

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ÉCOLE DOCTORALE STIM  
SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET MATHÉMATIQUES

N° attribué par la bibliothèque

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Année 2010

# Développement par voie chimique à basse température de couches minces perovskite de titanates de baryum et de strontium

---

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences des Matériaux

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Elsy BACHA**

*Le 2 décembre 2010, devant le jury ci-dessous*

|             |                                                                                                                                                                                 |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Président   | Mario MAGLIONE, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux                                                                                                             |
| Rapporteurs | Fