les paramètres de dépôt (accélération, vitesse et temps de rotation). La figure III.6 présente la relation entre ces paramètres pour contrôler les propriétés finales du film. En fait l'accélération initiale de la tournette est responsable de l'étalement de la solution, plus la solution est visqueuse plus il est difficile de l'étaler parfaitement sur le substrat. Donc l'accélération doit être choisie en fonction de la viscosité de la solution pour un meilleur étalement.



**Figure III. 6: Organigramme présentant les relations entre les paramètres expérimentaux liés au procédé Sol-Gel/Spin-Coating.**

Les graphes représentés sur la figure III.7 présentent les tendances générales pour les différents paramètres de dépôt et leur influence sur l'épaisseur du film. Pour la plupart des

matériaux l'épaisseur du film final sera inversement proportionnelle à la vitesse et au temps de rotation (figure III.7 a et b). L'épaisseur finale est aussi proportionnelle au volume déposé (figure III.7c), l'uniformité du film est dépendante aussi de ce volume ; cette épaisseur est uniforme si le volume déposé n'est pas trop élevé (figure III.7d).



*Figure III. 7: Variation de l'épaisseur du film en fonction des paramètres de dépôts.*

### **III. Films minces de BNT par Electro-Spray**

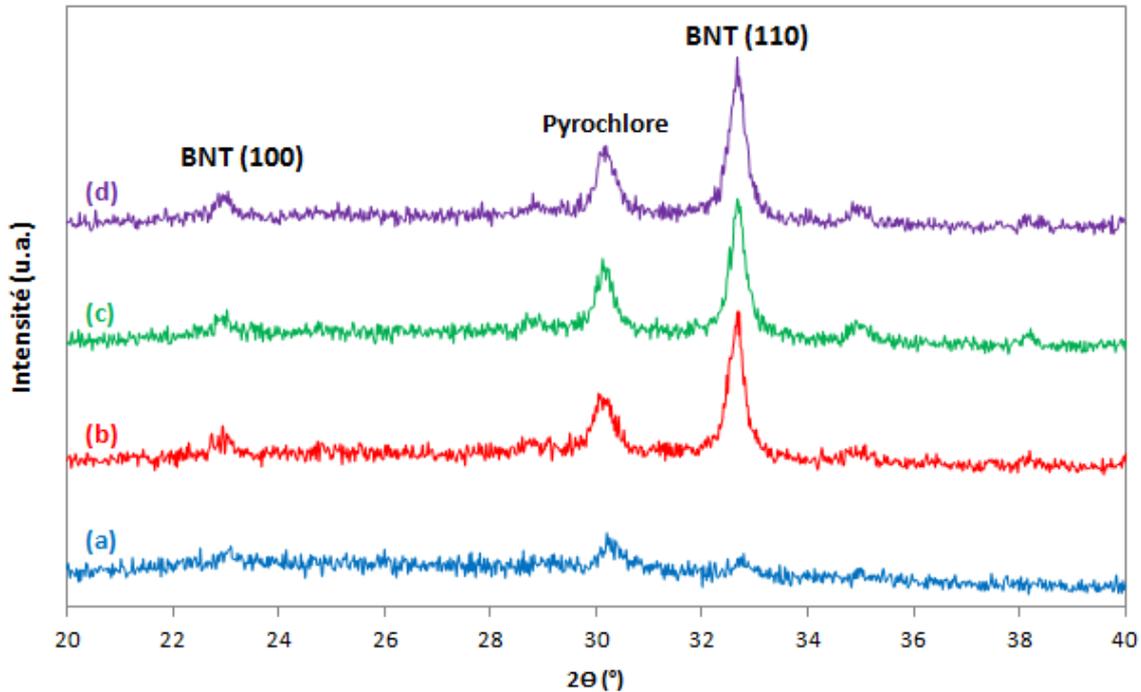
Les premiers dépôts de BNT ont été réalisés à partir d'une solution préparée suivant le protocole expérimental non optimisé (avant l'application des optimisations réalisées en France : dégazage des produits, manipulation sous atmosphère contrôlée, etc.) décrit au chapitre 2. En effet, le sol a été dilué avec l'éthanol pour s'assurer de la dissolution complète de tous les précurseurs et pour l'obtention d'une solution à faible viscosité ce qui est nécessaire pour la formation des petites gouttelettes.

Les dépôts par Electro-Spray ont été réalisés en fixant la distance aiguille substrat à 5 cm et en variant la température de dépôt (température ambiante, 50°C, 75°C et 100°C). Le débit de la solution affecte la taille de la gouttelette à déposer (la taille diminue en diminuant la débit) [170] ; alors le flux d'alimentation a été fixée à 0,02 ml / h pour donner des gouttelettes de taille modérée afin de ne pas obtenir les cas (A) ou (D) de la figure III.3. La tension appliquée entre l'aiguille et le collecteur était de l'ordre de 15 kV. Après 1 heure de dépôt, les films ont été recuits à l'aide d'un four Nabertherm pour 1 heure à 650°C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films de BNT déposés sur verre avec l'Electro-Spray pour une distance aiguille-substrat de 5 cm sont présentés en Figure III.8. Ces films ont été préparés en variant la température de dépôt. Après chaque dépôt un recuit à 650°C (pour 1 heure) est appliqué pour la cristallisation du film. Le film déposé à température ambiante ne montre aucune phase de cristallisation de BNT. En augmentant la température du substrat à 50°C lors du dépôt, les films obtenus après recuit sont polycristallins, les diagrammes présentent les réflexions (100) et (110) de BNT au voisinage des angles 22,8° et 32,7°, respectivement. Un pic est présent à 30° qui correspond à une phase secondaire qui a été rapportée dans des nombreuses études de couches minces de BNT par voies Sol-Gel. Cette phase apparaît sous forme d'une pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ). Certains auteurs ont précisé que cette phase est de  $Bi_2Ti_2O_7$  [90] [171] [172] [173]. Nous allons faire une étude détaillée pour mieux comprendre l'origine de cette phase dans la partie des dépôts des films de BNT par Spin-Coating.

En augmentant les températures du substrat (donc du dépôt) au-delà de 100°C, la transformation en phase vapeur est accélérée ; le dépôt est donc dans la forme D (figure III.3). Une odeur piquante s'est dégagée : nous supposons que c'est en raison de l'évaporation de l'acide acétique (qui a une température d'ébullition autour de 118°C) avant

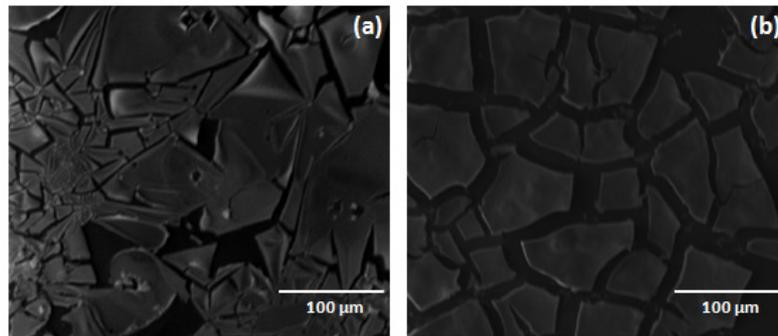
le dépôt de la gouttelette sur le substrat. Les températures de dépôt ont été limitées donc à 100°C.



**Figure III. 8:** diagramme de diffraction des rayons X des films de BNT déposés pour une distance aiguille-substrat de 5 cm à (a) température ambiante, (b) 50°C, (c) 75°C et (d) 100°C.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour déterminer la microstructure des films de BNT déposés par Electro-Spray. La figure III.9 présente les micrographies MEB des films de BNT déposés pour une distance aiguille-substrat de 5 cm à température ambiante et à 50°C ; ces films ont été recuits à 650°C pour 1 heure. La morphologie de l'échantillon déposé à température ambiante montre que la couche n'est pas adhérente au substrat et qu'il existe beaucoup de fissures au niveau de la couche (figure III.9a). L'augmentation de la température du substrat lors du dépôt a amélioré l'adhérence mais le problème des cassures de la couche persiste (figure III.9b). En effet, le film déposé à température ambiante est équivalent au procédé A présenté sur la figure III.3 (§ II.2.1) : la gouttelette s'est déposée sur le substrat avec une grande quantité de solvant, ce qui a provoqué lors du recuit à haute température (650°C) une « explosion » de la couche à cause des contraintes thermiques importantes. Alors que pour le film déposé à 50°C, la couche contient moins de solvant comme les gouttelettes déposées ont reçu une température qui favorise l'évaporation de solvant lors du dépôt. Le problème des fortes cassures peut être

attribué à la qualité du substrat utilisé qui n'a pas pu supporter des températures de recuit assez élevées.

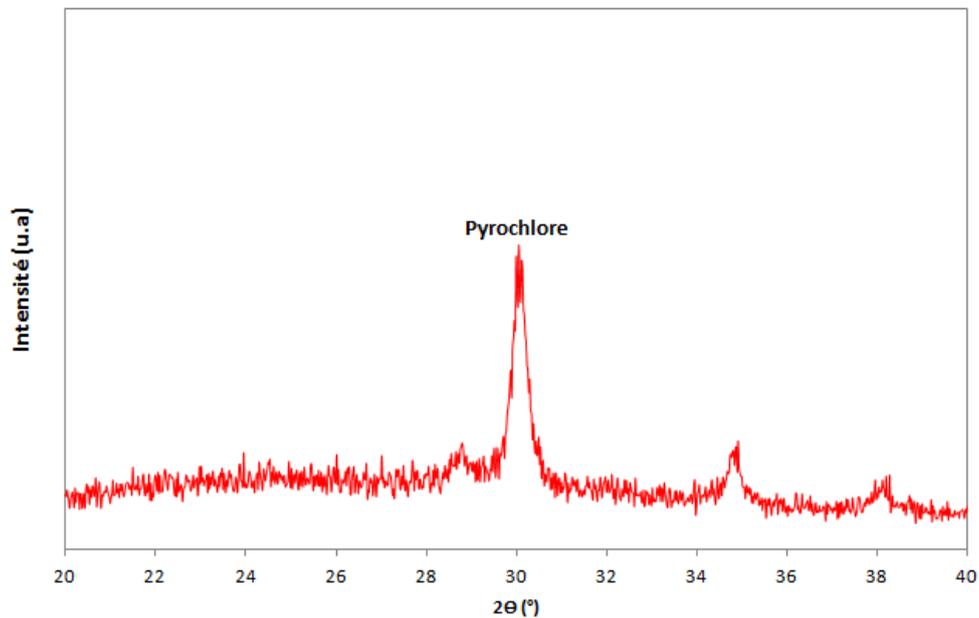


**Figure III. 9: Images des surfaces des échantillons de BNT déposés pour une distance aiguille-substrat de 5 cm à (a) température ambiante et (b) 50°C.**

Nous avons présenté dans cette partie des dépôts de films de BNT par Electro-Spray. Cette première étude a mis en évidence l'influence de la température de dépôt sur la morphologie et la cristallisation: les propriétés structurales et microstructurales ont montré des premiers résultats encourageants. En fait le BNT par Electro-Spray n'a jamais été rapporté jusqu'à maintenant. Nous avons tenté de prendre ce chemin de dépôt en raison de la disponibilité de cette technique au laboratoire. Le processus (solution / dépôt) a besoin de beaucoup d'optimisations. En fait les paramètres à contrôler dans le cas de dépôt par Electro-Spray sont nombreux. La majorité de ces paramètres est reliée au système (distance, température du substrat, voltage, flux, temps de dépôt, etc.), ajoutons les paramètres de la solution (chapitre 2 – paragraphe III.5), donc il fallait étudier ces paramètres séparément. Notre travail s'est plutôt dirigé vers les dépôts de BNT par Spin-Coating (technique disponible dans le laboratoire français) où les paramètres de la solution et des traitements thermiques jouent un rôle capital au niveau des propriétés structurales et microstructurales des films.

Nous avons donc testé le dépôt de la solution (préparée au Liban et destinée à l'Electro-Spray) par une tournette (Spin Coater) au LPA. Des films composés de 6 couches ont été préparés pour une vitesse de rotation de 3000 tr/min sur des substrats de verre. Le choix de la vitesse de rotation, et de l'accélération initiale, ont été définies de sorte que nous obtenions un meilleur étalement et une homogénéité de distribution de la solution sur le substrat. Un recuit final à 650°C pour une heure est appliqué pour la cristallisation du film (équivalent à celui utilisé pour l'ESD). Le diagramme de diffraction par rayons X de cet échantillon,

présenté figure III.10, montre une phase dominante à 30° (la pyrochlore) et aucune phase de BNT.



***Figure III. 10: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur un film de BNT à 6 couches déposé sur un substrat de verre et suivi d'un recuit conventionnel final.***

Ce résultat nous a poussés à mieux étudier le protocole de dépôt par Spin-Coating donc la voie Sol-Gel sans la combinaison avec la technique de dépôt par Electro-Spray. Des dépôts de BNT ont été réalisés au sein de l'équipe MIMM (France) sur des substrats de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si qui supportent les hautes températures demandées pour la cristallisation de nos films et peuvent être utilisés pour les mesures électriques.

## **IV. Films minces de BNT déposés par voie Sol-Gel**

Le protocole expérimental optimisé décrit au chapitre 2 a abouti à un sol stable qui va être utilisé pour les dépôts de films minces de BNT à l'aide d'une tournette (Spin-Coater) sur des substrats de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Cette étude a été réalisée au sein de l'équipe MIMM en se basant sur les premiers résultats obtenus au LPA au niveau des dépôts de BNT sur des substrats de verre. Dans un premier temps, nous avons étudié les paramètres de dépôt et de séchage des films de BNT en appliquant des recuits conventionnels (similaires à ceux utilisés pour le BNT/Electro-Spray). À l'aide d'une plaque chauffante, les films ont été séchés pendant 5 minutes, et un recuit est appliqué pour 1 heure à 650°C (en utilisant un four Nabertherm).

### **IV.1. Etude des paramètres du séchage et de dépôts**

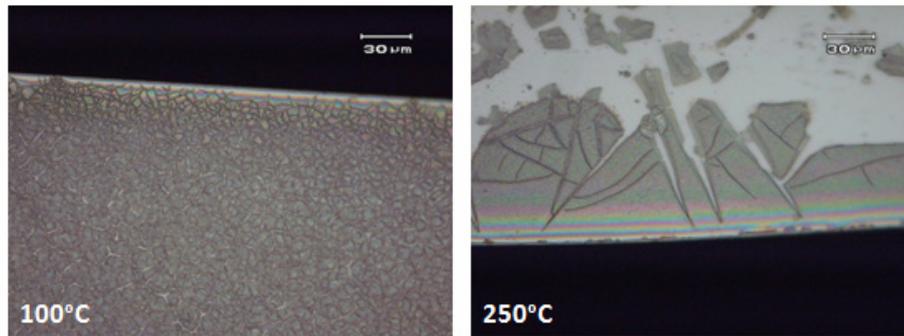
Tout d'abord les paramètres de dépôts ont été définis de sorte que le film présente un étalement parfait et une épaisseur homogène. La vitesse de rotation a été fixée à **3000 tr/min** pour assurer un dépôt homogène en épaisseur. Alors que l'accélération initiale de la tournette quant à elle a été fixée à **30 000 tr/min<sup>2</sup>** pour toutes nos expériences.

En fixant ces paramètres pour tous les dépôts, nous avons étudié l'influence de l'étape de séchage qui doit être appliquée pour éliminer la quantité de solvant en excès, ainsi que les matières organiques attachés aux ions métalliques avant la phase de cristallisation. Contrairement aux systèmes des poudres céramiques préparés par voie sol-gel, les couches minces subissent une étape de gélification et de séchage en même temps. L'effet est tel que le séchage et la gélification sont en grande partie achevés à la fin de l'étape de dépôt par centrifugation en laissant le temps aux liaisons M-O-M de se faire après. Au cours de l'étape de séchage, l'épaisseur du film se réduit de 50 à 70% de la valeur initialement déposée.

La figure III.11 présente les images prises au microscope optique des surfaces de 2 échantillons composés d'une seule couche préparés en fixant la vitesse de rotation de la tournette à 3000 tr/min et en variant la température de séchage (100 et 250°C).

Comme le film gélifié est bloqué par le substrat des contraintes importantes se développent pendant l'étape de séchage [129]. Ces contraintes augmentent la probabilité d'apparition de fissures dans le film. Un séchage à 250°C provoque des fissures au niveau du film, alors

qu'en diminuant la température de séchage, donc les contraintes causées par le séchage, la densité des fissures a diminué.



**Figure III. 11: Images des surfaces des échantillons à une couche préparés à 3000 tr/min en variant la température de séchage.**

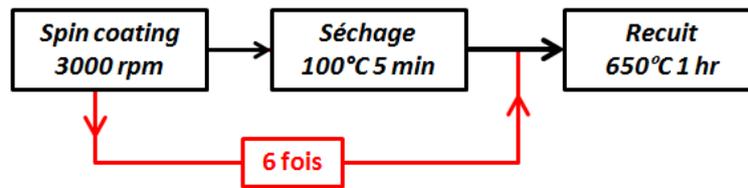
Une température de séchage de 100°C est suffisante pour la gélification de la couche déposée. Cette température sera utilisée par la suite pour le séchage de nos films pour éviter l'apparition des fissures dans les films.

#### **IV.2. Dépôts multicouches**

En prenant en compte les dépôts de films de BNT préparés au LPA (Liban) sur des substrats de verre et l'étude des paramètres de dépôts et du séchage effectuée à l'IEMN (France), des films de BNT ont été déposés à partir d'une solution préparée en France (protocole LPA – Liban) sur un substrat de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, à une vitesse de rotation de 3000 tr/min, séchés à 100°C pour 5 min et recuits pour 1 heure à 650°C.

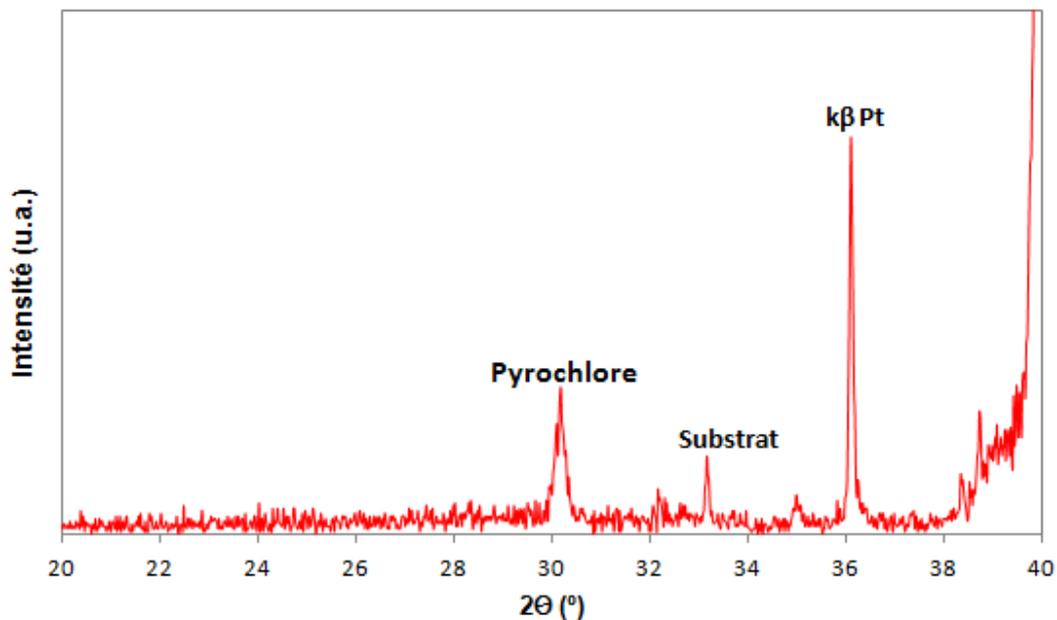
Tout d'abord un film à couche unique a été préparé, la diffraction par rayons X a été ensuite utilisée pour déterminer la cristallisation du film : aucun pic caractéristique a été détecté. L'absence des pics sur le diagramme de diffraction des rayons X peut être attribuée à l'épaisseur faible du film (l'épaisseur d'une couche est de l'ordre de 50 nm).

Pour résoudre le problème de l'épaisseur, nous avons préparé des films multicouches pour obtenir une épaisseur d'une centaine de nanomètres. Cet échantillon a été préparé à partir du dépôt de 6 couches du sol de BNT à 3000 tr/min en appliquant un séchage à 100°C pour 5 minutes après chaque dépôt. Un recuit final, équivalent à celui utilisé dans le process Liban, est appliqué à 650°C pour 1 heure (figure III.12).



**Figure III. 12: Procédé utilisé pour la préparation des films multicouches.**

Le diagramme de diffraction par rayons X de cet échantillon est présenté figure III.13 et ne montre aucune phase de BNT. Le pic correspondant à la phase pyrochlore est présent à  $30^\circ$  comme dans le cas de BNT préparé par Spin-Coating sur des substrats de verre au Liban (§ III - figure III.10).



**Figure III. 13: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur un film de BNT à 6 couches suivi d'un recuit conventionnel final.**

Les premiers essais de fabrication de films de BNT par Sol-Gel réalisés au sein de l'équipe MIMM en reprenant le processus initié au LPA (Liban) ont montré la nécessité d'introduire des optimisations au protocole de dépôt et/ou de la solution pour contrôler la phase de cristallisation. Et pour éviter la formation de la phase pyrochlore, il a été rapporté dans la littérature de mettre en oeuvre des recuits après chaque dépôt pour cristalliser chaque couche séparément [174], d'appliquer une pyrolyse complète [109] ou d'ajouter un excès des précurseurs de Na ou de Bi [175].

En effet le recuit après chaque dépôt va diminuer les contraintes thermiques qui se présentent lors de la montée en température et qui engendre un problème de stoechiométrie. Sachant que le sodium (Na) et le bismuth (Bi) sont des éléments volatils, l'apparition des phases secondaires peut être attribuée donc à un manque d'élément (Na et/ou Bi) au niveau de site A [96]. Ce manque a pour origine soit un excès/déficit initial dans la solution soit une évaporation des éléments durant la longue période de traitement thermique [90].

Donc pour limiter le problème d'évaporation des éléments au cours des longs traitements thermiques, nous allons intégrer le procédé thermique rapide pour la cristallisation de nos films, et ensuite nous étudierons la composition de la solution et également l'influence de la pyrolyse sur la densification.

Dans toutes les expériences suivantes le recuit conventionnel a été remplacé par le recuit rapide qui va être détaillé dans les paragraphes suivants.

## **V. Films minces de BNT : Recuit Rapide**

Les premières expériences ont montré la nécessité d'introduire des optimisations à notre protocole de fabrication de couche minces de BNT pour améliorer la morphologie et la cristallisation des films. Dans toutes nos expériences le four conventionnel est remplacé par un four rapide. Alors dans un premier temps nous allons présenter ce four et expliquer l'objectif de son utilisation. Dans la partie suivante nous allons étudier la pyrolyse et le recuit rapide après chaque dépôt. Ensuite des variations de la composition sont appliquées pour bien identifier et éliminer la phase de pyrochlore. Finalement nous présentons une étude de la température de recuit. Cette partie a donc pour objectif de déterminer les températures convenables pour la densification et la cristallisation des films et la composition optimale de la solution de BNT.

### **V.1. Le four à recuit rapide**

D'une manière générale le four à recuit rapide est un outil qui permet des recuits thermiques rapides (Rapid Thermal Processing – RTP). Le RTP offre la possibilité d'appliquer des taux de chauffage et de refroidissement de plusieurs centaines de °C/s et de mener des recuits de quelques secondes [176].

#### **V.1.1. Présentation du four rapide**

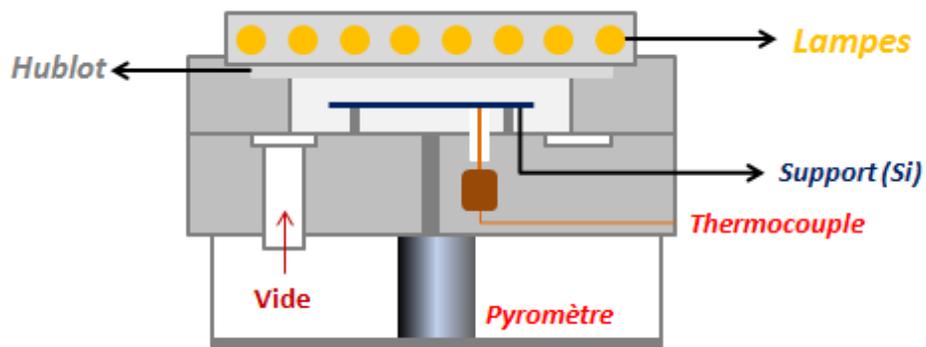
Pour la cristallisation de nos films, nous avons utilisé un J.I.P.ELEC. Ce four, représenté figure III.14, permet d'atteindre une température autour de 1000°C pendant plusieurs secondes. Il est divisé en 4 parties principales: la chambre du réacteur, l'ensemble du pompage, l'ensemble de commande de programmation et l'ensemble du contrôle électronique du four.

La figure III.15 montre un dessin schématique de la chambre du réacteur de ce RTP. Le support (un échantillon de Silicium) repose sur trois petites pinces qui à leur tour sont montées sur une bride qui supporte le pyromètre optique et le système d'injection des gaz. Le support est chauffé par des lampes disposant d'un large spectre en longueur d'onde et l'absorption se fait essentiellement dans l'infrarouge ; ces lampes sont situées dans la partie supérieure du réacteur. La température peut être mesurée à l'aide d'un pyromètre (IRCON Modline 44) qui examine le support à travers une fenêtre de quartz et mesure l'intensité de la

lumière émise par le support ou à l'aide d'un thermocouple (type K) qui est en contact direct avec le support.



*Figure III. 14: (a) Photo de l'ensemble du four à recuit rapide J.I.P.ELEC ; (b) et (c) photos de la chambre du réacteur ouvert.*



*Figure III. 15: Schéma représentatif de la coupe transversale du réacteur du RTP.*

Le pompage du réacteur se fait par une pompe primaire à travers une vanne de régulation de vide. Une jauge capacitive, reliée à un contrôleur de pression, est responsable de la mesure de

pression. L'opération (température, temps, pompage, etc.) est contrôlée par un ensemble de programmation placé sur la face d'avant.

### V.1.2. Méthode du chauffage dans un RTP

Le principe opérationnel d'un RTP est le transfert de chaleur par rayonnement. L'échauffement est donc fait à l'aide d'une rampe de lampes (halogène) dans une chambre bien isolée. Le procédé thermique rapide consiste donc à chauffer le support par ces lampes. La majorité du rayonnement émis se situe dans l'infrarouge avec des longueurs d'onde allant de 0,3 à 3  $\mu\text{m}$  (figure III.16a). L'avantage de l'utilisation d'un échantillon de silicium comme support est qu'il a un coefficient d'absorption qui est non-nulle sur une large gamme du spectre irradié (figure III.16b). Donc les photons ayant une longueur d'onde inférieure à 1100 nm sont absorbés par le support. L'absorption des rayons par le Silicium permet une élévation rapide de la température et ensuite un traitement thermique du film de BNT.

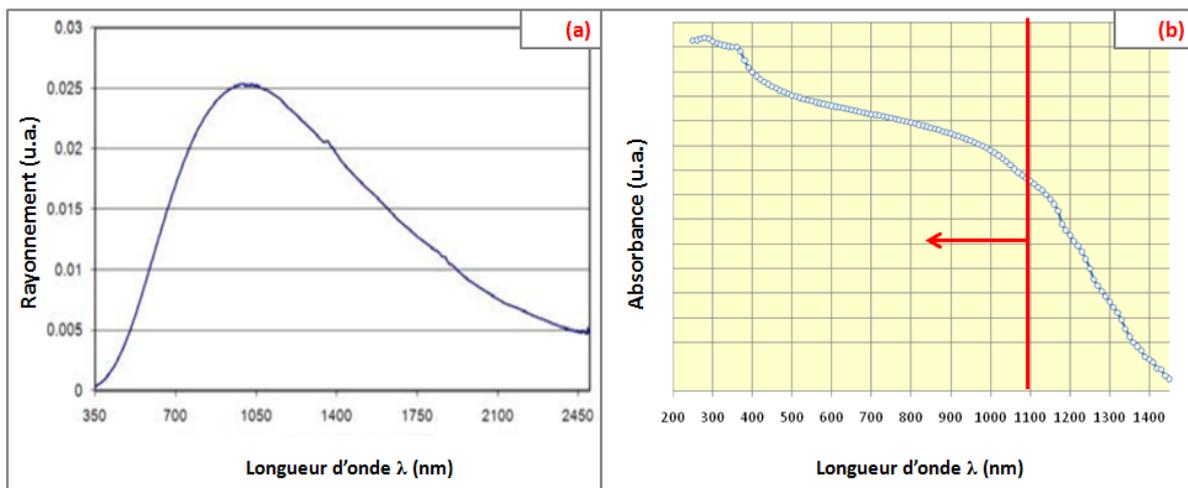


Figure III. 16: (a) spectre d'émission d'une lampe halogène [177]; (b) spectre d'absorption de Silicium.

### V.1.3. Pourquoi le RTP ?

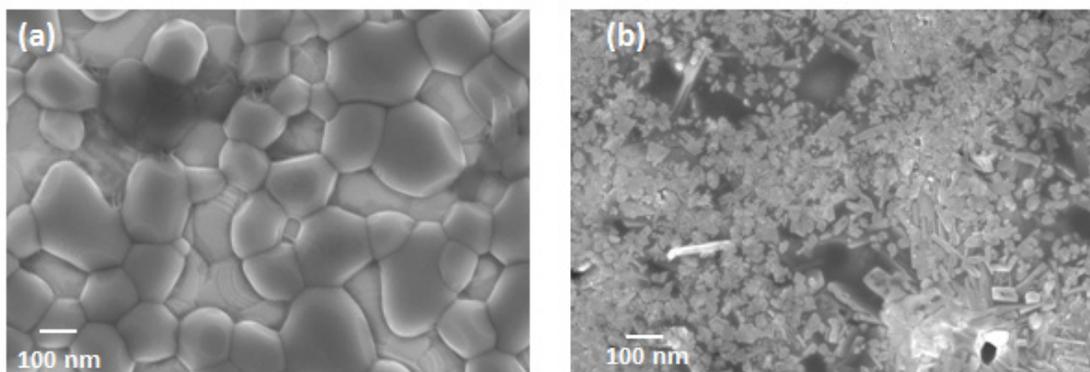
Les premiers dépôts de BNT (préparés par Electro-Spray et Spin-Coating) ont montré que le recuit conventionnel favorise la formation d'une phase pyrochlore. Comme nous avons déjà expliqué dans les paragraphes précédents, ces phases secondaires ont pour origine l'évaporation et/ou le manque de certains éléments chimiques (Na et/ou Bi) [96] [90] [175] [178].

En fait, d'une manière générale la formation d'une phase lors de l'étape de cristallisation dépend de la cinétique de nucléation de cette phase. Dans le cas de la formation de la phase pérovskite, une déviation de la stoechiométrie (en raison d'évaporation de certains éléments par exemple) peut déstabiliser cette phase et provoquer donc la formation des phases secondaires (dans notre cas c'est la pyrochlore). Etant donné que des facteurs extrinsèques, comme la vitesse de chauffage, peuvent contrôler la cinétique des réactions de formation des phases, l'application des chauffages à vitesse élevée favorise donc la cristallisation du matériau dans la phase pérovskite [179].

L'utilisation du RTP offre un autre avantage par rapport au système de recuit conventionnel utilisé pour la cristallisation de nos films : la réduction du temps de recuit à haute température ce qui réduit les interactions entre le film déposé et l'électrode inférieure.

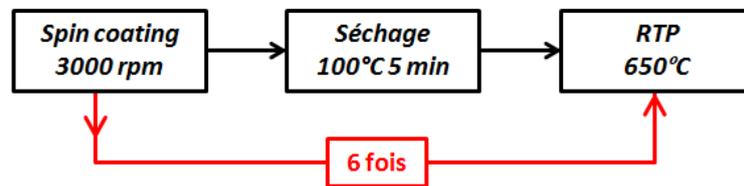
## **V.2. Premiers dépôts avec le RTP**

En prenant en compte les études des paramètres de dépôts et de séchage définis précédemment en recuit conventionnel (3000 tr/min et 100°C pour le séchage), nous avons testé le dépôt à couche unique en faisant un recuit à l'air et un autre sous vide à 650°C en utilisant le RTP. Les images MEB de la figure III.17 montrent la morphologie de surface de ces échantillons. Le film recuit à l'air est formé des grains denses et presque uniformes alors que pour le recuit sous vide nous n'avons pas une uniformité dans la forme, la surface est inhomogène, le film n'est pas densifié. Alors pour les recuits suivants nous les avons faits à l'air.



**Figure III. 17: Image obtenue par MEB d'une couche de BNT déposée à 3000 tr/min et recuite (a) à l'air et (b) sous vide.**

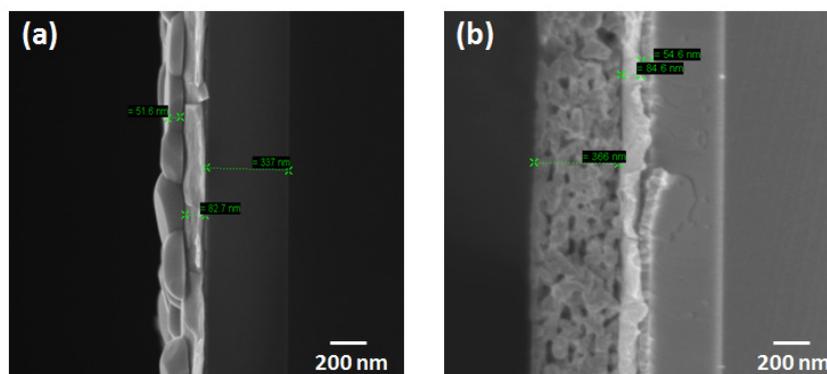
Ensuite nous avons préparé des films multicouches en utilisant le RTP (figure III.18). Un échantillon a été préparé en déposant 6 couches à l'aide de la tournette et en appliquant un recuit rapide à 650°C après chaque dépôt.



**Figure III. 18: Procédé utilisé pour la préparation des films à l'aide du RTP.**

Les images MEB de la vue en tranche des échantillons composés d'une couche et de 6 couches sont représentés figure III.19. L'épaisseur d'une couche de BNT recuit en utilisant le RTP est de l'ordre de 52 nm (figure III.19a). Alors qu'en regardant la vue de tranche du film composé de 6 couches (figure III.19b), nous trouvons que le recuit après chaque dépôt permet la cristallisation de chaque couche, mais le problème est au niveau de la densification de la couche ; le film obtenu n'est pas densifié. Une épaisseur de l'ordre de 360 nm a été mesurée.

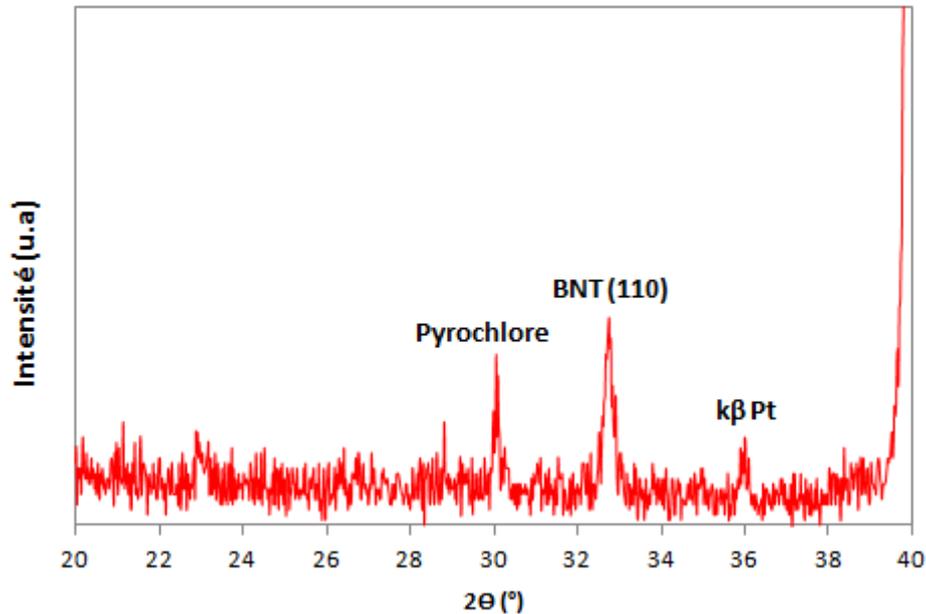
Ce qui est remarquable qu'il n'y a aucune dégradation du substrat avec le recuit à l'aide du RTP.



**Figure III. 19: Images obtenus par MEB des coupes transversales des films de BNT : (a) une couche et (b) 6 couches.**

La figure III.20 montre le diagramme de diffraction par rayons X de l'échantillon à 6 couches. Ce diagramme présente un pic caractéristique du BNT autour du 32,7° et un pic à 30° correspondant à la phase pyrochlore déjà obtenue. L'intégration du RTP dans notre procédé de fabrication de films minces de BNT a amélioré la cristallisation, mais nous n'avons pas eu la réponse attendue aux RX. En effet la vue de tranche de cet échantillon a montré un film composé de plusieurs couches non-densifiées (le film est trop poreux), ce qui peut expliquer la faible intensité du pic de BNT. Une étape intermédiaire est donc ajoutée

entre le séchage et le recuit pour la densification de chaque couche (et ensuite la réduction des pores) avant la cristallisation. Nous avons étudié la pyrolyse qui est un traitement thermique secondaire appliqué après le séchage et capable de densifier la couche.

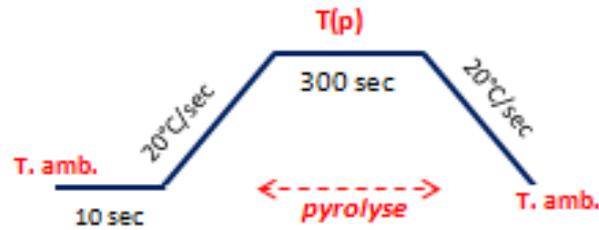


*Figure III. 20: Diagramme de diffraction des rayons X de film de BNT composé de 6 couches.*

### **V.3. La pyrolyse**

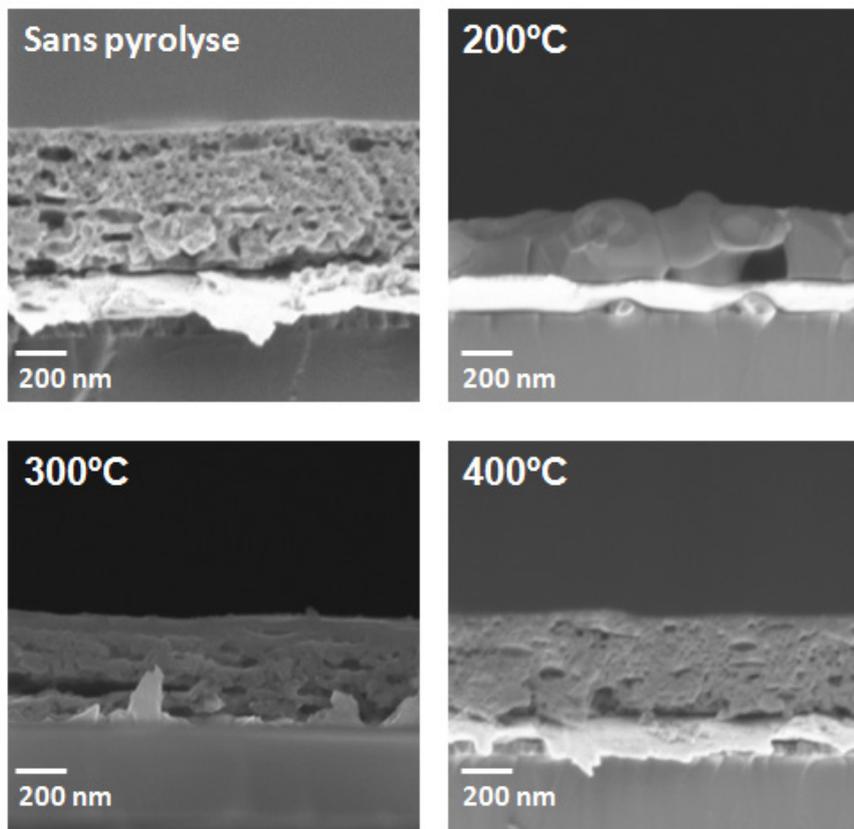
Après le séchage, le film déposé est un gel amorphe de composés organométalliques. Donc comme déjà défini dans le chapitre 2 (§ III.2), un gel est constitué d'un réseau poreux continu 3D entouré et supporté par une phase liquide continue. Afin d'éliminer les composants organiques et le liquide résiduel (la phase liquide qui peut contenir du solvant, complexant, etc.), une étape secondaire est appliquée, c'est la pyrolyse qui implique un traitement thermique entre 200 et 500 ° C. Après cette étape, le film est amorphe mais dense prêt à la cristallisation.

Afin d'étudier et d'améliorer la densification des films, une série d'échantillons à 4 couches a été préparée avec ou sans l'étape de pyrolyse entre chaque couche. A noter que cette étape a été achevée dans le RTP en utilisant le procédé indiqué sur la figure III.21.



**Figure III. 21: Procédé utilisé lors de la pyrolyse dans le RTP.**

Différentes températures de pyrolyse ont été utilisées (200, 300 et 400°C) et les images MEB des coupes transversales des films pyrolysés mais non recuits sont représentés sur la figure III.22.



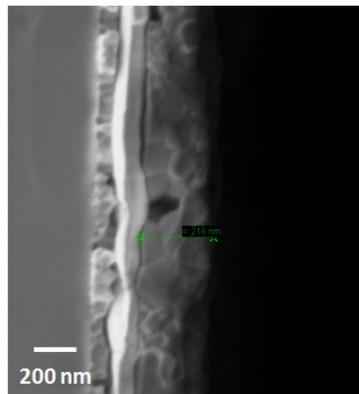
**Figure III. 22: Images obtenus par MEB des coupes transversales des films de BNT traités à des températures de pyrolyse différentes.**

Une évolution évidente de la morphologie peut être observée en fonction de la température. Une densité de pores de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre importante existe dans l'échantillon qui n'a pas reçu une étape de pyrolyse après chaque dépôt, ces porosités sont très certainement le résultat de la libération de gaz pendant le traitement thermique. La densité de pores est considérablement réduite et les films sont beaucoup plus denses lorsque l'on

augmente la température de pyrolyse. Il est remarquable d'observer que le film est parfaitement dense pour une température de pyrolyse de 200°C.

Dans les étapes suivantes nous allons donc appliquer une étape de pyrolyse à 200°C pour densifier le film avant l'étape de cristallisation.

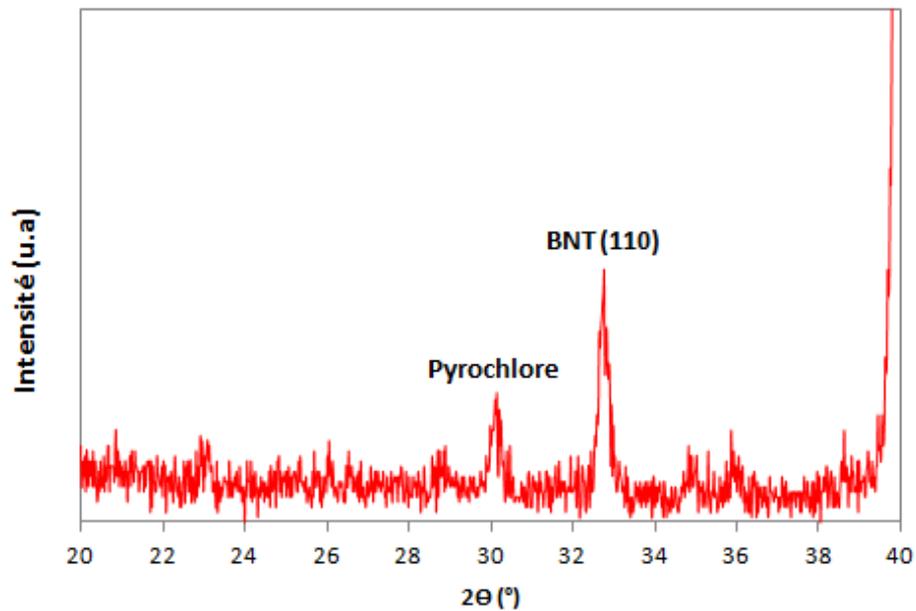
La figure III.23 montre l'image de la tranche du film de BNT pyrolysé à 200°C et recuit à 650°C dans le RTP, l'épaisseur du film est de l'ordre de 220 nm. En comparant la morphologie obtenue avec celle de l'échantillon sans la phase de pyrolyse l'influence de cette étape sur la densification du film est claire : un film bien dense est formé, les pores (espaces vides) entre chaque couche ont bien diminué.



**Figure III. 23: Image MEB de la coupe transversale du film de BNT pyrolysé à 200°C et recuit à 650°C dans le RTP.**

L'étude de cristallisation du film en utilisant la diffraction des rayons X n'a pas montré une évolution importante, nous n'arrivons pas à éliminer la phase secondaire (figure III.24). Alors l'étape de pyrolyse a aidé à la densification du film sans changer la phase de cristallisation. Une étude de la composition de la solution est donc devenue nécessaire pour essayer de comprendre l'origine de cette phase.

Alors l'introduction du RTP et l'application d'un recuit après chaque dépôt dans notre procédé de fabrication a permis la cristallisation de BNT avec une phase secondaire minoritaire. Le traitement thermique intermédiaire (la pyrolyse) après chaque dépôt a amélioré la densification des films de BNT sans évolution de la cristallisation. Cependant cette étude a montré que le problème de l'apparition de la pyrochlore n'est pas purement lié à l'évaporation d'élément durant le recuit (au moins dans le cas des recuits rapides). Donc le problème majeur est au niveau de la composition de la solution.



**Figure III. 24:** Diagramme de diffraction des rayons X de film de BNT pyrolysé à 200°C et recuit à 650°C dans le RTP.

#### V.4. Etude de la composition

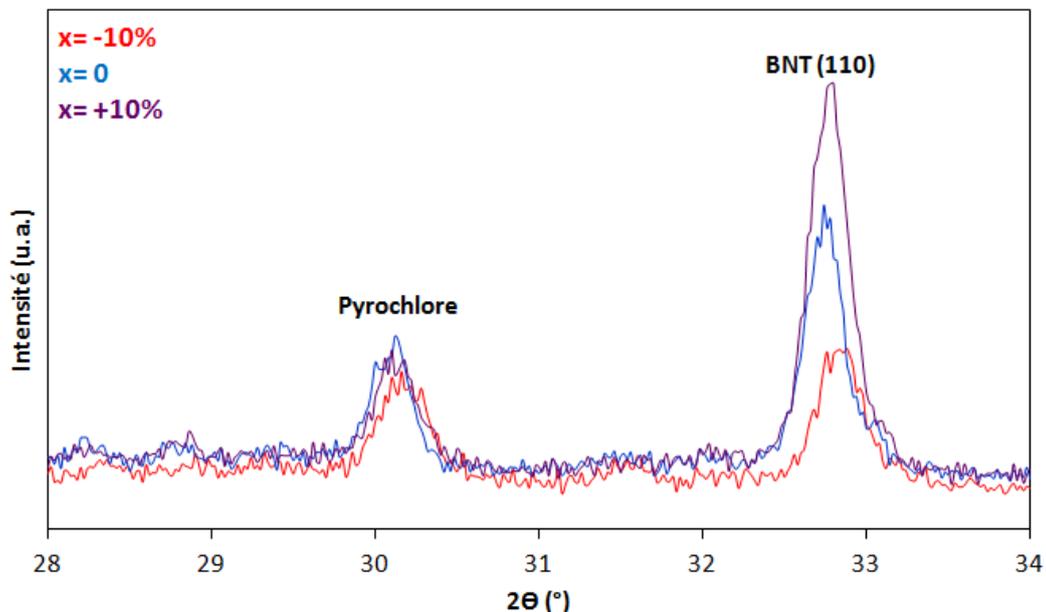
Dans cette partie, nous allons étudier l'évolution structurale de films de BNT non-stœchiométrique au niveau du site A (de la maille pérovskite) à partir de mesures de diffraction par rayons X. En parallèle une étude de la composition des films a été menée en utilisant la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (*EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Les analyses d'EDS de ces films sont présentées dans l'annexe II.

Pour modifier la composition des films, il faut modifier la composition de la solution. Donc des solutions de  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (Sol BNT présenté dans le chapitre 2), de  $(\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  et de  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+y})\text{TiO}_3$  ont été préparées pour cette étude où  $x$  et  $y$  représentent respectivement l'excès/le déficit en Bi et Na dans la solution.

Les films étudiés ont été préparés à partir du dépôt de 6 couches (procédé de la figure III.18) pour obtenir la même épaisseur (~360 nm) ce qui permet une comparaison des intensités des pics présents sur les diagrammes de diffraction RX.

#### V.4.1. Effet de la non-stœchiométrie de Bismuth

Trois échantillons ont été préparés avec  $x = -10\%$  ; 0 et  $+10\%$  moles de Bi dans la solution. Les diagrammes de diffractions des rayons X sont présentés figure III.25 (la mesure est faite entre  $28^\circ$  et  $34^\circ$ ). Dans les trois cas ( $-10$  ; 0 et  $+10\%$ ), nous avons obtenu une cristallisation de BNT avec une phase de pyrochlore. Pour  $x = -10\%$  (déficit en Bi), on observe une faible cristallisation du BNT. L'intensité de pic de diffraction de BNT augmente avec l'ajout de Bi sans aucun changement au niveau de la pyrochlore (même intensité pour les 3 films). La variation de la concentration de Bi dans la solution a affecté la phase de cristallisation de BNT, nous n'avons pas pu éliminer la phase pyrochlore. Alors une étude de la concentration de sodium est nécessaire pour comprendre mieux l'origine de cette phase et ensuite pour l'éliminer.

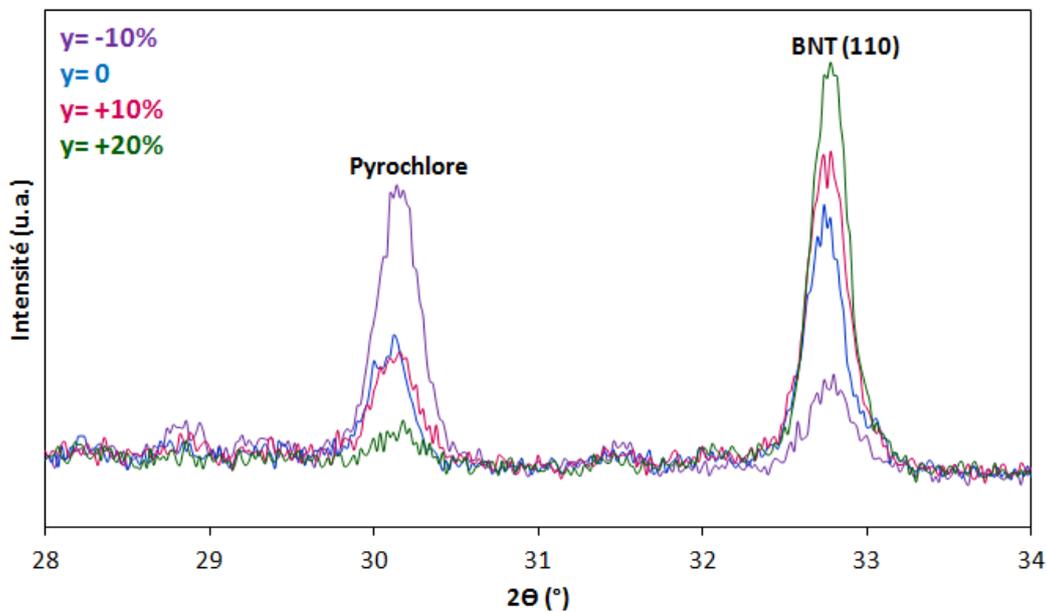


**Figure III. 25: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur des films de BNT préparés à partir des solutions  $Bi_{0.5+x}Na_{0.5}TiO_3$  ( $x = -10$  ; 0 et  $+10\%$ ).**

#### V.4.2. Effet de la non-stœchiométrie de Na

Comme nous l'avons déjà précisé, il faut étudier l'influence de la concentration de sodium sans changer d'autres paramètres. Alors la quantité de Bi est inchangée ( $x = 0$ ). Tout d'abord trois types de solutions ont été réalisées comme dans le cas de l'étude de bismuth :  $y = -10\%$  ; 0 et  $+10\%$  mole de Na. Et dans un deuxième temps, une solution avec 20% d'excès de sodium a été préparée.

La figure III.26 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films de BNT préparés à partir de ces solutions ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+y}\text{TiO}_3$ ). Une solution avec un déficit de 10% de sodium a donné un film ayant une phase dominante de pyrochlore ( $y = -10\%$ ). Alors qu'en augmentant la quantité de sodium dans la solution, l'intensité de pic représentant la pyrochlore diminue pour obtenir à 20% d'excès de Na une « full » cristallisation de BNT.



**Figure III. 26: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur des films de BNT préparés à partir des solutions  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+y}\text{TiO}_3$  ( $y = -10\%$  ;  $0$  ;  $+10\%$  et  $+20\%$ ).**

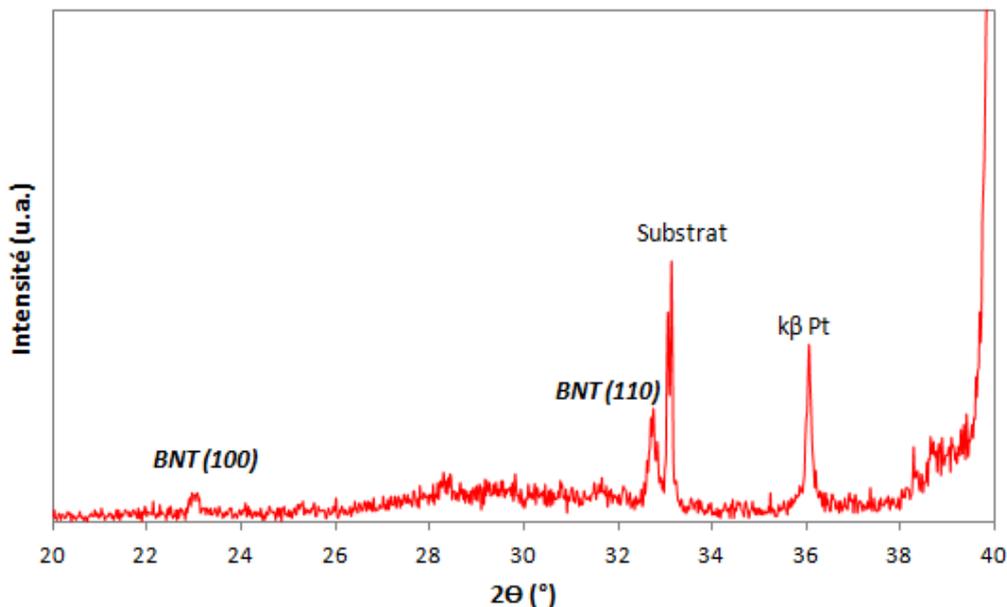
L'étude de la concentration de Bi a montré que l'excès de Bi dans la solution améliore la cristallisation de BNT sans éliminer la pyrochlore. Alors que la variation de sodium nous a montré qu'il y avait un manque au niveau de la quantité de sodium dans la solution car le déficit de Na dans la solution a conduit à la formation d'une phase de pyrochlore dominante, et donc ce manque donne lieu à la formation de cette phase. Ces expériences au niveau de la variation de la composition de la solution nous ont permis de confirmer notre supposition au niveau de la phase de pyrochlore : c'est une phase de  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , et avec un excès de 20% de Na nous avons éliminé totalement la phase de pyrochlore.

Donc dans nos expériences prochaines, nous allons utiliser des solutions avec un excès de 20% de Na.

## V.5. Dépôt final des films minces de BNT

Les résultats obtenus lors de l'étude de la pyrolyse et de la composition de la solution nous ont permis de préparer des films de BNT composés de 6 couches dont chaque couche a reçu un séchage (100°C ; sur plaque), une pyrolyse (200°C ; RTP) et un recuit (650°C ; RTP).

Le diagramme de diffraction par rayons X, présenté figure III.27, montre que cet échantillon est polycristallin, la phase obtenue est bien du BNT. Ce diagramme présente les pics caractéristiques de la structure rhomboédrique du BNT autour du 23,03 et 32,7°.



**Figure III. 27: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur du film de BNT composés de 6 couches.**

Les images MEB de la surface et de la tranche du film de BNT sont représentées figure III.28. Une surface à structure homogène est obtenue (figure III.28a), la densité de pores a diminué par rapport au film préparé sans ces optimisations (figure III.19b). L'image de la tranche montre une uniformité d'épaisseur (~350 nm) ; le problème de densification des couches est résolu : un film bien densifié a été obtenu (figure III.28b).

Finalement, des films de BNT composés de 6 couches (épaisseur ~ 350 nm) ont été préparés en variant la température de recuit (figure III.29). A 700 et 750°C, l'intensité des pics de diffraction est plus élevée et les pics sont plus définis et fins montrant une bonne qualité cristalline du film. Les films minces de BNT présentent une structure pérovskite.

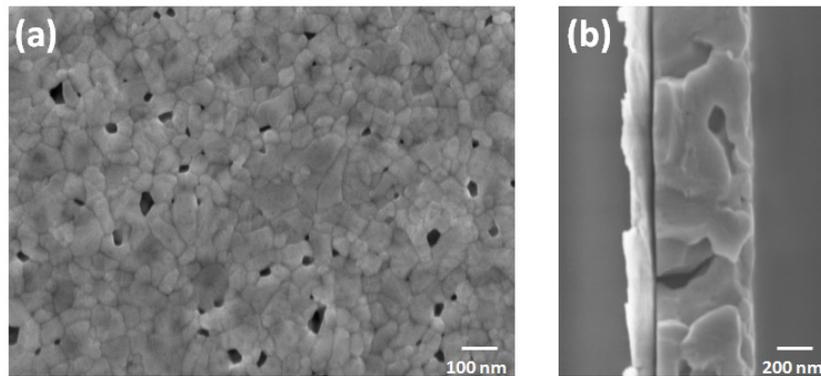


Figure III. 28: Images obtenus par MEB de la surface et des coupes transversales des films de BNT composés de 6 couches.

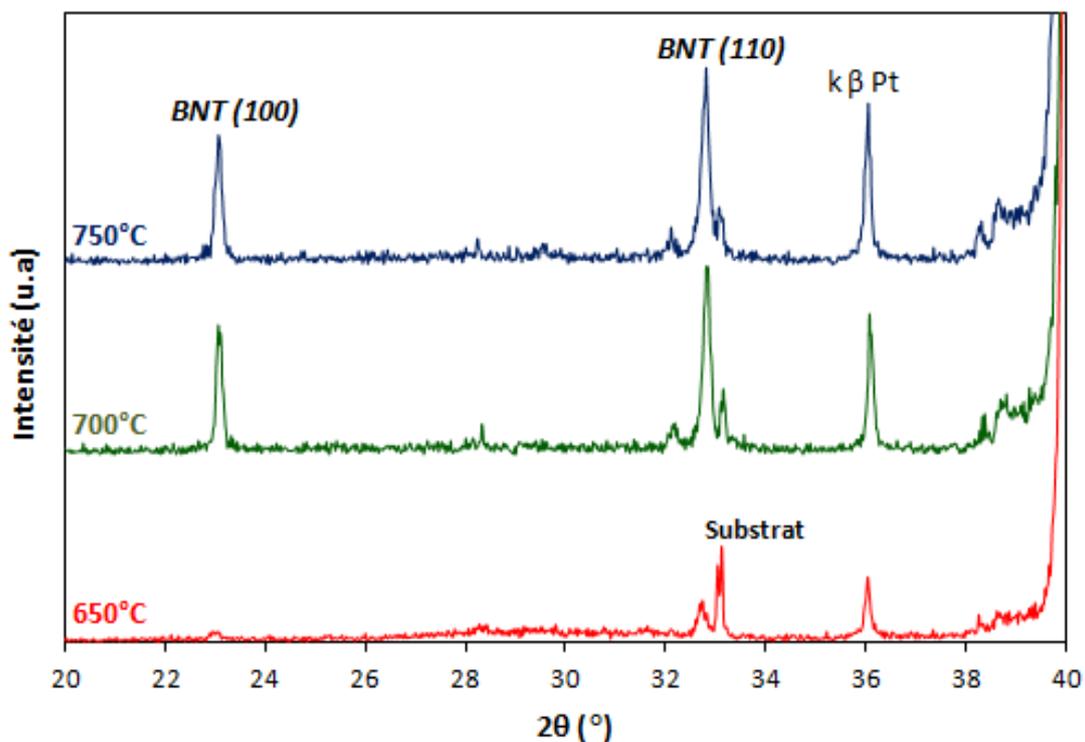
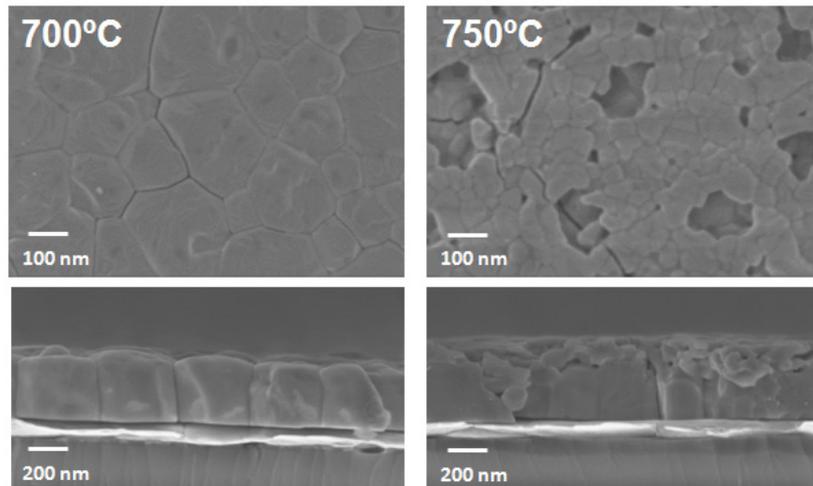


Figure III. 29: Diagramme de diffraction des rayons X de films de BNT recuits à différentes températures.

Les images MEB de la surface et de la tranche des films minces de BNT recuits à différentes températures (700 et 750°C) sont représentées figure III.30. Le film a été complètement cristallisé dans la structure pérovskite à 700°C, les grains sont denses et uniformes ; la taille moyenne est d'environ 100 nm. Cependant, en augmentant la température de recuit les fissures et les pores ont été produits. Les images des tranches des échantillons de BNT montrent une uniformité d'épaisseur pour les 3 films ; le film recuit à 700°C est parfaitement dense.



**Figure III. 30: Images obtenus par MEB de la surface et des coupes transversales des films de BNT recuits à des différentes températures.**

Il existe plusieurs pistes à étudier pour fabriquer des films plus épais; soit par dilution de la solution (donc diminuer l'épaisseur d'une couche et ensuite les fissures qui peuvent apparaissent) ou par introduction des modifications au procédé de fabrication en variant l'application des traitements thermiques en fonction de la couche déposée.

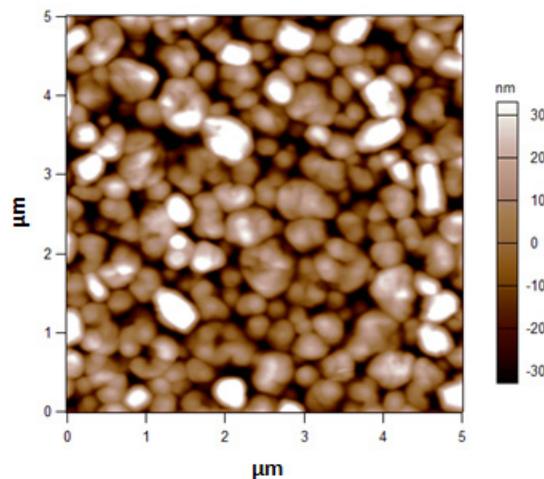
Le tableau III.1 présente les paramètres de dépôts et des traitements thermiques appliqués pour la fabrication de nos films de BNT. Ces films vont être utilisés pour l'étude des propriétés électriques de BNT par voie Sol-Gel comme ils ont montré le meilleur résultat au niveau de la cristallisation et de la morphologie.

<b>Composition de la solution</b>	BNT +20% Na
<b>Substrat</b>	Pt/TiO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si
<b>Traitements thermiques</b>	Séchage 100°C (plaque chauffante) Pyrolyse 200°C (RTP) Recuit 700°C (RTP)
<b>Nombre de dépôts</b>	6
<b>Epaisseur du film</b>	350 nm

**Tableau III. 1: Paramètres de dépôt et de traitements thermiques utilisés pour la fabrication des films minces de BNT par voie Sol-Gel.**

Enfin une étude de l'état de surface et des bandes de liaisons moléculaires ont été menée sur le film de BNT recuit à 700°C en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie Raman, respectivement.

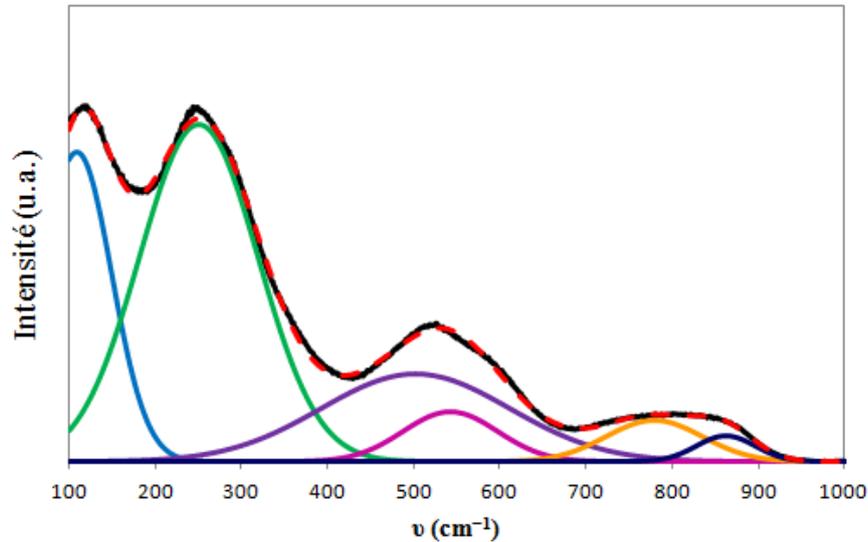
Les caractérisations par AFM en mode contact ont été faites sur des zones de dimensions latérales égales à  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$  (figure III.31). L'image réalisée par AFM montre la même tendance que les images faites en MEB c'est à dire une surface dense et homogène composée de grains uniformes. De l'image AFM il est possible d'obtenir la rugosité moyenne (Root Mean Square Roughness- RMS) de la surface; une valeur de 15,6 nm a été trouvée.



**Figure III. 31: Image de la topographie de la surface du film de BNT recuit à 700°C réalisée par AFM.**

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X et pour détecter les bandes de liaisons faites entre les atomes formant le film. La figure III.32 représente le spectre Raman à la température ambiante du film recuit à 700°C avec RTP.

La décomposition du spectre en utilisant des fonctions gaussiennes, montre six modes de vibration pour le BNT situés à 109, 250, 502, 542, 778 et 861  $\text{cm}^{-1}$ . Ces modes sont attribués aux vibrations Na-O, Ti-O et aux vibrations octaédriques d'oxygène. La technique de décomposition des spectres est donnée en Annexe III.



**Figure III. 32:** *Spectre Raman obtenu sur un film BNT recuit à 700°C avec le RTP.*

Nos résultats sont proches des valeurs obtenues pour le BNT sous forme de céramiques et de films minces [180] [181] [182] et des études théoriques de BNT [183]. La raison du léger décalage peut être l'épaisseur fine des films ou une erreur de mesure à cause de la difficulté de la détection des bandes à faible nombre d'onde.

La décomposition du spectre Raman nous a permis de confirmer les résultats de diffraction des rayons X de la cristallisation des films BNT dans la phase pérovskite rhomboédrique due à l'apparition de bandes d'absorption correspondant à la structure cristalline de matériaux pérovskites.

## **I. Conclusion**

Ce chapitre est une présentation des expériences et des caractérisations structurales et micro structurales faites pour la fabrication des films minces de BNT par voie Sol-Gel.

Les premiers dépôts de BNT ont été réalisés par Electro-Spray à partir d'une solution de BNT préparée au Liban sur des substrats de verre et cristallisés à l'aide d'un four conventionnel. Des films poly-cristallins présentant une phase de BNT avec une phase secondaire ont été préparés pour une distance aiguille-substrat de 5 cm et une température de substrat lors du dépôt de 50°C (recuit 1 heure 650°C). L'épaisseur de ces films est autour de 500 nm, cette valeur diminue en augmentant la distance aiguille-substrat. Le protocole Sol-Gel/ESD a besoin encore d'un nombre important d'optimisations a appliqué, mais ces premiers résultats obtenus sont très encourageants pour des futurs travaux de BNT/ESD comme pour le moment les films minces de BNT préparés par cette technique de dépôt n'ont jamais été rapportés.

Des films de BNT ont été déposés sur des substrats de silicium platinés à l'aide d'une tournette à 3000 tr/min pour 20 secondes. Dans un premier temps nous avons cherché à définir les paramètres de séchage et de dépôts de nos films. Un séchage sur plaque à 100°C après chaque dépôt est indispensable pour gélifier le film et éviter les fissures. Les premières expériences ont montré l'importance de l'application d'un recuit après chaque dépôt pour la cristallisation du BNT, nous avons opté pour le recuit rapide. Nous avons donc remplacé le procédé de recuit conventionnel, qui a été utilisé premièrement pour les films BNT/Electro-Spray, par un procédé thermique rapide (Rapid Thermal Processing – RTP). Le film de BNT, composé d'une couche recuite par le RTP, a une épaisseur de l'ordre de 52 nm.

Les recuits rapides ont favorisé la cristallisation de BNT mais n'ont pas permis d'éliminer la phase secondaire qui apparait dans les films cristallisés. L'étude de la phase de pyrolyse a montré qu'un traitement thermique intermédiaire à 200°C entre le séchage et le recuit est nécessaire pour la densification des films.

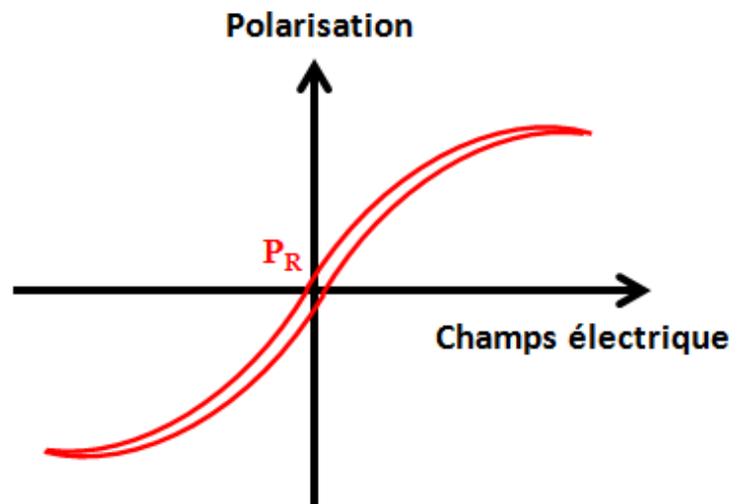
Alors que l'étude de la stœchiométrie de la solution nous a permis d'identifier la phase secondaire, nous avons éliminé cette phase en utilisant un sol de BNT avec un excès de 20% de sodium. Cette partie a mis en évidence le problème existant au niveau de la solution dès le début de nos expériences.

Afin d'obtenir la meilleure cristallisation possible, nous avons étudié les effets des traitements thermiques. Ainsi, nous avons montré l'importance de l'étape de séchage et de la pyrolyse pour l'obtention de la meilleure morphologie. Le recuit doit quant à lui être réalisé à 700°C à l'air en utilisant un RTP.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les caractérisations électriques menées sur les films minces de BNT préparés par voie Sol-Gel sur des substrats de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si à partir du sol avec un excès de 20% de sodium et qui ont subis des traitements thermiques (séchage, pyrolyse et recuit) après chaque dépôt (6 couches).

# Chapitre IV

Caractérisations électriques des couches minces de BNT





## I. Introduction

Après la fabrication des films minces de BNT avec une étude de leurs propriétés structurales, une évaluation des propriétés électriques est menée sur des films de 350 nm d'épaisseur déposés à l'aide d'une tournette sur un substrat de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Le choix de cette épaisseur a été fait en prenant en compte la morphologie de film, en fait des films plus épais n'ont pas montré une meilleure morphologie ; les films de 350 nm ont été nos meilleurs résultats. En outre cette épaisseur n'est pas trop fine et elle peut donc limiter les effets d'interface entre le film et l'électrode inférieure qui peuvent modifier les propriétés électriques du film. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés diélectriques des films de BNT à température ambiante : évolution de la permittivité et des pertes diélectriques  $\tan\delta$  en fonction du champ électrique appliqué et de la température de recuit du film. La deuxième partie est consacrée aux propriétés ferroélectriques. Dans la troisième partie des caractérisations piézoélectriques sont mises en oeuvre pour déterminer le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  de nos films minces à l'échelle macroscopique. Enfin des mesures électriques à l'échelle locale sont présentées grâce à l'utilisation de la microscopie à force piézoélectrique (PFM). Les mesures à l'échelle macroscopique ont été réalisées par le biais d'électrodes supérieures de LNO (LaNiO<sub>3</sub>) de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 100 nm d'épaisseur déposées par pulvérisation cathodique et recuites à 450°C. Le procédé d'élaboration des électrodes est décrit dans la thèse de *Mickaël Detalle* [122]. La structure MIM (Métal/Isolant/Métal) réalisée pour les mesures électriques est représentée figure IV.1.



Figure IV. 1: Structure MIM (Métal/Isolant/Métal).

## I. Propriétés diélectriques

Les diélectriques sont une classe de matériaux qui sous l'application d'un champ électrique externe se polarisent. Cette polarisation peut se produire par différents types de

réarrangements de charges. La relation entre la polarisation ( $P$ ) et le champ électrique appliqué ( $E$ ) est donnée par:  $P = \chi_e \varepsilon_0 E$  ; avec  $\chi_e$  représente la susceptibilité électrique et  $\varepsilon_0$  la permittivité vide. La susceptibilité électrique est une fonction des paramètres du matériau (de la permittivité relative  $\varepsilon_r$ ) :  $\chi_e = \varepsilon_r - 1$ .

Le but de cette partie est d'étudier les propriétés diélectriques des films minces de BNT préparés par voie Sol-Gel. Nous mesurons donc la constante diélectrique ( $\varepsilon_r$ ) et le facteur de pertes (**tan $\delta$** ) en fonction de la tension. Cette étude peut fournir des informations sur l'existence de la ferroélectricité.

Le BNT appartient à la classe des ferroélectriques relaxeurs qui sont caractérisés par une dépendance de la permittivité avec la fréquence [63] [76] [184] [185]. La figure IV.2 montre la différence de comportement d'un ferroélectrique classique et d'un relaxeur. Il existe trois caractéristiques différentes entre ces deux classes de ferroélectriques :

- La polarisation rémanente ( **$P_R$** ) d'un ferroélectrique classique est assez large. Cependant dans le cas d'un relaxeur, la valeur de cette polarisation est plus faible (figure IV.2a).
- Pour un ferroélectrique classique la polarisation s'annule à une température précise (la température de Curie  **$T_c$** ) alors que pour un relaxeur la polarisation rémanente existe même au-delà de la température de la permittivité maximale  **$T_m$**  (figure IV.2b).
- La variation de la permittivité dans le cas d'un ferroélectrique classique présente un pic de maximum de permittivité aigu à la température de Curie ( **$T_c$** ), cette variation est indépendante de la fréquence de mesure. Tandis qu'un relaxeur présente une transition diffuse du pic de maximum de permittivité : la variation de la permittivité en fonction de la température présente un pic large, la température de maximum de permittivité augmente en augmentant la fréquence de mesure (figure IV.2c).

La permittivité  $\varepsilon_r$  des films est extraite de la capacité par l'équation suivante:

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot e}{\varepsilon_0 \cdot S}$$

Où  $C$  est la capacité du système ;  $e$  est l'épaisseur du film ;  $S$  est la surface de l'électrode supérieure et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m).

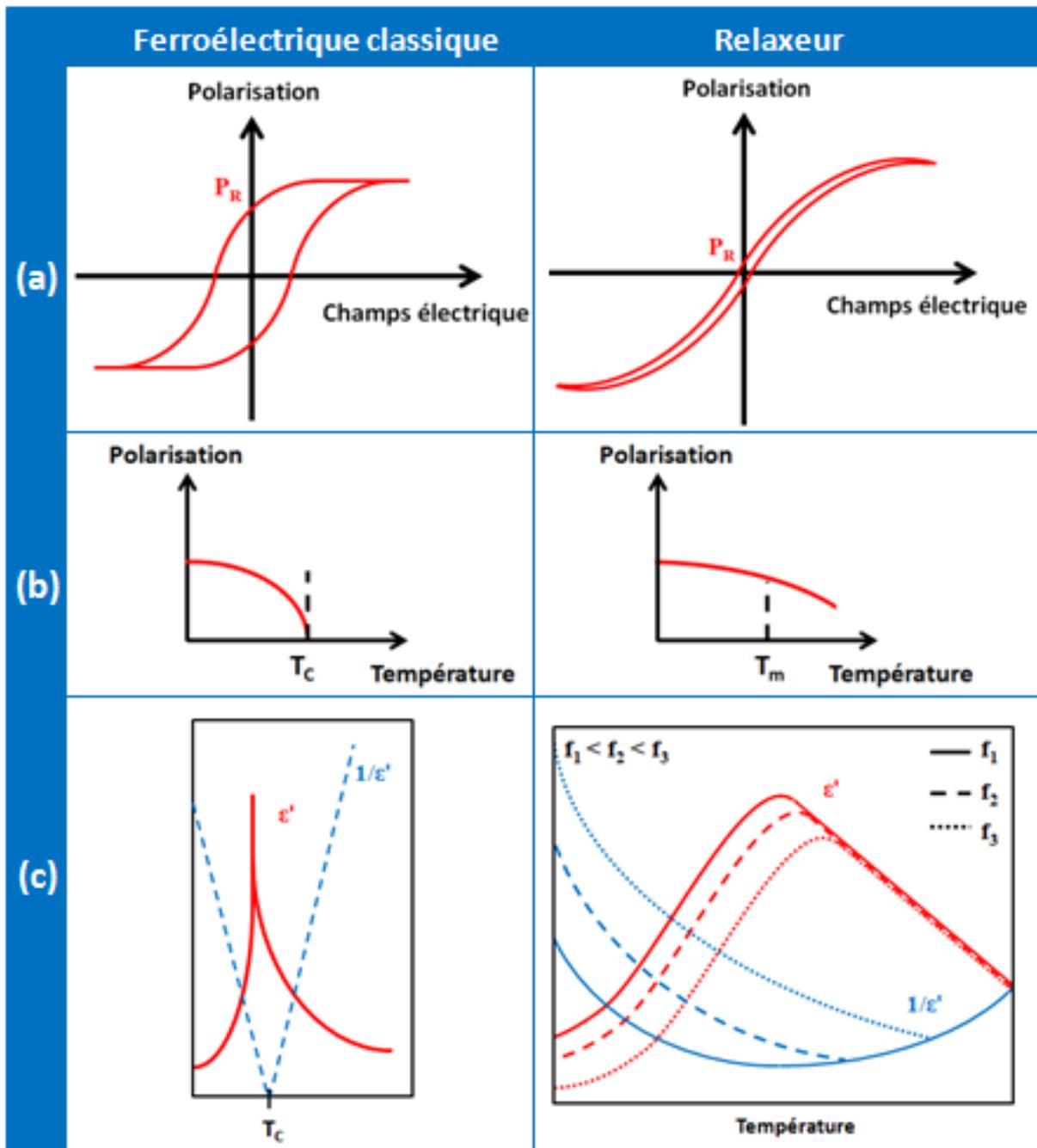


Figure IV. 2: Comparaison entre un ferroélectrique classique et un relaxeur.

Les matériaux diélectriques ont toujours des pertes résultant de la conductivité ou de la redistribution de charge, on parle donc des pertes diélectriques. Dans ce cas la permittivité devient une grandeur complexe fonction de la fréquence ( $\omega$ ):

$$\varepsilon = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

Où  $\varepsilon'$  représente l'énergie stockée et  $\varepsilon''$  l'énergie dissipée.

Le facteur de pertes diélectriques s'écrit alors de la manière suivante :

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

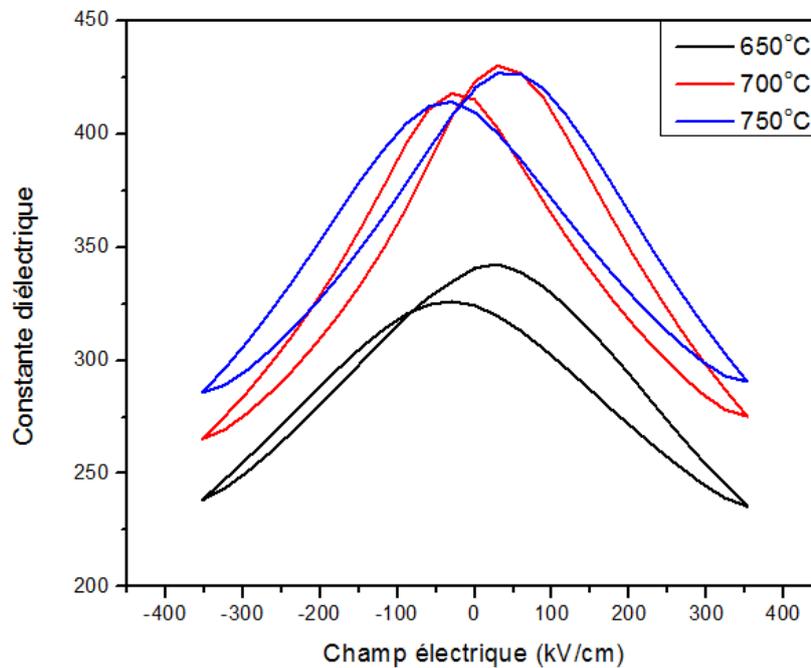
( $\delta$  : Angle de pertes diélectriques).

Les propriétés diélectriques des films ont été mesurées avec un analyseur d'impédance (HP 4192A) en mesurant la capacité et le facteur de perte. La mesure se fait en superposant à la tension continue une tension alternative à une fréquence entre 5 Hz et 13 MHz. Le choix de l'amplitude de la tension alternative est fait de manière à ne pas modifier la polarisation du film à tester ; la valeur a été fixée à 0,1 V. La fréquence a été fixée à 12 kHz qui est assez suffisante pour éviter tout effet d'instabilité et de bruit du signal observé aux basses fréquences (inférieure à 1 kHz). En fixant ces paramètres, l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué ont été étudiée à température ambiante.

La figure IV.3 présente la variation de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué sur trois échantillons de BNT recuits à des températures différentes. La permittivité présente une variation importante avec la tension appliquée. Cette variation a la forme d'aile de papillon qui provient du basculement des domaines sous l'application d'un champ électrique et montre donc un comportement ferroélectrique du matériau.

Une permittivité maximale de l'ordre de 425 est mesurée sur les échantillons recuits à 700 et 750°C. Pour le film recuit à 650°C, la permittivité est moins importante : une valeur de l'ordre de 340 a été mesurée. En effet, les caractérisations microstructurales de nos films (chapitre 3) ont montré une densification incomplète du film recuit à 650°C, ce qui peut être la raison des faibles valeurs de permittivité. Alors que pour les deux autres échantillons (700 et 750°C), il y a très peu de différence au niveau de la microstructure de ces films ce qui justifie les mêmes valeurs de permittivité. Ce qui est notable est que les courbes de permittivité ne sont pas symétriques par rapport à l'axe des ordonnées et ne sont pas centrées à 0 V. Cette asymétrie est attribuée très certainement à la différence entre les électrodes inférieure et supérieure (Pt

et LNO) [186]. Pour les champs électriques faibles, les valeurs des constantes diélectriques sont élevées en raison des vibrations des parois des domaines. Les deux maximums de permittivité sont dus au fort mouvement des parois de domaines.



**Figure IV. 3: Evolution de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué pour des films de BNT recuits à 650, 700 et 750°C.**

Des valeurs de permittivités de l'ordre de 400 ont été rapportées pour des céramiques de BNT [29] [187] [188] [189]. Dans le cas des couches minces les valeurs sont variables. Des films minces de BNT de 750 nm d'épaisseur déposés par pulvérisation cathodique au sein de l'équipe MIMM par **Sébastien Quignon** ont donné une permittivité relative de 520 et des pertes diélectriques de l'ordre de 3% [116]. D'autres études sur des films minces de BNT par pulvérisation cathodique montrent des valeurs de permittivité entre 650 et 470 pour une fréquence variante entre 100 Hz et 10 000 Hz pour un film de 170 nm d'épaisseur [92]. **Bousquet et al.** ont mesuré une permittivité de 440 sur un film de BNT déposé par PLD de 450 nm d'épaisseur [190]. Pour les films préparés par voie Sol-Gel les valeurs sont plus faibles ; une permittivité de 277 a été mesurée sur un film de 620 nm d'épaisseur [90]. **Xu et al.** ont mesuré une permittivité de 465 sur un film de 450 nm préparé par MOD [98].

Nous constatons donc que nos valeurs sont dans la moyenne des valeurs données dans la littérature. Mais la comparaison entre ces valeurs n'est pas facile, la différence trouvée au niveau des propriétés diélectriques en couche mince a plusieurs origines. Nous pouvons citer

l'épaisseur du film étudié et l'effet d'interfaces, les électrodes utilisées (inférieures et supérieures), l'orientation et la qualité du film. Ajoutons les conditions expérimentales ajustées pour la croissance des films et pour les mesures (par exemple la fréquence utilisée).

Des études de l'épaisseur des films et des électrodes utilisées sur les mesures électriques ont été faites au sein de l'équipe MIMM sur le PZT et le PMN-PT [122] [191]. Des valeurs de permittivité plus élevées ont été mesurées sur des épaisseurs plus grandes pour des films préparés avec le même protocole. Cette variation est expliquée par l'effet des interfaces entre la couche mince et l'électrode. En effet cette couche interfaciale qui présente une faible capacité va influencer la capacité équivalente du système (interface/film/interface). En fait les études montrent que plus le film est épais plus l'effet de cette zone est faible. Les électrodes inférieures utilisées pour la croissance des films possèdent un impact important sur les propriétés électriques du film. Les études ont montré que les films déposés sur LNO (oxyde – pérovskite) présentent des valeurs plus importantes que les films (de même épaisseur) déposés sur Pt (métal – cubique), ce qui montre que la compatibilité chimique entre le film ferroélectrique et l'électrode améliore les réponses électriques (similitude des paramètres de maille). Dans le cas des films minces de PZT [191], la différence peut être expliquée par le fait de l'inter-diffusion de Pb dans l'électrode de Pt, et inversement, ce qui crée un déficit de Pb proche de l'interface film/électrode. L'utilisation d'une électrode d'oxyde (LNO) limite les diffusions du Pb. Alors que le BNT présente des inter-diffusions du Bi dans le Pt qui ont été mises en évidence par **M. Bousquet** en utilisant la Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) [190]. Et ces phénomènes tendent à réduire les performances électriques.

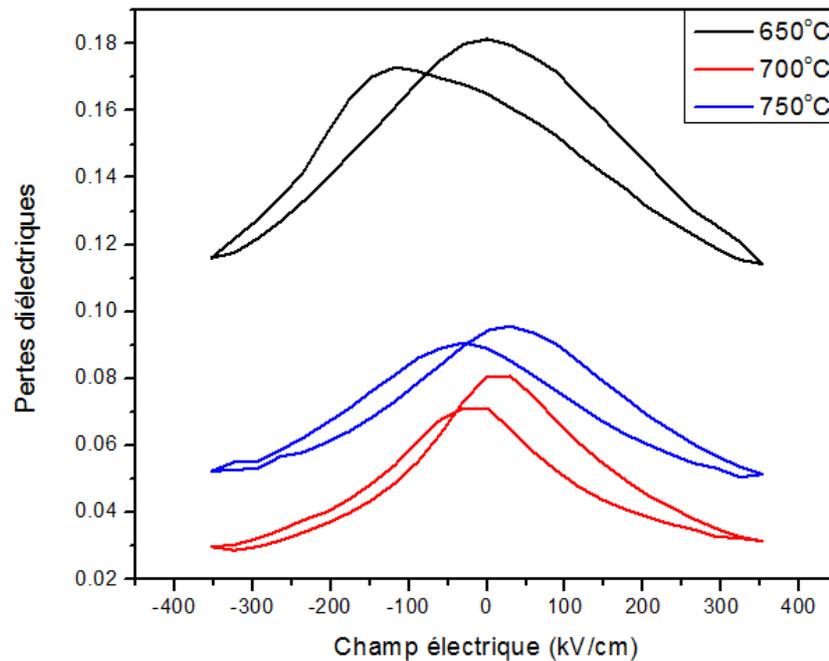
L'étude de la permittivité montre sa forte variation avec le champ électrique. Cette mesure nous permet donc de déterminer la tunabilité qui exprime la variation de la permittivité sous champ maximal par rapport à celle sous champ nul. L'accordabilité (la tunabilité) est donnée par le rapport suivant :

$$A(\%) = \left[ \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon'(E_{max})}{\varepsilon'(0)} \right] \times 100$$

Avec  $\varepsilon'(0)$  la permittivité sous champ nul et  $\varepsilon'(E_{max})$  la permittivité sous champ maximal. Nous obtenons une tunabilité de 25, 36 et 30% pour les films recuits à 650, 700 et 750°C, respectivement. L'accordabilité la plus élevée est obtenue pour l'échantillon recuit à 700°C avec une accordabilité de 36% à 350 kV/cm. Le BST, composé accordable le plus étudié, a montré dans certains cas des valeurs d'accordabilité comparables à la valeur obtenue pour

nos films de BNT [192] [193] [194]. Des films minces de BST préparés au sein de l'équipe MIMM par pulvérisation cathodique ont donné des valeurs entre 33 et 29% à 300 kV/cm pour des mesures à hautes fréquences (5 et 60 GHz) [195].

L'évolution des pertes diélectriques en fonction du champ appliqué est représentée sur la figure IV.4. Les variations de la permittivité et des pertes diélectriques ont la même allure.



**Figure IV. 4: Evolution des pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué sur des films minces de BNT recuits à 650, 700 et 750°C.**

Dans le cas de permittivité nous avons mesuré les mêmes valeurs maximales pour les échantillons recuits à 700 et 750°C, tandis que au niveau des pertes diélectriques il existe une légère différence. L'échantillon recuit à 700°C présente la valeur minimale des pertes qui est de l'ordre de 0,07 alors que pour l'échantillon recuit à 750°C les pertes sont autour de 0,09. L'origine de cette légère différence (2%) peut être une erreur de mesure. Cependant pour un recuit à 650°C les pertes diélectriques présentent une valeur très importante par rapport aux autres échantillons (~0,18). Ce décalage est attribué à la morphologie et à la micro structure du film. Le film recuit à 650°C n'a pas totalement densifié le film, sa microstructure est plus ou moins poreuse ce qui est à l'origine des pertes, tandis qu'à 700°C (750°C) le film est dense et uniforme.

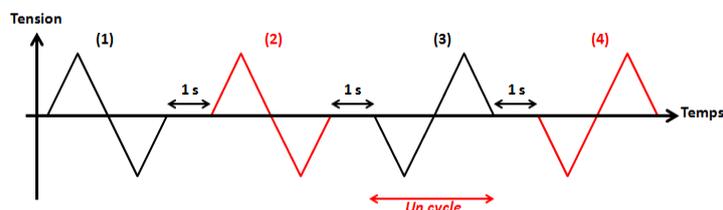
## II. Propriétés ferroélectriques

Comme il a été défini dans le chapitre 1, un ferroélectrique est caractérisé par un cycle d'hystérésis qui représente la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Les valeurs de la polarisation rémanente enregistrées pour le BNT sous forme de céramique sont de l'ordre de  $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dans le cas des couches minces, ces valeurs sont beaucoup plus faibles. Les films minces préparés par voie Sol-Gel ont donné des valeurs de polarisations rémanentes entre  $8,3$  et  $20,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et des champs coercitifs compris entre  $112$  et  $190 \text{ kV}/\text{cm}$  sur des films de  $620$  et  $300 \text{ nm}$  d'épaisseur, respectivement [89] [90]. D'autres méthodes de dépôt chimiques ont donné des films de BNT, ayant une épaisseur de  $450$  et  $400 \text{ nm}$ , présentant des valeurs de polarisation rémanente de  $10$  et  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour des champs coercitifs de  $130$  et  $160 \text{ kV}/\text{cm}$  [95] [98]. Dans le cas des films réalisés par PLD, *Duclère et al.* ont mesuré une polarisation rémanente de  $15,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  avec des champs coercitifs de  $126 \text{ kV}/\text{cm}$  pour une épaisseur de  $370 \text{ nm}$  [96], tandis que *Bousquet et al.* ont reporté une polarisation rémanente  $P_r = 12,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif  $E_c = 94 \text{ kV}/\text{cm}$  sur un film de  $450 \text{ nm}$  d'épaisseur [97]. Des films minces de BNT de  $750 \text{ nm}$  d'épaisseur ont été déposés par pulvérisation cathodique au sein de l'équipe MIMM, une polarisation maximale de l'ordre de  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  est enregistrée pour un champ de  $1500 \text{ kV}/\text{cm}$ . Alors que les valeurs rémanentes sont plus faibles, de l'ordre de  $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , avec des champs coercitifs de  $125 \text{ kV}/\text{cm}$  [93].

De même la comparaison entre les valeurs de polarisation obtenues n'est pas facile compte tenu des paramètres influent ces mesures : l'orientation, la morphologie et l'épaisseur du film, etc. Mais dans la majorité des cas, les auteurs ont rapporté une difficulté d'obtenir des cycles qui saturent pour les champs forts en raison de l'existence de courants de fuite non négligeables au sein des films de BNT [89] [190] [196]. Les forts courants de fuite résultent des lacunes d'oxygènes qui bloquent les parois de domaines. *Zhou et al.* ont précisé que la déformation des cycles d'hystérésis a pour origine le basculement incomplet des domaines ferroélectriques [197].

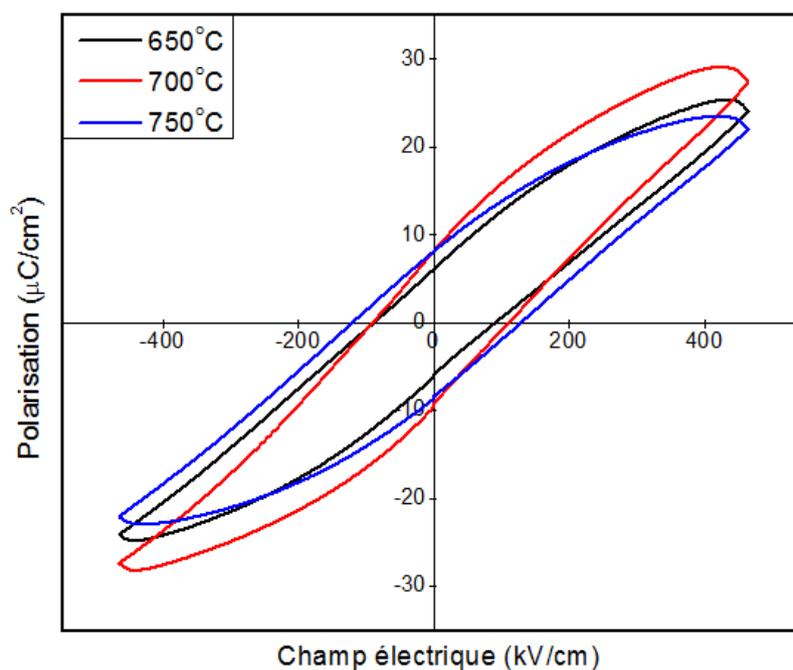
Les caractérisations ferroélectriques des films de BNT ont été réalisées avec un analyseur aixACCT TF 2000. Cet analyseur émet une tension d'excitation dépendante du temps (figure IV.5). Tout d'abord un pulse de pré-polarisation est appliqué, suivi par trois pulses consécutifs séparés par un palier de  $1 \text{ s}$ . Sous l'application de ce champ électrique, les dipôles

sont réorientés en générant des courants de basculement qui sont mesurés pendant les cycles 2 et 4 (en rouge), les cycles en noirs sont utilisés pour renverser la polarisation. La mesure peut se faire en appliquant une fréquence allant de 1 Hz à 1 kHz et des tensions continues qui peuvent être de plusieurs centaines de volts.



**Figure IV. 5:** Cycle d'excitation utilisé pour les caractérisations ferroélectriques.

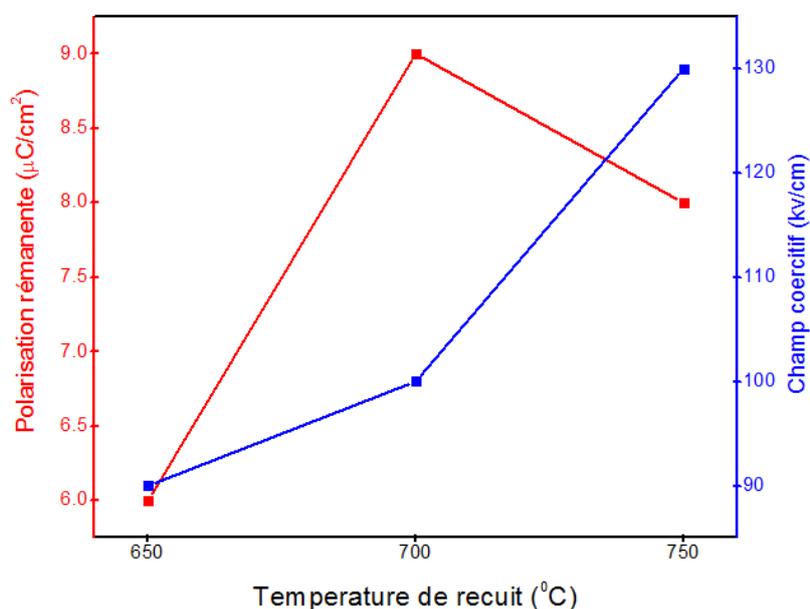
La figure IV.6 montre les cycles  $P(E)$  des films minces de BNT cristallisés à 650, 700 et 750°C mesurée à la température ambiante. Ces cycles confirment le caractère ferroélectrique de nos films de BNT.



**Figure IV. 6 :** Evolution du cycle ferroélectrique  $P(E)$  en fonction de la température de recuit des films de BNT : 650, 700 et 750°C.

Les valeurs des polarisations rémanentes et des champs coercitifs de ces trois échantillons sont représentées sur la figure IV.7, la valeur maximale de la polarisation rémanente  $P_r = 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  est obtenue pour le film de BNT recuit à 700°C, le champ électrique coercitif

correspondant  $E_c = 90$  kV/cm (tension appliquée 12 V). Notons que l'échantillon présentant la polarisation maximale possède l'accordabilité la plus élevée (le film recuit à 700°C).



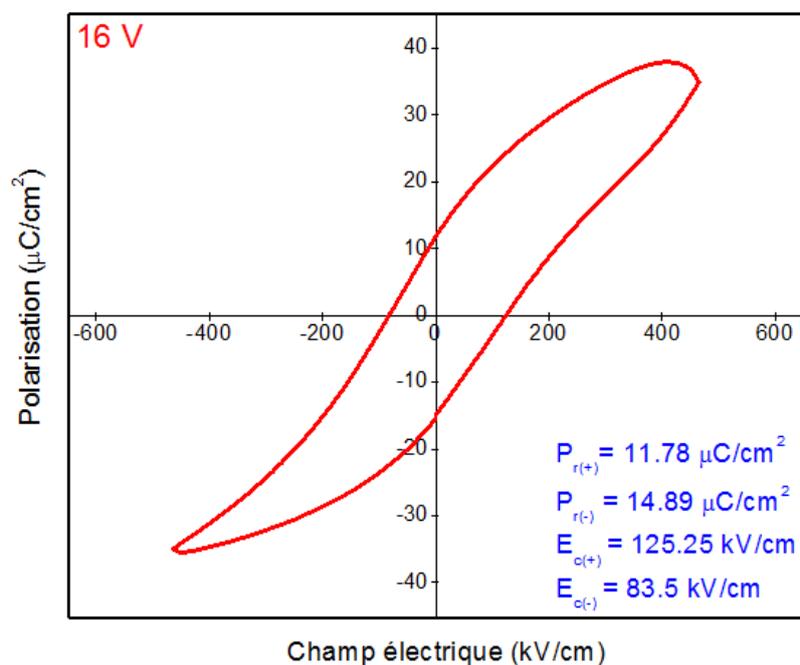
**Figure IV. 7: les polarisations rémanentes et les courants coercitifs mesurés pour chaque échantillon.**

En augmentant l'amplitude du champ électrique (figure IV.8), la déformation au niveau du cycle est devenue plus importante. Une forme arrondie du cycle est obtenue au champ max positif et montre un caractère diélectrique à pertes (comme déjà démontré dans le paragraphe précédent). Il est donc impossible d'augmenter encore la tension pour obtenir la saturation. Mais ce qu'on peut constater de ce cycle qu'il existe un léger décalage sur les axes vertical et horizontal. Le décalage vertical (*offset*) peut être lié à l'asymétrie des interfaces film ferroélectrique / électrodes [190]. Alors que le décalage horizontal (*imprint*) vers le champ positif ( $|\mathbf{E}_{c(+)}| > |\mathbf{E}_{c(-)}|$ ) indique qu'il existe un champ électrique interne produit par les charges électroniques piégés près de l'interface film ferroélectrique / électrode inférieure [98]. Par conséquent, un champ positif plus grand est nécessaire pour le basculement des domaines du sens négatif au sens positif.

Nous constatons donc l'impossibilité d'aligner tous les domaines dans la direction du champ électrique due à l'absence de saturation du cycle.

En comparant nos résultats aux valeurs de polarisation rémanente classiquement reportées dans la littérature, nous remarquons qu'ils ne sont pas trop encourageants. Mais ce qui est

important c'est que nous avons pu mettre en évidence le caractère ferroélectrique de notre matériau déposé par voie Sol-Gel, à l'échelle macroscopique.



**Figure IV. 8:** Evolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour le film recuit à 700°C (tension maximale 16 V).

Divers solutions ont été rapportées dans la littérature pour l'amélioration des propriétés ferroélectriques du BNT. Citons par exemple le dopage par du Mn [198], la formation des solutions solides (BNT-BT) [199], l'application des recuits sous oxygène, l'utilisation d'autres natures d'électrodes inférieures.

### III. Propriétés piézoélectriques

L'étude bibliographique traitant les caractérisations piézoélectriques de films de BNT montre que très peu de papiers présentent des valeurs de  $d_{33}$  à l'échelle macroscopique. En céramique, des valeurs du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  comprises entre 90 et 100 pC/N ont été rapportées [29] [187] [188] [189]. En fait, la seule mesure quantitative a été faite au sein de l'équipe MIMM durant les travaux d'élaboration de couches minces de BNT par pulvérisation cathodique préparés par *S. Quignon*. Une valeur de 80 pm/V sur un film de 750 nm d'épaisseur a été mesurée [116]. Cette valeur en couche mince est très proche des valeurs mesurées sur céramique.

Dans cette partie, nous présenterons les caractérisations piézoélectriques des films de BNT préparés par voie Sol-Gel et la détermination du coefficient  $d_{33}$ .

Les caractérisations piézoélectriques des films minces, et, en particulier la détermination du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est assez difficile en raison de la difficulté de la calibration provenant du substrat qui engendre des modifications du matériau notamment des contraintes sur ce matériau. La différence entre le matériau déposé en film mince et le matériau sous forme de céramique produit une différence de comportement et par la suite des coefficients piézoélectriques mesurés.

Par définition le coefficient  $d_{33}$  correspond à la déformation du matériau piézoélectrique dans la direction longitudinale sous l'effet d'un champ électrique. Les structures testées étant des capacités MIM (figure IV.1), le coefficient  $d_{33}$  correspond dans ce cas à l'aptitude qu'a le matériau à se déformer perpendiculairement au substrat. Pour les couches minces, les déformations dans la direction 3 sont limitées puisque le film est bloqué par le substrat : la présence du substrat va donc créer des modifications au niveau du matériau. On considère un coefficient  $d_{33}$  effectif, influencé par la présence du substrat et noté  $d_{33eff}$ .

Ce coefficient est directement relié au déplacement dans le cas d'excitation par un signal alternatif de faible intensité par la relation [200]:

$$d_{33eff} = \frac{\Delta l}{V_{ac}}$$

Où  $\Delta l$  représente l'amplitude de la vibration et  $V_{ac}$  présente l'amplitude du signal alternatif.

Pour les caractérisations piézoélectriques, l'équipe MIMM a développé une méthode pour la mesure du coefficient  $d_{33}$  : l'interférométrie laser de type Mach-Zender. Un descriptif détaillé de la mise en place de cette caractérisation est donnée dans la thèse de **R. Herdier** [201]. La plupart des travaux publiés pour ce type de mesure ont utilisé un interféromètre double faisceau, alors que l'équipe a choisi un fonctionnement en simple faisceau.

La méthode à double faisceau consiste à mesurer simultanément le déplacement des deux faces de l'échantillon en utilisant un laser dans lequel le faisceau sera focalisé à la fois sur les deux faces [202]. Le faisceau L1 est utilisé pour mesurer le déplacement du système (film + substrat) alors que L2 nous permet de mesurer uniquement le déplacement du substrat. Alors en soustrayant la mesure obtenue par L2 à celle obtenue par L1 on peut en déduire le déplacement du film piézoélectrique. Cette méthode permet donc l'élimination de la contribution du substrat en annulant les variations du chemin optique (*optical path-length*) des deux faisceaux incidents sur l'échantillon [203].

Alors que la méthode basée sur le simple faisceau comprend la focalisation et le positionnement du faisceau de mesure sur la surface du film. Cette méthode utilisée dans l'équipe MIMM permet de minimiser la contribution du substrat de la déformation totale en utilisant des électrodes supérieures de diamètre de 150  $\mu\text{m}$  maximum et en collant l'échantillon sur une lame en verre. L'échantillon est alors « clampé » sur ce support et sous l'application d'un champ électrique dans la direction 3, un coefficient piézoélectrique  $d_{33\text{eff}}$  est mesuré dans la même direction.

Le dispositif utilisé au laboratoire est représenté figure IV.9. Il est constitué d'un interféromètre Polytec OFV 512 associé à un microscope optique Nikon pour acheminer le faisceau jusqu'à l'échantillon. La taille du faisceau focalisé est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ . Les électrodes étant de petites tailles, un microscope Olympus BX51 est donc utilisé pour grossir l'image afin de positionner correctement une pointe sur l'électrode supérieure (150  $\mu\text{m}$  de diamètre). L'ensemble est équipé d'une caméra pour la projection de l'image de l'échantillon sur un écran. La résolution du système est de 2 pm et la fréquence utilisée est entre 1 Hz et 2 MHz.

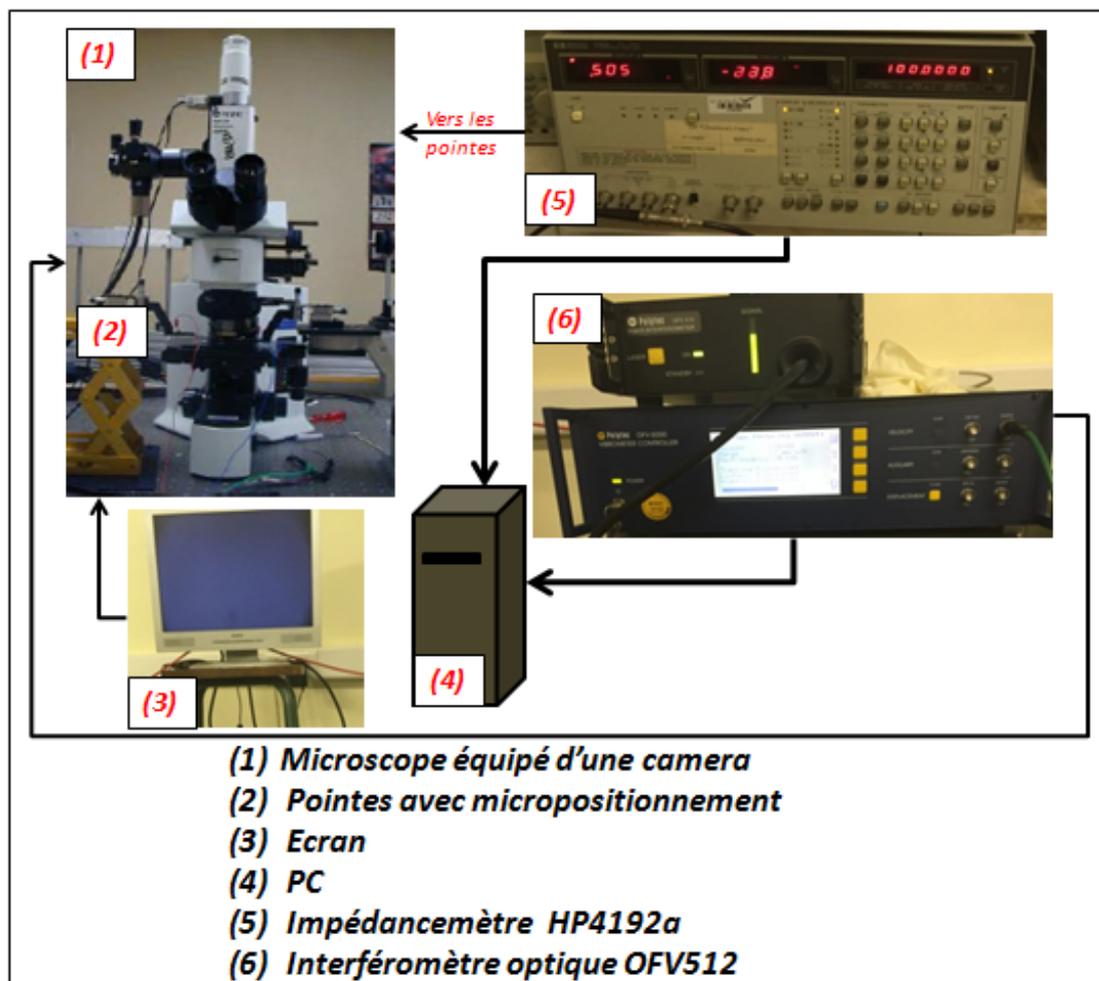
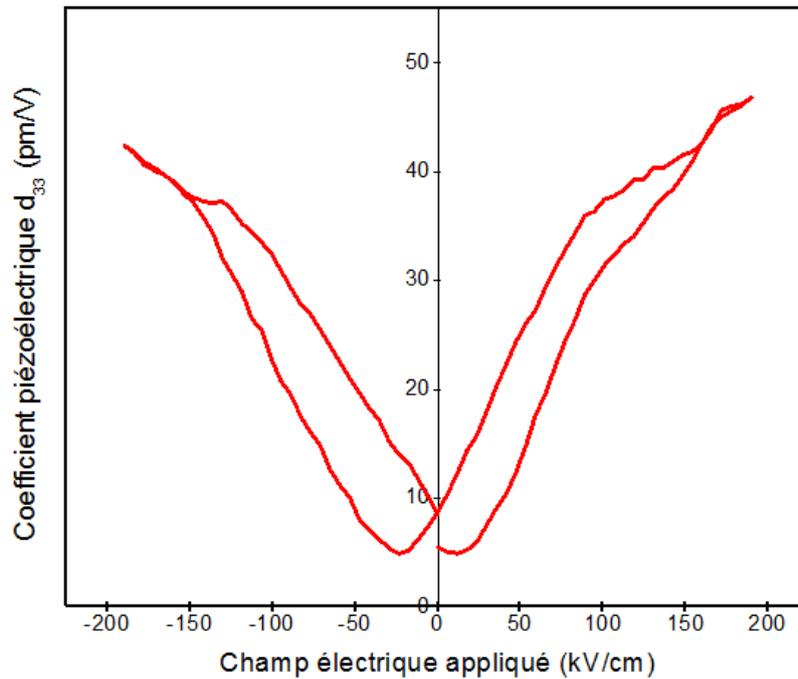


Figure IV. 9: Schéma d'ensemble du banc de caractérisation piézoélectrique.

Le cycle présentant l'évolution de  $d_{33}$  en fonction du champ électrique appliqué est présenté sur la figure IV.10. Les mesures ont été réalisées sur un film de 350nm d'épaisseur déposé sur une électrode de Platine. L'électrode supérieure (LNO) possède un diamètre de 150  $\mu\text{m}$ .

Une tension  $V_{ac}$  de 1V et une fréquence de 12 kHz ont été utilisées pour exciter le matériau. Une seconde tension est appliquée afin de créer un champ électrique permettant la déformation du matériau.

Le déplacement maximal,  $d_{33\text{eff,max}}$  est obtenu à 190 kV/cm et vaut 47 pm/V. L'augmentation du champ électrique appliqué a provoqué une déformation du cycle  $d_{33}$  en raison des courants de fuite et de la non-symétrie des électrodes supérieure et inférieure (LNO - Pt). Nous n'avons pas pu obtenir un cycle saturé car l'augmentation de la tension appliquée au-delà de  $\pm 8\text{V}$  a conduit au claquage de la capacité testée.



**Figure IV. 10:** Cycle piézoélectrique présentant l'évolution du coefficient  $d_{33}$  en fonction d'un champ électrique appliqué sur un film mince de BNT.

Ce qui est encourageant au niveau de cette mesure est que jusqu'à maintenant la quantification de la piézoélectricité à l'échelle macroscopique d'une couche mince de BNT est rare. *Yu et al.* ont mesuré sur des couches minces de BNT préparées par voie Sol-Gel une valeur de 25pm/V pour une épaisseur de 520 nm [91]. Ils ont utilisé un interféromètre à balayage homodyne (*scanning homodyne interferometer*) [204].

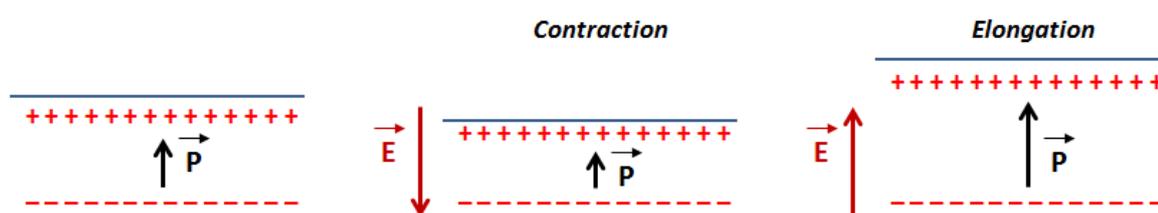
Alors la valeur de  $d_{33\text{eff}}$  obtenue pour nos films minces de BNT reste moins importante que celle obtenue par pour les films préparés par pulvérisation au sein de l'équipe MIMM (80 pm/V pour une épaisseur de 750 nm) mais elle plus importante qu'autres valeurs mesurées sur des films minces de BNT par voie Sol-Gel.

## IV. Propriétés électriques à l'échelle locale

Les propriétés électriques à l'échelle locale sont étudiées en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). Elle nous permet de contrôler les domaines ferroélectriques et de gérer des images de deux façons :

- La microscopie à force piézoélectrique (PFM) : détection de la déformation de la surface (mode contact)
- La microscopie à force électrostatique (EFM) : détection des charges statiques de la surface qui sont proportionnelles à la composante normale de la polarisation (mode non contact).

Pour la caractérisation des films minces de BNT, la microscopie à force piézoélectrique a été utilisée. D'une manière générale, l'étude de la polarisation en mode *PFM* est basée sur l'effet piézoélectrique inverse; sous l'application d'un champ électrique des déformations (contraction ou élongation) sont détectées (figure IV.11).



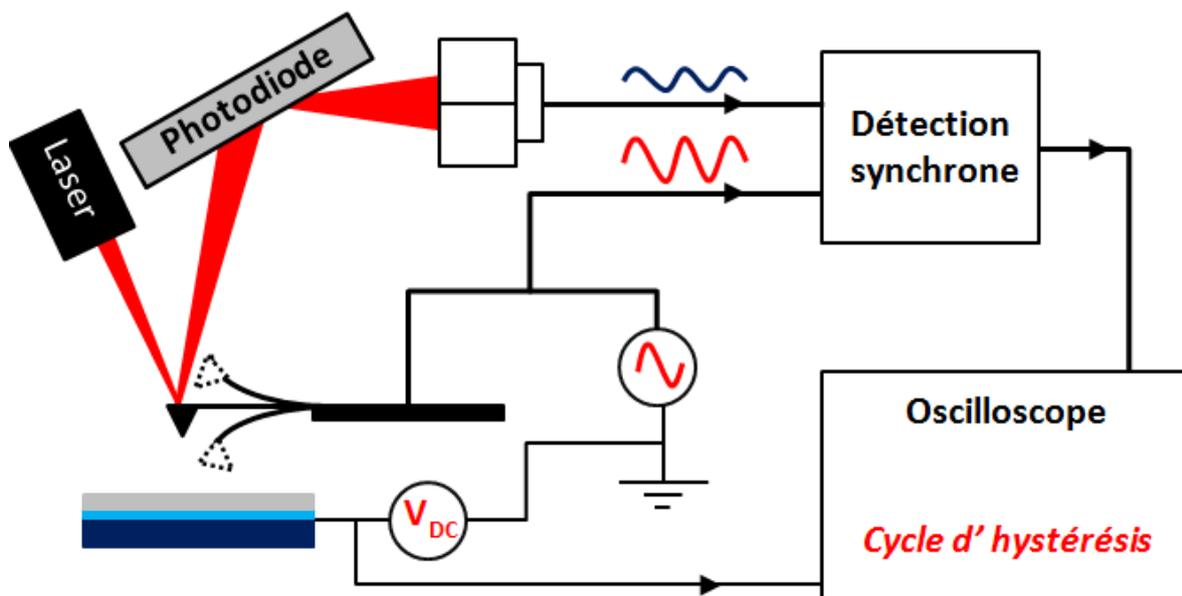
**Figure IV. 11: Déformation en fonction du champ électrique appliqué.**

La pointe est en contact direct avec la surface du film ; on parle donc de mode contact. Une tension alternative  $V = V_{ac} \cos(\omega t)$  est appliquée sur une pointe conductrice en contact avec la surface de façon que le champ électrique résultant soit inférieur au champ coercitif du matériau [205]. Dans ce cas, l'échantillon vibre à la fréquence  $\omega$  (celle de la tension). Afin d'éviter la mise en résonance du système pointe-échantillon-tube piézoélectrique la fréquence  $\omega$  doit être inférieure à la fréquence de résonance de la pointe. La réponse piézoélectrique est obtenue en enregistrant la déflexion du faisceau laser provoquée par le levier sur la photodiode. Cette déflexion est amplifiée et séparée du signal topographique par une amplification à détection synchrone.

Le signal issu de la détection synchrone (signal PFM) est de la forme  $A \cdot \cos\theta$ .  $A$  représente l'amplitude du signal PFM et  $\theta$  la différence de phase entre le signal alternatif excitateur et le signal PFM. Cette différence de phase donne des informations sur l'orientation des domaines piézoélectriques.

La figure IV.12 montre le principe d'obtention des cycles piézoélectriques locaux. Ce dispositif a été monté au sein de l'équipe « *Couches Minces & Nanomatériaux* » de l'UCCS – Lens, c'est cette même équipe qui a effectué les mesures. Le cycle enregistré exprime la variation de la réponse piézoélectrique en fonction de la tension appliquée par la pointe. Les conditions expérimentales de la mesure ont été étudiées et décrites par *R. Desfeux et al.* [206].

La tension continue appliquée est en forme d'escalier qui est caractérisée par la tension maximale appliquée ( $U = \pm 10$  V), la durée de la période ( $T$ ), la valeur de la hauteur de la marche ( $\delta V$ ) et la durée du palier ( $W$ ) (figure IV.13). Deux types de cycles locaux peuvent être enregistrés : les cycles "rémanents" (les mesures effectuées à  $V_{DC}=0$ ) et les cycles "sous champ" (les mesures effectuées en haut des pulses). La mesure sous champ consiste à appliquer une tension continue et une tension alternative (amplitude 1,5 V ; fréquence 2 kHz) simultanément ; ce type de mesure ressemble aux mesures des cycles d'hystérésis macroscopiques [207].



*Figure IV. 12: Schéma de principe d'obtention des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux.*

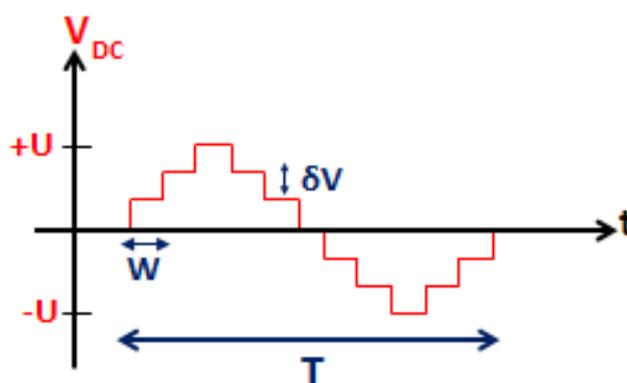


Figure IV. 13: Tension continue appliquée pour les mesures PFM.

Pour les cycles rémanents l'enregistrement du cycle se fait à tension nulle donc après l'application du pulse (figure IV.14) [207], ce qui permet de détecter la réponse piézoélectrique après la polarisation du domaine ; la réponse rémanente est donc enregistrée. Ce système est utilisé pour éliminer les interactions électrostatiques qui peuvent perturber la mesure et pour mettre en évidence la stabilité du domaine après la polarisation [208].

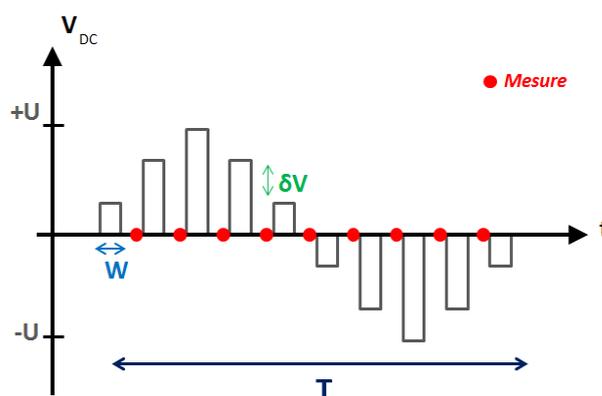
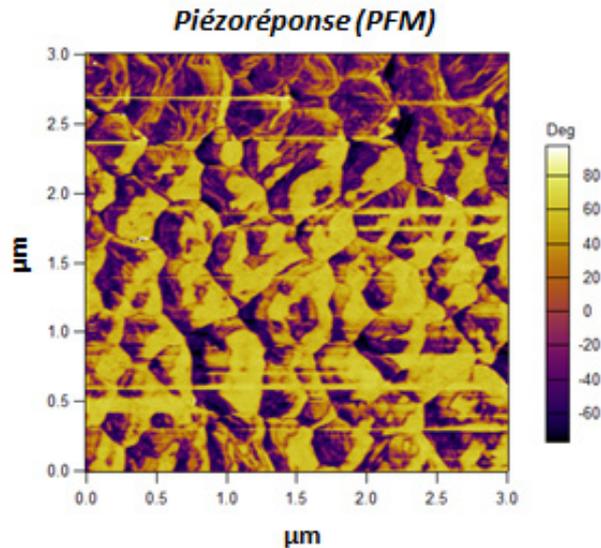


Figure IV. 14: Diagramme des tensions appliquées pour la méthode d'enregistrement des cycles « rémanents ».

Un microscope Multimode (Veeco) est utilisé pour la manipulation à champ proche. Il permet d'acquérir des images de la morphologie de surface des films (images AFM – chapitre 3), des images de la piézoréponse à la surface des films (images PFM) et d'enregistrer des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux (phase et déformation).

Pour les mesures piézoélectriques locales, la pointe est en position fixe sur la surface du film de BNT (sur un grain/domaine). L'image de la Piézoréponse (PFM) est représentée sur la figure IV.15. L'observation des contrastes indique la présence de différents domaines. Les

zones de contraste sombres représentent des domaines orientés vers l'électrode inférieure, alors que les zones claires représentent les domaines inverses.

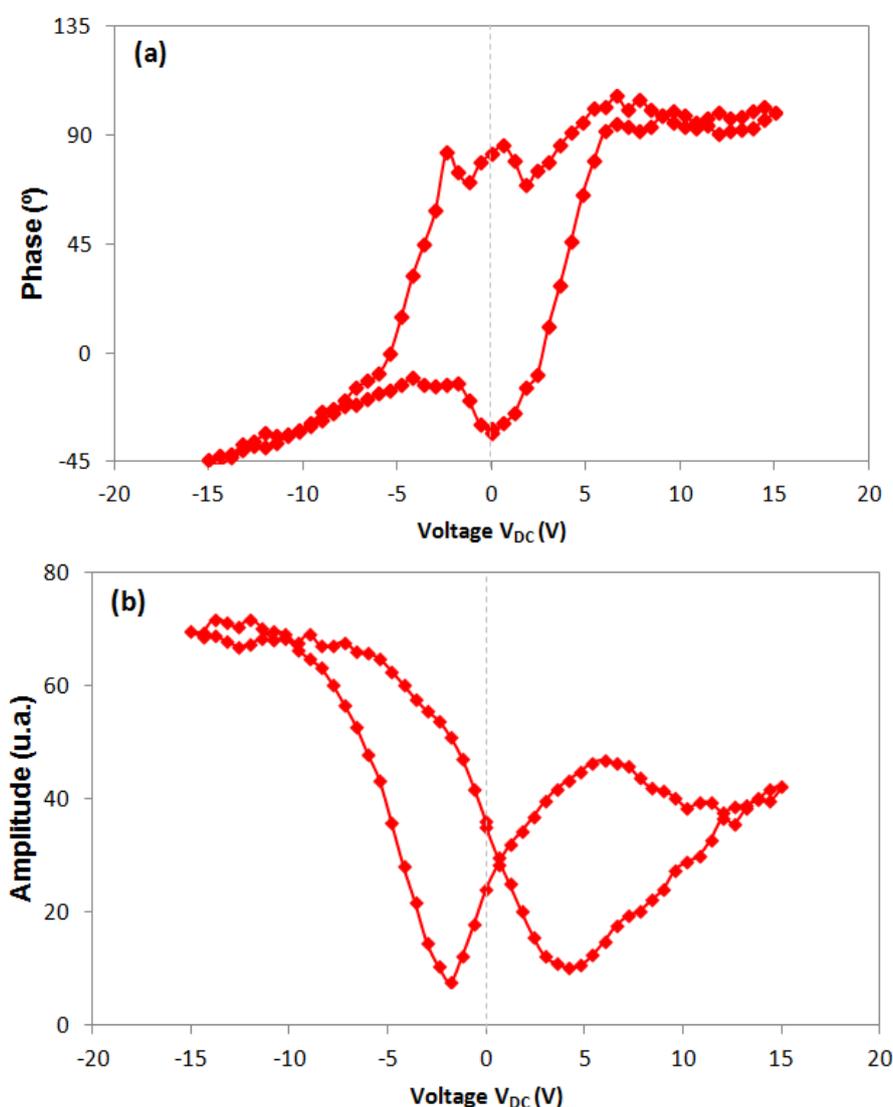


**Figure IV. 15: Image de la phase de la piézoréponse du film de BNT recuit à 700°C réalisée par AFM.**

Afin d'étudier les propriétés ferroélectriques de BNT à l'échelle nanométrique, des cycles rémanents et sous champs de l'amplitude et de la phase ont été enregistrés. Comme nous avons déjà précisé les cycles sous champs sont enregistrés en haut de pulses ( $V_{dc}$  max) alors que les cycles rémanents sont enregistrés à  $V_{dc} = 0$ . Les mesures effectuées à  $V_{dc} = 0$  sont pour minimiser l'interaction électrostatique entre la pointe et la surface du film par rapport aux interactions électromécaniques ( $\sim 1\%$  pour  $k = 50$  N/m).

Les cycles rémanents de la phase et de l'amplitude sont représentés sur la figure IV.16. Ces deux cycles révèlent une réponse ferroélectrique locale dans le film de BNT. L'évolution de la phase (figure IV.16a) montre qu'à l'échelle locale le BNT est polarisable sous l'application d'un champ électrique. Cette polarisation est réversible sous l'action d'un champ électrique de direction opposé. Alors que l'évolution de l'amplitude (figure IV.16b) a la forme typique de l'aile du papillon qui démontre la présence de l'effet piézoélectrique inverse : la déformation augmente avec l'augmentation du champ. La déformation est plus importante sous l'application d'un champ négatif. Notons qu'un léger décalage vers la tension positive est observé comme dans le cas des mesures ferroélectriques macroscopiques (cycle P-E) indiquant la présence d'un champ électrique interne.

Des cycles piézoélectriques locaux ont été enregistrés par *Sébastien Quignon* dans le cas des films minces de BNT obtenus par pulvérisation [116]. Ces cycles locaux ont mis en évidence la polarisabilité localement et la déformation des films de BNT. *F. Remondière* a mis en évidence une activité piézoélectrique locale sur des films minces de BNT obtenus par voie chimique (CSD) [209]. Des cycles piézoélectriques locaux ont été obtenus sur des grains mono-domaine. Dans le cas de films minces de BNT déposés par PLD [190], les mesures piézoélectriques locales ont montré que les films présentent un *imprint* qui traduit le blocage des domaines ferroélectriques. Ce genre de « self-polarisation » a été déjà mis en évidence par PFM pour des films minces de PZT obtenus par voie Sol-Gel et par pulvérisation [202] [210].



*Figure IV. 16: Cycle piézoélectrique locaux enregistrés sur un film mince de BNT : (a) évolution de la phase en fonction du champ électrique appliqué ; (b) évolution de l'amplitude de la déformation en fonction du champ électrique appliqué.*

## V. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés électriques de films de BNT déposés par voie Sol-Gel sur des substrats de silicium. Les caractérisations ont été menées à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle nanométrique.

Les propriétés diélectriques ont montré une réponse ferroélectrique. Une permittivité de l'ordre de 425 a été mesurée sur le film recuit à 700°C. Les pertes diélectriques ont montré l'importance du recuit et de la densification sur les propriétés électriques du film. En effet, des pertes très importantes, de l'ordre de 18%, ont été mesurées sur le film cristallisé à 650°C, la densification du film a diminué ces pertes: une valeur de l'ordre de 7% a été mesurée sur le film recuit à 700°C. Les pertes restent cependant élevées.

Par la suite, les propriétés ferroélectriques des films ont été étudiées. Le cycle de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique présente quelques distorsions aux forts champs et ne montre aucune saturation. En fait, la forme arrondie du cycle qui caractérise un diélectrique à pertes montre qu'il existe de courants de fuite non négligeables au sein des films de BNT ce qui nous a empêchés d'augmenter le champ appliqué et donc d'obtenir la saturation. Une polarisation rémanente  $P_r = 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif  $E_c = 90 \text{ kV}/\text{cm}$  ont été enregistrés sur le film recuit à 700°C.

Une partie a été consacrée aux caractérisations piézoélectriques. La déformation a été quantifiée à l'échelle macroscopique ce qui est rare pour les films minces en général et de BNT en particulier. Un coefficient  $d_{33\text{eff}}$  maximal a été mesuré pour un champ appliqué de l'ordre de 190 kV/cm : la valeur vaut 47 pm/V. Cette valeur, qui est encore loin des valeurs rapportées pour les céramiques, est très prometteuse : le  $d_{33}$  augmente avec l'épaisseur donc pour un film plus épais nous pouvons obtenir une plus grande valeur de  $d_{33\text{eff}}$ .

Enfin, des études des propriétés électriques à l'échelle locale ont été faites en utilisant la Microscopie à Force Piézoélectrique (PFM). Nous avons pu mettre en évidence l'orientation des domaines et la polarisabilité du film localement. L'inversement de la polarisation crée une déformation au niveau du film.



**Conclusion**  
**Générale &**  
**Perspectives**



L'objectif de cette thèse était la fabrication des films minces piézoélectriques sans plomb pour des applications en microélectronique. Ce manuscrit est consacré à l'étude de l'élaboration des couches minces de titanate de bismuth et de sodium (BNT) par voie Sol-Gel et à leurs caractérisations structurales et électriques.

Une étude bibliographique sur les matériaux piézoélectriques est présentée dans le chapitre I. Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans un premier temps nous avons fait un bref historique sur ces matériaux, une définition des effets piézoélectriques / ferroélectriques en décrivant les propriétés ferroélectriques ainsi que les domaines d'application de ces matériaux. Les matériaux à base de plomb, comme le PZT, sont les plus utilisés dans le domaine de la microélectronique grâce à leurs excellentes performances piézoélectriques. Cependant, la directive européenne (RoHS) impose des limites sur l'utilisation de certaines substances considérées comme dangereuses pour l'homme ainsi que pour l'environnement. Parmi ces substances on trouve le Plomb, d'où la nécessité de trouver un nouveau matériau piézoélectrique sans plomb présentant des bonnes propriétés électriques pour l'intégrer dans les futurs appareils électriques. Alors dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons fait un bilan des principaux candidats piézoélectriques sans Plomb. Parmi ces différents « *lead-free* », deux grandes familles des matériaux peuvent répondre aux critères écologiques et électroniques : les matériaux à base de Bismuth et ceux à base de Potassium. Le BNT présente sous forme de céramique des bonnes performances ferroélectriques ( $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et piézoélectriques ( $d_{33} \sim 80 \text{ pm}/\text{V}$ ). Il semble être le bon candidat pour remplacer le PZT en microélectronique en raison de sa structure pérovskite (similaire à celle du PZT), ses constituants « écologiques » et peu coûteux. Notre choix s'est donc orienté vers l'élaboration de BNT en couches minces.

Le chapitre II présente dans sa première partie les différentes techniques de dépôts des films minces par voie physique et chimique. Nous nous sommes concentrés sur la synthèse de BNT par voie Sol-Gel. Cette méthode présente l'avantage de l'homogénéité à l'échelle moléculaire et un bon contrôle de la stœchiométrie de la solution et par conséquent du film. Une étude bibliographique nous a permis donc de bien comprendre ce procédé et tous les paramètres qui interviennent lors de la fabrication. Les premiers travaux expérimentaux ont donc porté sur la synthèse d'un sol de BNT par voie Sol-Gel. Trois précurseurs ont été utilisés pour l'élaboration du sol : le nitrate de bismuth penta-hydraté  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , le nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  et l'isopropoxyde de titane  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ . L'obtention d'un sol homogène et

stable est une étape cruciale dans ce travail, donc nous avons essayé de décrire les différents mécanismes chimiques pour la compréhension de chaque étape de la synthèse. Des optimisations ont été ajoutées au protocole expérimental pour obtenir les réactions souhaitées. L'isopropoxyde de titane a montré une forte réactivité, d'où la nécessité de la manipulation sous atmosphère contrôlée (dans une boîte à gants).

Dans le chapitre **III**, nous avons présenté les dépôts effectués pour obtenir les films minces de BNT, ces dépôts peuvent être divisés en deux parties : BNT par Electro-Spray et BNT par Spin-Coating. Des caractérisations structurales et microstructurales différentes ont été utilisées pour étudier l'évolution des films en fonctions des divers paramètres afin d'obtenir les conditions optimales qui peuvent aboutir à des films de BNT. Dans un premier temps nous avons effectué des dépôts de BNT par Electro-Spray sur des substrats de verre. Les propriétés structurales et microstructurales ont montré des premiers résultats encourageants : le BNT préparé par cette technique de dépôt n'a jamais été rapporté. Les films déposés à 50°C pour une distance aiguille-substrat de 5 cm pour 1 heure et cristallisés à l'aide d'un four conventionnel à 650°C pour 1 heure sont polycristallins mais présentent également une phase secondaire à 30°. Le procédé expérimental utilisé pour le dépôt de BNT par Electro-Spray a besoin d'être optimisé. Cependant des optimisations pour le contrôle de la solution ont été nécessaires avant de continuer l'étude des paramètres de l'Electro-Spray. Alors dans la deuxième partie de notre travail, les films de BNT ont été déposés sur des substrats de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si à l'aide d'une tournette (Spin-Coater) à 3000 tr/min. Dans un premier temps, nous avons utilisé un four à recuit conventionnel, équivalent au recuit appliqué pour le BNT/Electro-Spray, pour la cristallisation des films. Nous avons fixé la température de séchage à 100°C pour éviter tout sort de fissures dans le film. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont montré une phase secondaire qui apparaisse à 30°. L'utilisation d'un four à recuit rapide a amélioré la cristallisation du BNT. Des optimisations ont été appliquées pour éliminer cette phase qu'on a pu l'identifier grâce à une étude de la composition de la solution : c'est la pyrochlore Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Nous avons pu éliminer cette phase secondaire en utilisant un sol de BNT avec un excès de 20% de sodium. Afin d'obtenir la meilleure densification, nous avons étudié les effets des traitements thermiques appliqués : un traitement thermique intermédiaire à 200°C entre le séchage et le recuit améliore la densification des films. C'est l'étape de pyrolyse responsable de l'élimination des matières organiques. Ainsi, des films minces de BNT présentant une structure pérovskite ont été

fabriqués. Les films de BNT ont été complètement cristallisés dans la structure pérovskite à 700 ° C.

Les propriétés électriques des films minces de BNT déposés sur des substrats de Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si ont été présentées dans le chapitre IV. Les mesures ont été menées sur des films de 350 nm d'épaisseur ; des électrodes supérieures de LNO ont été déposées par pulvérisation cathodique pour la réalisation des mesures électriques à l'échelle macroscopique. Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué ont montré une réponse typique d'un matériau ferroélectrique. Nous avons mesuré une permittivité de 425 et des pertes diélectriques de l'ordre de 7%. Ces valeurs sont dans la moyenne des valeurs trouvées dans la littérature. Dans cette étude, nous avons mis en évidence l'importance de la densification des films sur les valeurs obtenues. Les caractérisations ferroélectriques ont montré une difficulté d'obtenir la saturation ce qui était déjà rapportée dans la littérature. Cette difficulté est liée au basculement incomplet des domaines ferroélectriques ce qui peut créer des courants de fuite au sein du film. Alors les déformations au niveau du cycle d'hystérésis nous ont empêchées d'augmenter le champ appliqué pour aboutir à la saturation. En suite des caractérisations piézoélectriques à l'échelle macroscopique ont été menées pour mesurer le coefficient  $d_{33}$ . En effet on a pu quantifier la piézoélectricité dans nos films à l'échelle macroscopique ce qui est rare pour les films minces. Une valeur maximale de 47 pm/V a été mesurée pour un champ de 190 kV/cm. Finalement des caractérisations électriques à l'échelle nanométrique ont été effectuées en utilisant la Microscopie à Force Atomique (PFM). Des cycles d'hystérésis à l'échelle locale ont été enregistrés en prouvant que nos films de BNT possèdent des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle nanométrique.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont montré que le BNT est un candidat prometteur pour le remplacement du PZT dans le domaine des applications microélectroniques. La voie Sol-Gel utilisée pour la fabrication des films minces de BNT semble être plus facile à mettre en œuvre par rapport aux autres méthodes de dépôts. Cependant cette méthode a besoin d'un contrôle précis des paramètres mis en jeu. En fait des optimisations sont demandées pour obtenir un processus de fabrication plus contrôlé et plus reproductible. Ce travail permet de mettre le doigt sur les difficultés qui pour beaucoup d'entre elles ont été identifiées mais non résolues. Il existe donc plusieurs voies à exploiter :

- La première consiste à étudier la solution de BNT. Nous n'avons pas, en effet, pu appliquer des optimisations à la solution, il nous manque une étude chimique des constituants et des quantités des solvants utilisés. Alors pour les prochains travaux une étude complète de la solution de BNT va être réalisée.
- La deuxième voie consiste à appliquer des optimisations au protocole de fabrication des films minces. En fait la phase des traitements thermiques, et en spécifique celle de la pyrolyse, doit être réétudiée. Nous pouvons faire des analyses thermiques en utilisant l'ATD/ATG (Analyse Thermique Différentielle – ATD / Analyse Thermogravimétrique ATG). Cette étude va nous permettre à identifier la température qu'il faut utiliser pour chaque phase (séchage, pyrolyse et recuit).
- Une troisième voie peut être l'atmosphère des traitements thermiques. En effet un recuit sous Oxygène peut être envisagé dans le but de diminuer les lacunes d'oxygène et en suite améliorer les propriétés électriques des films minces de BNT.
- En fait nous n'avons pas fait une étude complète de dépôt de BNT par Electro-Spray en raison des problèmes rencontrés au niveau de la solution. Donc ça sera intéressant de refaire les dépôts avec un sol bien optimisé et d'utiliser des substrats menés d'électrodes inférieures pour des futures mesures électriques.
- Il serait en outre intéressant de modifier les précurseurs et/ou les solvants utilisés. Après la compréhension de la solution déjà présentée dans ce manuscrit, nous pouvons essayer d'utiliser d'autres produits pour la synthèse du sol.

Une fois ces optimisations sont réalisées, la préparation d'une solution de BNT devient plus facile. Donc nous pouvons obtenir dans le futur des films de BNT à morphologie contrôlée, et en suite préparer des films reproductibles présentant des épaisseurs plus importantes pour les caractérisations électriques.

# Bibliographie

- [1] F. Micheron, "Ferroélectricité," Techniques de l'ingénieur, 1985.
- [2] K. C. Kao, "Tourmaline Dielectric Phenomena in Solids," Elsevier, 2004.
- [3] Aepinus, "Memoire concernant quelques nouvelles experiences électriques remarquables," 1756.
- [4] D. Brewster, "Observation of the pyroelectricity of minerals," *Edinburgh. J. Sci*, vol. 1, p. 208, 1924.
- [5] P. Curie and J. Curie, "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées," *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris*, vol. 91, p. 295, 1880.
- [6] G. Lippman, "Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 10, no. 1, pp. 381-394, 1881.
- [7] L. E. Cross and R. E. Newnham, "Ceramics and Civilisation: History of Ferroelectrics," *Journal of the American Ceramic Society*, p. 289, 1987.
- [8] A. V. Hippel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, p. 1027, 1946.
- [9] G. Shirane and A. Takeda, "Phase transitions in solid solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  .1. Small concentrations of  $\text{PbTiO}_3$ ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 7, pp. 5-11, 1952.
- [10] L. EGERTON and D. M. DILLON, *Journal of the American Ceramics Society*, vol. 42, pp. 438-442, 1959.
- [11] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Soviet Physics-Solid State*, vol. 1, no. 10, pp. 1429-1437, 1960.
- [12] J. Li and G. J. Weng, "A micromechanics-based hysteresis model for ferroelectric ceramics," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 12, no. 2, pp. 79-91, 2001.
- [13] J. Grindlay, "An introduction to the phenomenological theory of ferroelectricity," *International Series of Monographs in Natural Philosophy*, vol. 26, 1970.
- [14] A. P. 4. 5. ( G. Rose, *Ann. Phys.*, vol. 48, p. 558, 1839.
- [15] G. H. HAERTLING, "Ferroelectric ceramics: history and technology," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 797-818, 1999.
- [16] "U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry," 2007.
- [17] Official Journal of the European Union, 2003.
- [18] [Online].Available:  
[http://www.tuv.com/media/usa/standards\\_update\\_1/eu\\_rohs\\_exemptions\\_update\\_entrna.pdf](http://www.tuv.com/media/usa/standards_update_1/eu_rohs_exemptions_update_entrna.pdf).
- [19] P. Popper, S. N. Ruddlesden and T. A. Ingles, "Structure and Electrical Properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and its Application in Dielectrics," *Transactions of the British Ceramic Society*, vol. 56, p. 356, 1957.
- [20] S. Ikegami and I. Ueda, "Piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 13, no. 10, pp. 1572-1577, 1974.
- [21] S. C. Abrahams, W. C. Hamilton and J. M. Reddy, "Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, no. 6-7, pp. 1013-1018, 1966.
- [22] H. D. Megaw, "A note on structure of lithium niobate  $\text{LiNbO}_3$ ," *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*, vol. A 24, pp. 583-588, 1968.

- [23] I. Inbar and R. E. Cohen, "Origin of ferroelectricity in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, vol. 194, no. 1-4, pp. 83-95, 1997.
- [24] K. Seifert, "Lead-free Piezoelectric Ceramics," 2010.
- [25] S. J. Zhang, R. Xia and T. R. Shrout, "Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT," *Journal of Electroceramics*, pp. 251-257, 2007.
- [26] S. Robert, "Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate.," *Physical Review*, vol. 71, pp. 890-895.
- [27] H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," *Journal of the American Ceramics Society*, vol. 41, pp. 494-498, 1958.
- [28] E. A. Wood, "Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Nobiato, and other ABO<sub>3</sub> compounds," *Acta Crystallographica*, vol. 4, pp. 353-362, 1951.
- [29] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, no. 1st edn. Academic Press, London, 1971.
- [30] V. J. Tennery and K. W. Wang, *Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 4750-4753, 1968.
- [31] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 25, pp. 809-810, 1954.
- [32] H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki and K. Horibuchi, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 1951-1956, 2006.
- [33] E. Li, H. Kakemoto, S. Wada and T. Tsurumi, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 1787-1791, 2007.
- [34] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S. Hirano, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 43, pp. 7159-7163, 2004.
- [35] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo and S. Hirano, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 1190-1196, 2005.
- [36] M. Matsubara, K. Kikuta and S. Hirano, *Journal of Applied Physics*, vol. 97, pp. 115105-7, 2005.
- [37] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S. Hirano, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, vol. 44, pp. 6136-6142, 2005.
- [38] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S. Hirano, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 44, pp. 258-263, 2005.
- [39] M. Blomqvist, J.-H. Koh, S. Khartsev, A. Grishin and J. Andréasson, "High-performance epitaxial Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> thin films by magnetron sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 337, 2002.
- [40] M. D. Nguyen, M. Dekkers, E. P. Houwman, H. T. Vu, H. N. Vu and G. Rijnders, "Lead-free(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition driving MEMS-based piezoelectric cantilevers," *Materials Letters*, vol. 164, pp. 413-416, 2016.
- [41] C. Kang, J. H. Park, D. Shen, H. Ahn, M. Park and D. J. Kim, "Growth and characterization of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> thin films by a sol-gel method," *Sol-Gel Science and Technology*, vol. 58, pp. 85-90, 2011.
- [42] X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi and X. Yao, "Lead-free (K, Na)NbO<sub>3</sub> ferroelectric thin films: Preparation, structure and electrical properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 508, pp. 129-132, 2010.

- [43] T. Li, n. Wang, K. Li, N. Sama, D. Remiens and X. Dong, "Influence of LNO Top Electrodes on Electrical Properties of KNN/LNO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 3, pp. 787-790, 2013.
- [44] R.-C. Chang, S.-Y. Chu, Y.-F. Lin, C.-S. Hong and Y.-P. Wong, "An investigation of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> based lead-free ceramics and surface acoustic wave devices," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 4453-4460, 2007.
- [45] R.-C. Chang, S.-Y. Chu, Y.-F. Lin, C.-S. Hong and Y.-P. Wong, "An investigation of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> based lead-free ceramics and surface acoustic wave devices," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 16, p. 4453-4460, 2007.
- [46] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, Y. Zhang, Q. Chen, P. Fu and W. Li, "Characterization of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization," *Materials and Design*, vol. 31, pp. 3146-3150, 2010.
- [47] S. Gupta and S. Priya, "Ferroelectric properties and dynamic scaling of 100 oriented (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> single crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 242906, 2011.
- [48] Y. A. Titov, A. M. Sych, V. Y. Markiv, N. M. Belyavina, A. A. Kapshuk, V. P. Yaschuk and M. S. Slobodyanik, "Formation, condition of existence and peculiarities of Sr<sub>2</sub>LaTa<sub>3</sub>O<sub>11</sub> slab perovskite-like structure," *Journal of alloys and compounds*, vol. 337, pp. 89-93, 2002.
- [49] M. Nanot, F. Queyroux, J. Gilles, A. carpy and J. Galy, "Phases multiples dans les systèmes Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-NaNbO<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-CaTiO<sub>3</sub> : Les séries homologues de formules AnBnO<sub>3n+2</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 11, 1974.
- [50] Y. A. Titov, A. M. Sych, V. Y. Markiv, N. M. belyavina, A. A. Kapshuk and V. P. Yaschuk, "Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-LaTaO<sub>4</sub> system," *Journal of Alloys and Compounds*, 2001.
- [51] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita and N. Yamada, "A new ferroelectric: La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *Ferroelectrics*, vol. 8, p. 511, 1974.
- [52] Z. Wang, "Smart Perovskites," *Encyclopedia of Smart Materials*, vol. 2, pp. 992-1014, 2002.
- [53] G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and applications of bismuth ferrite," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 2463-2485, 2009.
- [54] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. VWaghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures," *Science* 2003, vol. 299, pp. 1719-1722, 2003.
- [55] Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb and R. Ramesh, "Controlling magnetism with multiferroics," *Materials Today*, vol. 10, pp. 16-23, 2007.
- [56] S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, S. H. Lim, V. Nagarajan, C. J. Fennie, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba and I. Takeuchi, "Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 202904, 2008.
- [57] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget and M. Viret, "Very large spontaneous electric polarization in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 022907, 2007.

- [58] V. Isupov, "Ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> and K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> perovskites and their solid solutions," *Ferroelectrics*, vol. 315, no. 1, pp. 123-147, 2005.
- [59] Y. Hosono, K. Harada and Y. Yamashita, "Crystal Growth and Electrical Properties of Lead-Free Piezoelectric Material (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 5722-5726, 2001.
- [60] T. Connolly and E. Turner, "Ferroelectric materials and ferroelectricity," *Solid State Physics Literature Guides*, vol. 1, 1970.
- [61] S. Park and S. Chung, "Phase transition of ferroelectric (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>," *Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 265-268, 1994.
- [62] B. Chu, J. Cho, Y. Lee, B. Kim and D. Chen, "The potential application of BNT-based ceramics in large displacement actuation," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 3, no. 3, pp. 231-234, 2002.
- [63] G. Jones and P. Thomas, "Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 58, no. 2, pp. 168-178, 2002.
- [64] I. Pronin, P. Syrnikov, V. Isupov, V. Egorov and N. Zaitseva, "Peculiarities of phase transitions in sodium-bismuth titanate," *Ferroelectrics*, vol. 25, no. 1, pp. 395-397, 1980.
- [65] C. Walsh and W. Schulze, "Bond valence structure analysis of doped bismuth sodium titanate," *14th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 328-331, 2004.
- [66] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde and T. V. Kruzina, "X-ray study of phase transitions in ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, vol. 40, pp. 75-77, 1982.
- [67] S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, E. L. Plachenova and P. P. Syrnikov, "Phase transition in sodium-bismuth titanate," *JETP Letters*, vol. 35, p. 134, 1982.
- [68] X. Tan, H. He and J. K. Shang, "In situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics," *Journal of Materials Research*, vol. 20, no. 7, pp. 1641-1653, 2005.
- [69] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskites," *Acta Crystallographica*, vol. B 28, pp. 3384-3392, 1972.
- [70] V. Dorcet, "Etude de la relation entre structure et propriétés des perovskites pseudo-cubiques du système Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub>," Thèse de l'Université de Limoges, 2008.
- [71] I. G. Siny, S. G. Lushnikov, C. S. Tu and V. H. Schmidt, "Specific features of hypersonic damping in relaxor ferroelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 170, no. 1, pp. 197-202, 1995.
- [72] J. Suchanicz, "Investigations of the phase transitions in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, vol. 172, no. 1, pp. 455-458, 1995.
- [73] J. Suchanicz, "Investigations of the phase transitions in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, vol. 172, pp. 455-458, 1995.
- [74] J. Kusz, J. Suchanicz, H. Böhm and J. Warczewski, "High temperature X-ray single crystal study of Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>," *Phase Transition*, vol. 70, p. 223-229, 1999.
- [75] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fabry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Ashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein and G. E. Kugel, "Infrared, Raman and High-Frequency Dielectric Spectroscopy

- and the Phase Transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. 2719-2731, 2004.
- [76] K. Roleder, I. Franke, A. M. Glazer, P. A. Thomas, S. Miga and J. Suchanicz, "The piezoelectric effect in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  ceramics," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 14, no. 21, pp. 5399-5406, 2002.
- [77] R. Zuo, S. Su, Y. Wu, J. Fu, M. Wang and L. Li, "Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 110, pp. 311-315, 2008.
- [78] Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, "Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 084112, 2009.
- [79] Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do and S. S. Kim, "Effects of Na nonstoichiometry in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$  ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 022901, 2010.
- [80] I. K. Jeong, Y. S. Sung, T. K. Song, M. -H. Kim and A. Llobet, "Structural evolution of bismuth sodium titanate induced by A-site non-stoichiometry: Neutron powder diffraction studies," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 67, no. 9, 2015.
- [81] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  system for lead-free piezoelectric ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 30, no. 9B, pp. 2236-2239, 1991.
- [82] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. Roedel, "Evolving morphotropic phase boundary in lead-free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  piezoceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 014110, 2011.
- [83] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H. J. Kleebe, A. J. Bell and J. Roedel, "On the phase identity and its thermal evolution of lead free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6 mol% $\text{BaTiO}_3$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 074106, 2011.
- [84] B. Wylie-van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter and J. Trodahl, "Structural complexity of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  as revealed by Raman spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 82, p. 104112, 2010.
- [85] C. Ma, H. Guo and X. Tan, "A new phase boundary in  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  revealed via a novel method of electron diffraction analysis," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 5261-5266, 2013.
- [86] C. F. Buhner, "Some Properties of Bismuth Perovskites," *Journal of Chemical Physics*, vol. 36, no. 3, pp. 798-803, 1962.
- [87] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, "Dielectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  systems," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 38, no. 9B, pp. 5564-5567, 1999.
- [88] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  system for lead-free piezoelectric ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, p. 2236-2239, 1991.

- [89] X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang and H. L. W. Chan, "Preparation and electrical properties of highly (111)-oriented (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films by a sol-gel process," *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 5293-5296, 2004.
- [90] T. Yu, K. W. Kwok and H. Chan, "Preparation and properties of sol-gel-derived Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ferroelectric thin film," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3563-3566, 2007.
- [91] T. Yu, K. W. Kwok and H. Chan, "Sol-gel derived lead-free piezoelectric Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> thin film for MEMS applications".
- [92] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu and J. M. Miao, "Ferroelectric and electrical behavior of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. 804, 2004.
- [93] S. Quignon, C. Soyer and D. Remiens, "Synthesis and Electrical Properties of Sputtered (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Films on Silicon Substrate," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 10, p. 3180-3184, 2012.
- [94] C. H. Yang, Z. Wang, X. Q. Li, J. H. Wang, Y. G. Yang, S. L. Gu, D. M. Yang and J. R. Han, "Properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric films prepared by chemical solution deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 274, pp. 136-141, 2005.
- [95] T. Hayashi, T. Kogure and W. Sakamoto, "Chemical Solution Processing and Properties of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Films," in *Proceedings of the Applications of Ferroelectrics, ISAF 2007, Sixteenth IEEE International Symposium, 2007* (unpublished), Nara-City, 2007.
- [96] J. R. Duclère, C. Cibert, A. Boule, V. Dorcet, P. Marchet, C. Champeaux, A. Catherinot, S. Députier and M. Guilloux-Viry, "Lead-free Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films grown by Pulsed Laser Deposition on epitaxial platinum bottom electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 592, 2008.
- [97] M. Bousquet, J. R. Duclère, B. Gautier, A. Boule, A. Wu, S. Députier, D. Fasquelle, F. Rémondière, D. Albertini, C. Champeaux, P. Marchet, M. Guilloux-Viry and P. Vilarinho, "Electrical properties of (110) epitaxial lead-free ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films grown by pulsed laser deposition: Macroscopic and nanoscale data," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 104106, 2012.
- [98] J. Xu, Y. Liu, R. L. Withers, F. Brink, H. Yang and M. Wang, "Ferroelectric and non-linear dielectric characteristics of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited via a metallorganic decomposition process," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 116101, 2008.
- [99] Y. Lia, W. Chenb, Q. Xub, J. Zhou and X. Gua, "Piezoelectric and ferroelectric properties of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1361-1364, 2005.
- [100] X. X. Wang, K. W. Kwok, X. G. Tang, H. L. W. Chan and C. L. Choy, "Electromechanical properties and dielectric behavior of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)(1-1.5x)Bi<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics," *Solid State Communications*, vol. 129, pp. 319-323, 2004.
- [101] X. Wang, H. L.-W. Chan and C.-L. Choy, "(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-Ba(Cu<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 1809-1811, 2003.
- [102] Y. S. Sung and M. H. Kim, "Nonstoichiometry in (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics".
- [103] H.-G. Yeo, Y.-S. Sung, T. K. Song, J.-H. Cho and M.-H. Kim, "Donor Doping Effects on the Ferroelectric and the Piezoelectric Properties of Pb-Free (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 54, no. 2, pp. 896-900, 2009.

- [104] R. Cheng, L. Zhu, Y. Zhu, Z. Xu, R. Chu, H. Li, J. Hao, J. Du and G. Li, "Giant piezoelectricity and ultrahigh strain response in bismuth sodium titanate lead-free ceramics," *Materials Letters*, vol. 165, pp. 143-146, 2016.
- [105] A. Herabut and A. Safari, "Processing and Electromechanical Properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(1-1.5x)\text{La}_x\text{TiO}_3$  Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 11, pp. 2954-2958, 1997.
- [106] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, "Ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, vol. 44, no. 7A, pp. 5040-5044, 2005.
- [107] P. Fan, Y. Zhang, J. Huang, W. Hu, D. Huang, Z. Liu, B. Xie, X. Li, J. Xiao and H. Zhang, "Constrained sintering and electrical properties of BNT–BKT lead-free piezoceramic thick films," *Ceramics International*, vol. 42, no. 2, pp. 2534-2541, 2016.
- [108] M. Chandrasekhar and P. Kumar, "Synthesis and characterizations of BNT–BT and BNT–BT–KNN ceramics for actuator and energy storage applications," *Ceramics International*, vol. 41, no. 4, pp. 5574-5580, 2015.
- [109] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, B. S. Vasile and R. Trusca, "Structural and piezoelectric characteristics of BNT–BT0.05 thin films processed by sol–gel technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 515, pp. 166-170, 2012.
- [110] S. K. Acharya, S.-K. Lee, J.-H. Hyung, Y.-H. Yang, B.-H. Kim and B.-G. Ahn, "Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free  $\text{BaTiO}_3$  doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films from metal-organic solution deposition," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 540, no. 5, pp. 204-209, 2012.
- [111] C. Dragoi, M. Cernea and L. Trupin, "Lead-free ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  doped- $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films processed by pulsed laser deposition technique," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 22, pp. 9600-9605, 2011.
- [112] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton and T. Granzow, "Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 6, pp. 1153-1177, 2009.
- [113] R. Behrisch, *Sputtering by Particle Bombardment I*, Berlin: Springer, 1981.
- [114] Q. Guo, *Development of Thin-Film Based Microdevices and Process Enhancement for Making the Same*, University of Washington, 2012.
- [115] S. Xiong, Z. Liu, X. Chen, X. Guo, X. Liu and S. Zhu, "Pulsed laser deposition and characterization of optical waveguiding  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 18, pp. 2729-2731, 1995.
- [116] S. QUIGNON, *Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb*, Université de Valenciennes Et Du Hainaut-Cambresis, 2013.
- [117] A. GHALEM, *Caractérisations diélectriques très large bande de films minces ferroélectriques de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  pour des applications de reconfigurabilité de dispositifs hyperfréquences*, Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS, 2014.

- [118] J. Midy, Etude De La Croissance Du Titanate De Baryum Et De Strontium En Couches Minces Et De Ses Propriétés Electriques Sur Une Large Gamme De Fréquence, Université De Valenciennes Et Du Hainaut-Cambresis, 2012.
- [119] J. GE, PbZrO<sub>3</sub>-based antiferroelectric films for energy storage applications, Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS, 2015.
- [120] G. Vêlu, Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisations électriques de couches minces ferroélectriques de PZT, Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS, 1998.
- [121] B. Jaber, Croissance de matériaux céramiques en couche mince par la méthode de pulvérisation cathodique : Applications au PbTiO<sub>3</sub> et au PbLaTiO<sub>3</sub>#3, Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS, 1995.
- [122] M. Detalle, Élaboration et caractérisations de films ferroélectriques relaxeurs de PMN-PT : intégration sur silicium et applications MEMS, Université Lille 1, 2008.
- [123] J. C. Miller, Laser ablation and desorption, San Diego: Academic Press, 1998.
- [124] A. Gallegos-Melgar, D. G. Espinosa-Arbelaez, F. J. Flores-Ruiz, A. Lahmar, J. L. Dellis, N. Lemée, F. J. Espinoza-Beltrana and J. Munoz-Salda, "Ferroelectric properties of manganese doped (Bi<sup>1/2</sup>Na<sup>1/2</sup>)TiO<sub>3</sub> and (Bi<sup>1/2</sup>Na<sup>1/2</sup>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films," Applied Surface Science, vol. 359, pp. 923-930, 2015.
- [125] B. W. Wessels, "Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric Oxide Thin Films for Electronic and Optical Applications," Annual Review of Materials Science, vol. 25, pp. 525-546, 1995.
- [126] N. M. Sbrockey and S. Ganesan, "ZnO thin films by MOCVD," III-Vs Review, vol. 17, no. 7, pp. 23-25, 2004.
- [127] G. Yi and M. Sayer, "An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process II: Formation of a Water Based Solution," Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 6, pp. 75-85, 1996.
- [128] J. R. Creighton and P. Ho, "Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD)," in Chemical Vapor Deposition, Materials Park, OH, 2001, pp. 1-10.
- [129] R. W. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films," Chemistry of Materials , vol. 9, pp. 2325-2340, 1997.
- [130] L. Lebrun, B. Guiffar, D. Audigier, E. Boucher, D. Guyomar, L. Eyraud and E. Pleska, "Dielectric and piezoelectric properties of (La, Mg, F) and (Mg, Mn, F) doped PZT ceramics under low and high sollicitations," Journal of the European Ceramic Society , vol. 21, pp. 1357-1360, 2001.
- [131] L. Seveyrat, M. Lemercier, B. Guiffard, L. Lebrun and D. Guyomar, "Temperature dependence of macroscopic and microscopic PZT properties studied by thermo-mechanical analysis, dielectric measurements and X-ray diffraction," Ceramics International , vol. 35, pp. 45-49, 2009.
- [132] B. Guiffard and R. Seveno, "Piezoelectric response of a PZT thin film to magnetic fields from permanent magnet and coil combination," Applied Physics A, 2014.
- [133] J. J. Ebelmen, "Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers," Annales de chimie et de physique, vol. 16, pp. 129-166, 1846.
- [134] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," Progress in Solid State Chemistry, vol. 18, no. 4, pp. 259-341, 1988.
- [135] A. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel., Paris: Septime, 1992.

- [136] U. Schubert, "Sol-gel processing of metal compounds," in *Comprehensive coordination chemistry II*, vol. 7, Oxford, Pergamon, 2003, pp. 629-656.
- [137] S. K. H. Gulrez, S. Al-Assaf and G. O. Phillips, "Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications," in *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications*, 2011.
- [138] D. B. Mitzi, "Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials," *Chemistry Materials*, vol. 13, pp. 3283-3298, 2011.
- [139] R. Corriu and D. Leclercq, "Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes," *Angewandte Chemie*, vol. 35, pp. 1420-1436, 1996.
- [140] A. Galenda, M. M. Natile, V. Krishnan, H. Bertagnolli and A. Glisenti, "LaSrCoFeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaSrCoFeO Powders: Synthesis and Characterization," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 11, pp. 2796-2808, 2007.
- [141] C. Brinker and G. Scherer, *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing.*, Academic, San Diego, 1990.
- [142] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec and D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer, 2013.
- [143] A. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*. Kluwer, Dordrecht, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [144] J. Livage, M. Henry, J. Jolivet and C. Sanchez, "Chemical Synthesis of Fine Powders," *Materials Research Society Bulletin*, vol. 15, pp. 18-25, 1990.
- [145] R. Aelion, A. Loebel and F. Elrich, "Hydrolysis of ethyl silicate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, p. 5705-5712, 1950.
- [146] N. J. Phillips, M. L. Calzada and S. J. Milne, "Sol-gel derived lead titanate films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147-148, pp. 285-290, 1992.
- [147] G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films by sol gel processing: electrical, optical, and electro-optic properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 5, pp. 2717-2724, 1988.
- [148] F. Remondiere, B. Malic, M. Kosec and J. Mercurio, "Study of the crystallization pathway of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 46, p. 117-125, 2008.
- [149] R. N. Das, R. K. Pati and P. Pramanik, "A novel chemical route for the preparation of nanocrystalline PZT powder," *Materials Letters*, vol. 45, no. 6, pp. 350-355, 2000.
- [150] F. M. Pontes, D. S. L. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, E. M. S. Santos, S. Mergulhao and J. A. Varela, "Synthesis, Ferroelectric and Optical Properties of (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> Thin Films by Soft Solution Processing," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 27, pp. 137-147, 2003.
- [151] J.-P. Bonino, E. Xuereb, J. Esteban and F. Ansart, "Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion," *Matériaux & Techniques*, vol. 99, no. 1, pp. 41-50, 2011.
- [152] N. Ozer and T. Sands, "Preparation and optical characterization of sol-gel deposited Pb(Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>)TiO<sub>3</sub> films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 19, pp. 157-162, 2000.
- [153] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, New York : Academic Press Inc., 1978.

- [154] N. V. Golubko, M. I. Yanovskaya, I. P. Romm and A. N. Ozerin, "Hydrolysis of titanium alkoxides: thermochemical, electron microscopy, SAXS studies," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 20, no. 3, pp. 245-262, 2001 .
- [155] T. Yu, K. W. Kwok and H. Chan, "Preparation and properties of sol-gel-derived Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ferroelectric thin film," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7-8, pp. 3563-3566, 2007.
- [156] J. F. Trelcat, S. Astorg, C. Courtois, P. Champagne, M. Rguiti and A. Leriche, "Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 1997-2004, 2011.
- [157] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, B. Vasile and RTrusca, "Structural and piezoelectric characteristics of BNT-BT<sub>0.05</sub> thin films processed by sol-gel technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 515, pp. 166-170, 2012.
- [158] F. REMONDIERE, *Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite*, UNIVERSITE DE LIMOGES, 2006.
- [159] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, "Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 89, no. 1-2, pp. 206-216, 1987.
- [160] R. Mehrotra, R. Bohra and D. Gaur, *Metal β-diketonates and allied derivatives*, London: Academic , 1978.
- [161] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff and A. Leautic, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [162] F. Babonneau, A. Leautic and J. Livage, *Materials Research Society symposia proceedings*, vol. 121, p. 317, 1990.
- [163] M. Espindola Rodriguez, in *Kesterite Deposited by Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications*, Universitat de Barcelona, 2015, p. 29.
- [164] D. PEREDNIS and L. J. GAUCKLER, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, p. 103-111, 2005.
- [165] A. Jaworek and A. T. Sobczyk, "Electrospraying route to nanotechnology: An overview," *Journal of Electrostatics* , vol. 66, pp. 197-219, 2008.
- [166] D. Zaouk, Y. Zaatar, R. Asmar and J. Jabbour, "Piezoelectric zinc oxide by electrostatic spray pyrolysis," *Microelectronics Journal*, vol. 37, no. 11, pp. 1276-1279, 2006.
- [167] D. Zaouk, Y. Zaatar, A. Khoury, C. Llinares, J. Charles and J. Bechara, "Fabrication of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin film by electrostatic spray pyrolysis," *Microelectronic Engineering*, Vols. 51-52, pp. 627-631, 2000.
- [168] O. Kilo, J. Jabbour, R. Habchi, N. Abboud, M. Brouche, A. Khoury and D. Zaouk, "Electrospray deposition and characterization of cobalt oxide thin films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 24, pp. 57-61, 2014.
- [169] W. Geffcken and E. Berger, 1939.
- [170] A. Jaworek and A. T. Sobczyk, "Electrospraying route to nanotechnology: An overview," *Journal of Electrostatics*, vol. 66, pp. 197-219, 2008.

- [171] X. Ma, L. Xue, L. Wan, S. Yin, Q. Zhou and Y. Yan, "Synthesis, sintering, and characterization of BNT perovskite powders prepared by the solution combustion method," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 8147-8152, 2013.
- [172] C.-Y. Kim, T. Sekino, Y. Yamamoto and K. Niihara, "The Synthesis of Lead-Free Ferroelectric Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Film by Solution-Sol-Gel Method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 33, no. 3, pp. 307-314, 2005.
- [173] J. P. MERCURIO and P. MARCHET, "Thin Films of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Deposited by Spin-Coating," *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, vol. 61, no. 1, pp. 163-165, 2004.
- [174] Y. C. Hsu, C. C. Wu, C. C. Lee, G. Z. Cao and I. Y. Shen, "Demonstration and characterization of PZT thin-film sensors and actuators for meso- and micro-structures," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 116, no. 3, pp. 369-377, 2004.
- [175] D. A. Sanjosé, R. Jiménez, I. Bretos and M. Calzada, "Lead-Free Ferroelectric (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Thin Films in the Morphotropic Phase Boundary Composition: Solution Processing and Properties," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 10, pp. 2218-2225, 2009.
- [176] R. Singh, "Rapid isothermal processing," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, 1988.
- [177] C. Elvidge, D. Keith, B. Tuttle and K. Baugh, "Spectral Identification of Lighting Type and Character," *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 3961-3988, 2010.
- [178] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, B. S. Vasile and R. Trusca, "Structural and piezoelectric characteristics of BNT-BT<sub>0.05</sub> thin films processed by sol-gel technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 515, pp. 166-170, 2012.
- [179] S. Mansour, G. Liedl and R. Vest, "Microstructural Developments and Dielectric Properties of Rapid Thermally Processed PZT Thin Films Derived by Metallo-organic Decomposition," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 78, no. 6, pp. 1617-1623, 1995.
- [180] M. Zannen, H. Khemakhem, A. Kabadou and M. Es-Souni, "Structural, Raman and electrical studies of 2 at.% Dy-doped NBT," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 555, pp. 56-61, 2013.
- [181] M. Zannen, M. Dietze, H. Khemakhem and M. Es-Souni, "Ferroelectric (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films showing photoluminescence properties," *Applied Physics A*, 2014.
- [182] J. Wang, Z. Zhou and J. Xue, "Phase transition, ferroelectric behaviors and domain structures of (Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>)<sub>1-x</sub>TiPb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 1691-1698, 2006.
- [183] M. K. Niranjana, T. Karthik, S. Asthana, J. Pan and U. V. Waghmare, "Theoretical and experimental investigation of Raman modes, ferroelectric and dielectric properties of relaxor Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 113, 2013.
- [184] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania and J. Handerek, "Electrostrictive Strain and Pyroeffect in the Region of Phase Coexistence in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, vol. 77, pp. 107-110, 1988.
- [185] J. Suchanicz and J. Kwapulinski, "X-ray diffraction study of the phase transitions in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>," *Ferroelectrics*, vol. 165, pp. 249-253, 1995.
- [186] B. G. Chae, Y. S. Yang, S. H. Lee, M. S. Jang, S. J. Lee, S. H. Kim, W. S. Baek and S. C. Kwon, "Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films deposited on metallic LaNiO<sub>3</sub> and Pt electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 410, pp. 107-113, 2002.

- [187] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma and T. Takenaka, "Developments in Dielectric Materials and Electronic Devices," *Ceramic Transactions*, vol. 167, pp. 213-221, 2004.
- [188] K. Sakata and Y. Masuda, "Ferroelectric and antiferroelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  - $\text{SrTiO}_3$  solid solution ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 7, pp. 347-349, 1974.
- [189] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and N. N. Krainik, "New Ferroelectrics of Complex Composition. IV," *Soviet physics, Solid state*, vol. 2, no. 11, pp. 2651-2654, 1961.
- [190] M. BOUSQUET, *Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* , UNIVERSITE DE LIMOGES, 2010.
- [191] S. Nossikpendou, *Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$* , Université de VALENCIENNES et du HAINAUT-CAMBRESIS, 2010.
- [192] K.-T. Kim and C.-I. Kim, "Structure and dielectric properties of Bi-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films fabricated by sol-gel method," *Microelectronic Engineering*, vol. 66, no. 1-4, pp. 835-841, 2003.
- [193] K.-T. Kim and C.-I. Kim, "The effect of Cr doping on the microstructural and dielectric properties of  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$  thin films," *Thin Solid Films*, vol. 472, no. 1-2, pp. 26-30, 2005.
- [194] L. Yang, F. Ponchel, G. Wang, D. Rémiens, J.-F. Légiér, D. Chateigner and X. Dong, "Microwave properties of epitaxial (111)-oriented  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) up to 40 GHz," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 97, 2010.
- [195] F. Ponchel, J.-F. Legier, C. Soyer, D. Rémiens, J. Midy, T. Lasri and G. Guéguan, "Rigorous extraction tunability of Si-integrated  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  thin film up to 60 GHz," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 96, 2010.
- [196] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, JWang, H. Zhu and J. M. Miao, "Leakage current and charge carriers in  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin film," *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, vol. 38, p. 642-648, 2005.
- [197] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu and J. Miao, "Ferroelectric and Electrical Behavior of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  Thin Films," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 5, 2004.
- [198] T. Takenaka and H. Nagata, "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, p. 2693, 2005.
- [199] Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, "Phase diagrams and electrical properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based solid solutions," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, 2008.
- [200] P. Gerber, A. Roelofs, C. Kügeler, U. Böttger, R. Waser and K. Prume, "Effects of the top-electrode size on the piezoelectric properties ( $d_{33}$  and SS) of lead zirconate titanate thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 5, pp. 2800-2804, 2004.
- [201] R. Herdier, *Etude de films minces de matériaux à forte potentialité de déformation destinés la réalisation d'actionneurs pour le contrôle santé de structures*, Université des Sciences et technologie de Lille, 2008.
- [202] A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor, S. Hiboux and N. Setter, "Self-polarization effect in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 22, p. 525, 1998.

- [203] A. L. Kholkin, C. Wutchrich, D. V. Taylor and N. Setter, "Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films," *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, pp. 1935-1941, 1996.
- [204] C. Chen, W. Zhihong, Z. Weiguang and T. Ooikiang, "Scanning homodyne interferometer for characterization of piezoelectric films and microelectromechanical systems devices," *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, 2005.
- [205] T. Tokuda, T. Nakano, D. Fujiu, J. Ohta and M. Nunoshita, "Nanoscopic observation of bistable piezoresponse, polarization retention, and domain imaging of sub-50 nm-thick (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films," *Materials Letters*, vol. 59, no. 10, pp. 1234-1238, 2005.
- [206] R. Desfeux, A. Ferri, C. Legrand, L. Maes, A. Costa, G. Poullain, R. Bouregba, C. Soyer and D. Remiens, "Nanoscale investigations of switching properties and piezoelectric activity in ferroelectric thin films using piezoresponse force microscopy," *International Journal of Nanotechnology*, vol. 5, pp. 827-837, 2008.
- [207] B. Gautier, J.-R. Duclere and M. Guilloux-Viry, "Nanoscale study of the ferroelectric properties of SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films grown by pulsed laser deposition on epitaxial Pt electrodes using atomic force microscope," *Applied Surface Science*, vol. 217, p. 108-117, 2003.
- [208] C. Harnagea, M. Alexe, D. Hesse and A. Pignolet, "Contact resonances in voltage-modulated force microscopy," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 83, no. 2, 2003.
- [209] F. REMONDIERE, *Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite*, UNIVERSITE DE LIMOGES, 2006.
- [210] A. Wu, P. M. Vilarinho, V. V. Shvartsman, G. Suchanek and A. L. Kholkin, "Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 11, p. 2587, 2005.

# Annexes



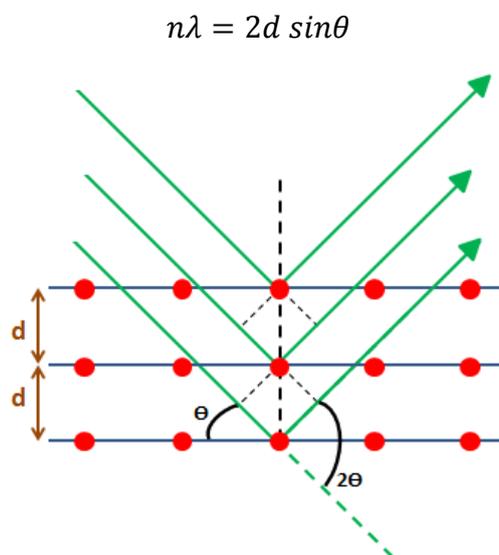
## Annexe I

### Méthodes de caractérisations structurales

#### I. La diffraction par rayons X

La diffraction par rayons X (DRX) est une technique de caractérisation utilisée pour l'étude structurale détaillée de la matière. Elle donne des informations de l'arrangement atomique du matériau, de sa structure cristalline, des espèces chimiques présentes, etc.

Le principe général de l'analyse présenté sur la figure A.1 est le suivant : un faisceau de rayons X frappe l'échantillon, s'il est cristallisé les plans réticulaires vont diffracter suivant la loi de Bragg :



*Figure A. 1 : Réflexion des rayons X suivant la loi de Bragg.*

Pour la caractérisation de nos films de BNT, les diagrammes de RX ( $\theta$ - $2\theta$ ) ont été obtenus par un diffractomètre D5000.

#### II. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour étudier la morphologie des matériaux. Le principe est d'utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaye la surface de l'échantillon et de détecter l'intensité du rayonnement émis en chaque point. La figure A.2 est un schéma représentatif des interactions électrons-matière ; donc les interactions qui ont lieu entre le faisceau d'électrons utilisé et la surface de l'échantillon à balayer.

L'image est obtenue par la détection des électrons rétrodiffusés ( $e_r$ ) et des électrons secondaires ( $e_s$ ). Les électrons secondaires donnent les informations concernant la morphologie de la surface analysée. Alors que les électrons rétrodiffusés vont permettre d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon.

Un microscope Zeiss Ultra 55 a été utilisé pour déterminer la microstructure des films minces de BNT.

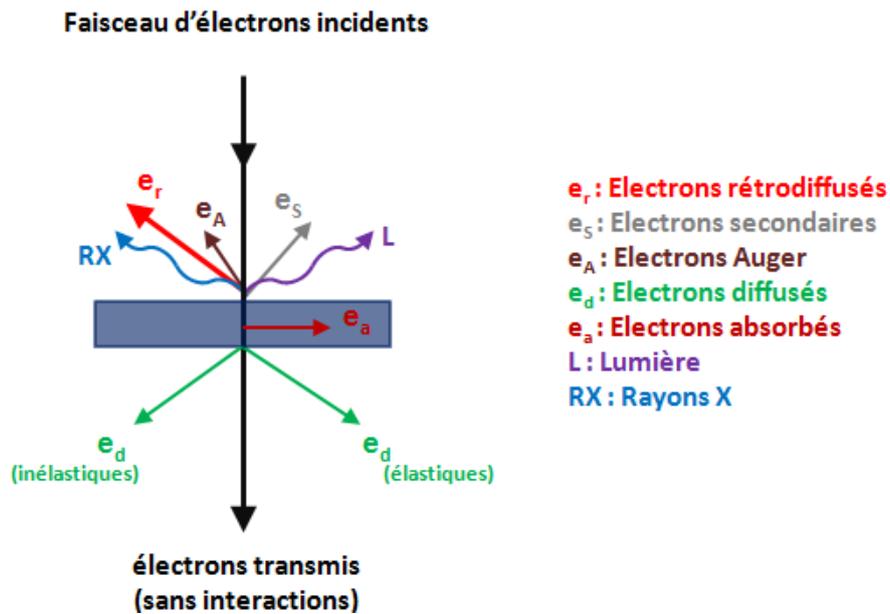


Figure A. 2 : Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

### III. La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM) est un type de mesure des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe qui est fixée à l'extrémité d'un levier élastique et ceux de la surface de l'échantillon (figure A.3).

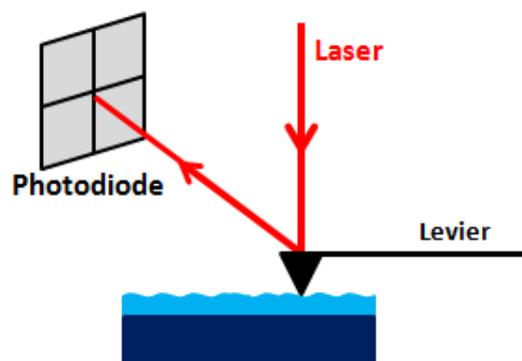


Figure A. 3: Schéma du principe de fonctionnement du microscope à force atomique.

Les forces entre la pointe et la surface de l'échantillon conduit à la déviation du levier selon la loi de Hooke. Les forces mesurées peuvent être des forces mécaniques, des forces de van der Waals, des forces de capillarité, des forces électrostatiques, etc. La mesure des déformations s'effectue grâce à la déviation du rayonnement laser réfléchi par l'extrémité du levier.

Nous avons utilisé l'AFM pour analyser la surface des échantillons. L'AFM est utilisée en mode piézoélectrique (Piezoresponse Force Microscopy – PFM) dans le chapitre IV pour les mesures électriques à l'échelle locale. Le microscope utilisé est un Multimode (Veeco).

#### IV. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive d'observation des modes de vibration à basse fréquence permettant la caractérisation de la composition moléculaire du matériau. Le mécanisme de la spectroscopie Raman est le changement des modes de rotation ou de vibration des molécules sous l'effet de la lumière. Lorsqu'un échantillon est illuminé, un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le matériau a lieu. Cet échange d'énergie provoque un décalage en fréquence qui va permettre à analyser le milieu traversé (le matériau). La figure A.4 montre un schéma simplifié de la diffusion de la lumière : le rayonnement diffusé a la même fréquence que le rayonnement incident ; c'est la diffusion Rayleigh. Cependant un autre rayonnement est observé à une fréquence différente de celle du rayonnement incident ; c'est la diffusion Raman. Un microscope de type Horiba Xplora a été utilisée pour la détection des bandes de liaisons formant les films de BNT.

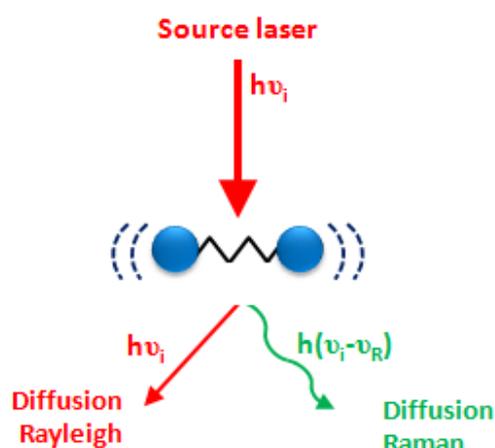


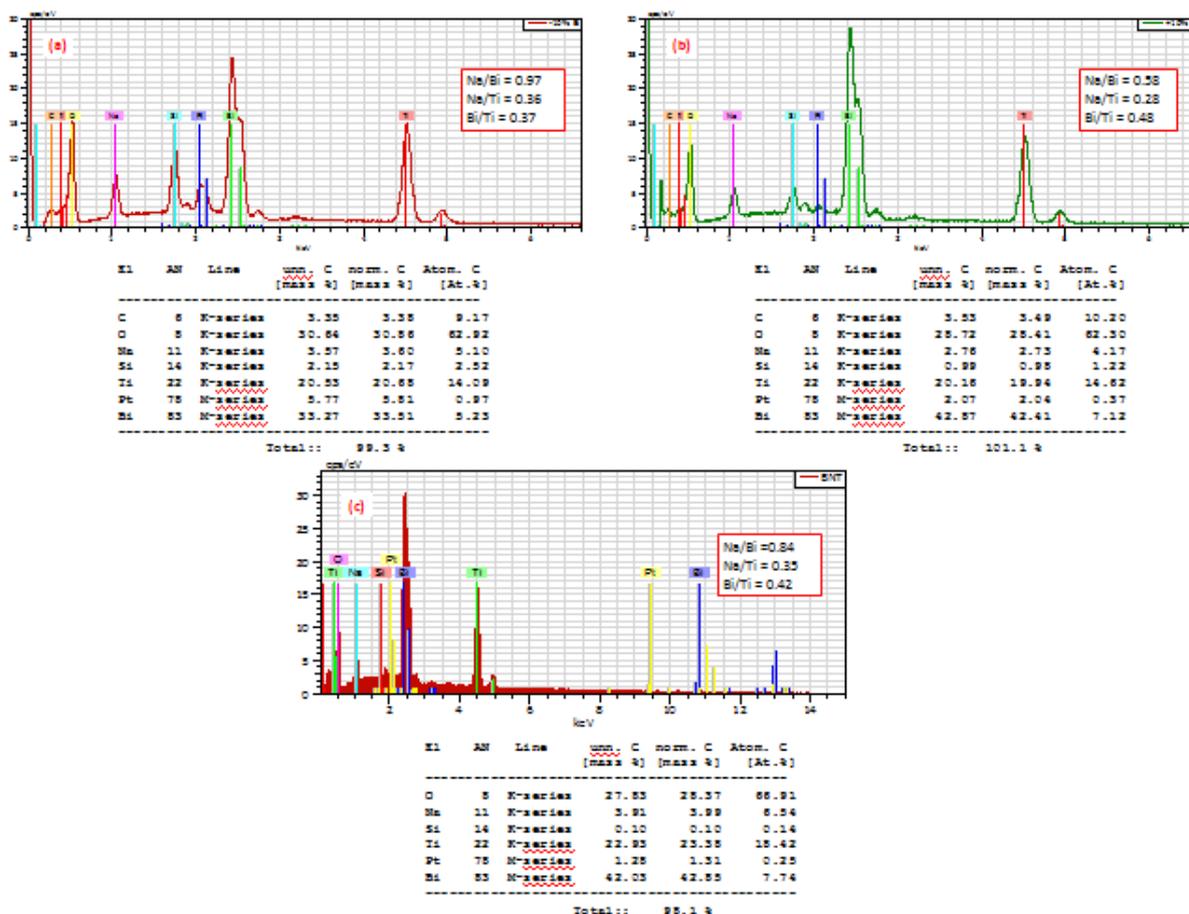
Figure A. 4: Schéma représentatif de la diffusion de la lumière.

## Annexe II

### Caractérisation par Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

Comme nous avons déjà précisé dans le chapitre 3 (§V.5) une étude de la composition des films a été menée en utilisant la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (*EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). A noter que cette étude n'est pas trop précises à cause de l'épaisseur des films; il faut que l'épaisseur soit de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  pour éliminer la contribution du substrat.

L'analyse de la composition des films à différentes concentration de Bi (figure A.5) a montré que pour un sol à -10% de Bi le rapport de Na/Bi dans le film est de 0,97 mais la concentration de Bi et de Na est inférieure à 0,5 par rapport au Ti. L'excès de Bi dans le sol a amélioré le rapport Bi/Ti (0,48) mais dans ce cas on a un manque au niveau de Na.



**Figure A. 5 : Spectres d'EDS des films de BNT préparés à partir des solutions  $\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  : (a)  $x = -10\%$  ; (b)  $x = +10\%$  et (c)  $x = 0$ .**

Alors que l'étude de la composition des films à différentes concentration de Na (figure A.6) a montré que pour un sol à -10% de Na le rapport de Na/Bi dans le film est de 0,61. En augmentant la quantité de sodium dans la solution, le diagramme de diffraction par rayons X a montré que l'intensité de pic représentant la pyrochlore diminue pour obtenir à 20% d'excès de Na une « full » cristallisation de BNT, et l'analyse de la composition des films par EDS a confirmé le résultat de la cristallisation de BNT : le rapport Na/Bi vaut 1,02 alors que les rapport Na/Ti et Bi/ti sont proche de 0,5.

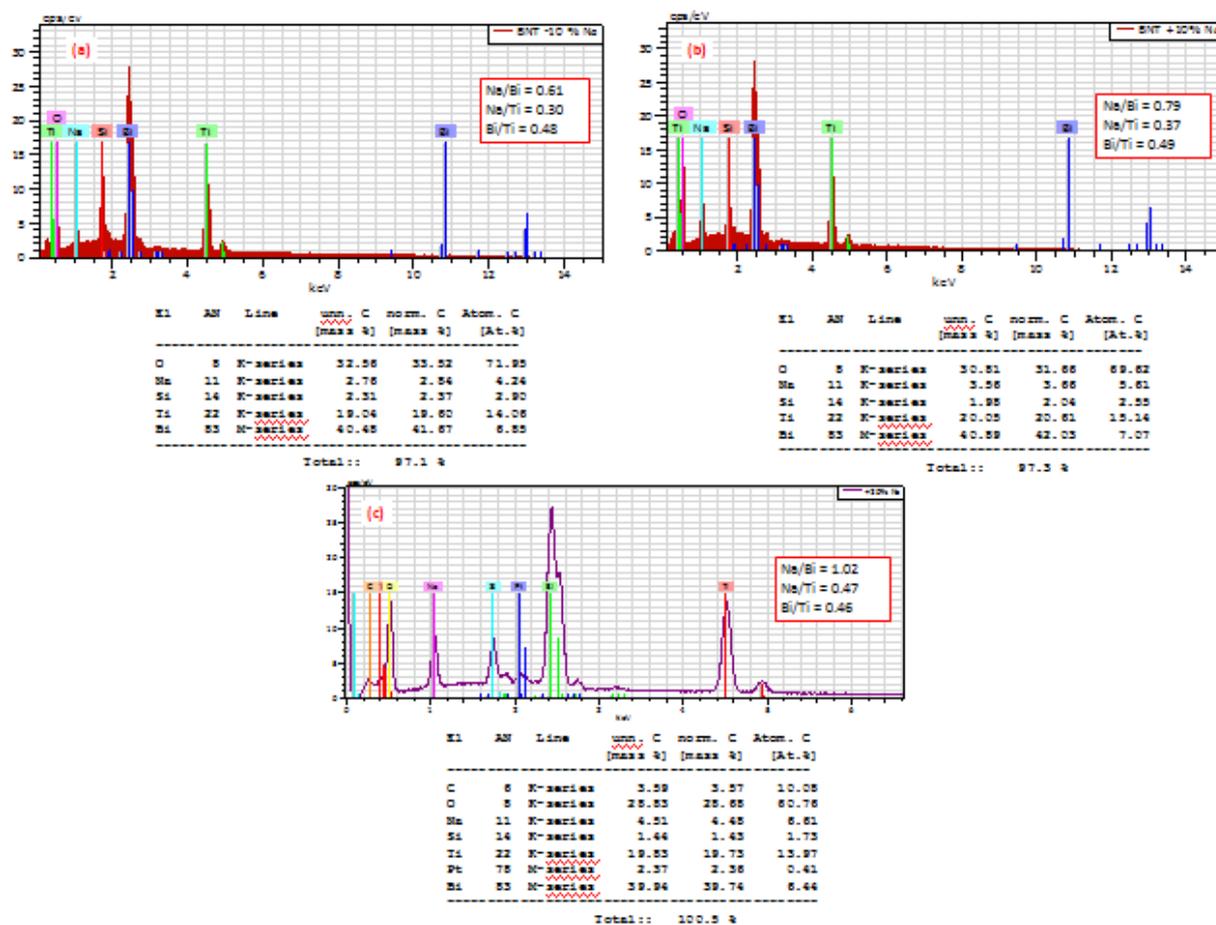


Figure A. 6 : Spectres d'EDS des films de BNT préparés à partir des solutions  $Bi_{0.5}Na_{0.5+y}TiO_3$  : (a)  $y = -10\%$  ; (b)  $y = +10\%$  et (c)  $y = +20\%$ .

### Annexe III

## Décomposition des spectres Raman

La décomposition des spectres Raman a été faite en ce basant sur le principe que les pics caractéristiques sont des fonctions de type gaussiennes. Dans la mesure où le nombre de raies de chaque bande est important, la qualité de cette décomposition sera constatée visuellement.

La fonction gaussienne de décomposition est la suivante:

$$f(\nu) = H_n e^{-\left[ \frac{\ln 2}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} (\nu - \nu_n)^2 \right]}$$

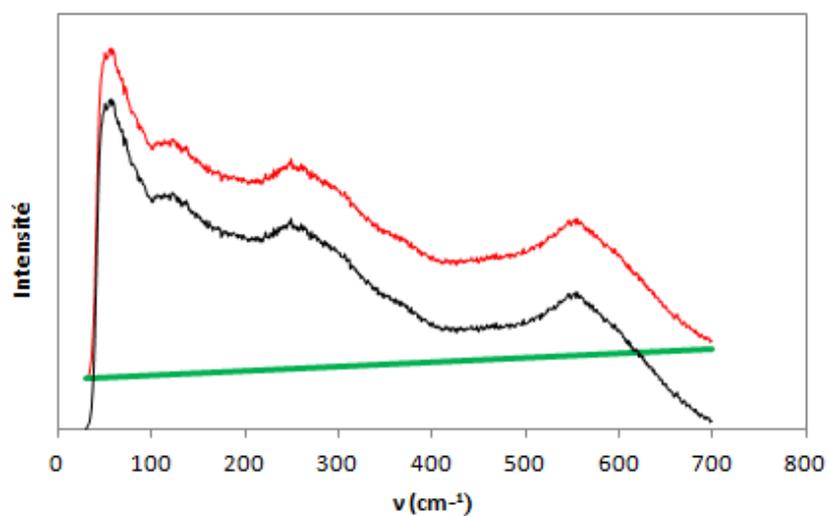
Avec  $H_n$  : Hauteur de la n<sup>ème</sup> raie

$\nu$  : Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)

$\nu_n$  : Position de la n<sup>ème</sup> raie (cm<sup>-1</sup>)

$\Delta\nu$  : Largeur à mi-hauteur

Comme les bases de chaque bande ne sont pas parfaitement alignées, il est donc nécessaire de redresser préalablement la base de ces bandes pour obtenir une décomposition correcte en fonctions gaussiennes de ces spectres.



*Figure A. 7: Modification de la ligne de base.*

Pour que la base soit rectiligne, on trace une droite passant la fréquence minimale et maximale. On obtient en posant

$$\Delta I = I_n - I_m$$

$$\Delta \nu = \nu_n - \nu_m$$

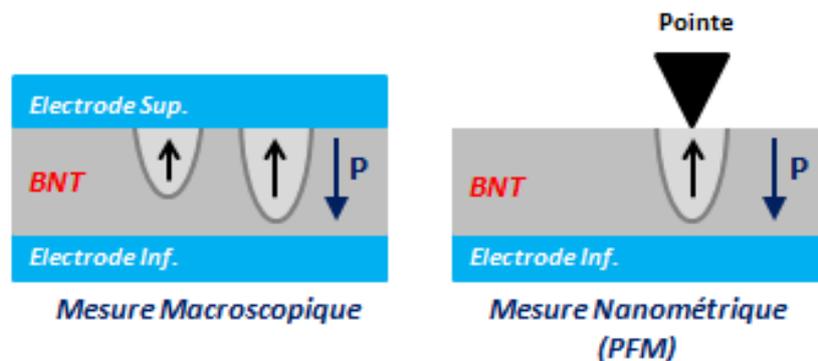
Avec  $\nu_m$  et  $\nu_n$  correspondent respectivement aux fréquences minimales et maximales.  $I_m$  et  $I_n$  sont les intensités correspondantes à ces fréquences.

$$I_{base} = I_m + \frac{\Delta I}{\Delta \nu} (\nu_i - \nu_m)$$

## Annexe IV

### La microscopie à force atomique PFM

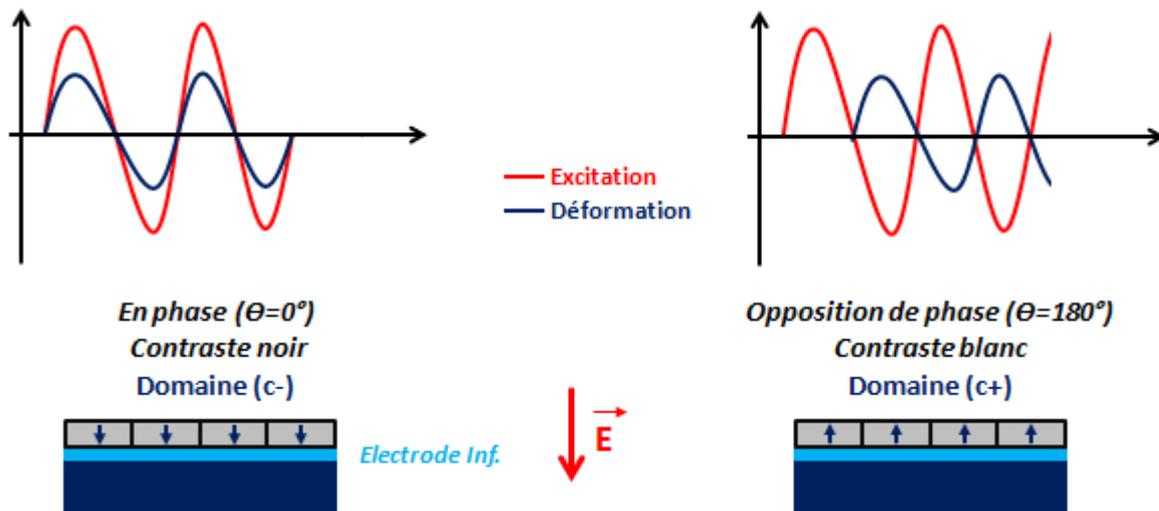
Cette technique est basée sur la détection de la déformation de la surface de l'échantillon induite par une tension alternative excitatrice. La mesure se fait de sorte que la pointe soit en contact direct avec la surface du domaine comme le montre la figure A.8. Dans les mesures ferroélectriques macroscopiques, la nucléation et l'interaction de plusieurs domaines se font au-dessous de l'électrode, et la mesure présente donc une moyenne de la polarisation de plusieurs domaines. Dans le cas du PFM, le champ électrique est concentré directement sous la pointe, ce qui entraîne la nucléation d'un domaine unique à l'interface pointe-surface ; le cycle piézoélectrique est acquis pour un seul domaine.



**Figure A. 8: Représentation de la différence entre une mesure macroscopique et une mesure nanométrique (PFM).**

. On peut distinguer deux types de domaines (figure A.9):

- Les **domaines positifs (c-)** : Ces domaines apparaissent en noirs, les signaux PFM et excitateur sont en phase  $\theta = 0^\circ$ . Leur polarisation est dirigée vers l'électrode inférieure: l'application d'une tension positive à la pointe induit une elongation locale de la surface.
- Les **domaines négatifs (c+)** : Ces domaines apparaissent en blancs, les signaux PFM et excitateur sont en opposition de phase  $\theta = 180^\circ$ . Leur polarisation est dirigée vers la pointe : l'application d'une tension positive produit une contraction au niveau du matériau.



*Figure A. 9: Principe de détection des domaines.*

Il existe un troisième type de contraste : les zones grises qui peuvent avoir plusieurs origines :

- L'existence des zones amorphes ou des zones qui ne présentent pas des propriétés piézoélectriques : des structures pyrochlores comme les titanates de bismuth par exemple.
- La présence de domaines piézoélectriques qui sont orientés dans le plan du film et n'entraîne pas des vibrations dans la direction normale à la surface.
- Des zones contenant des domaines c+ et c- en même temps : dans ce cas la réponse piézoélectrique est donc la moyenne des réponses de chaque domaine.

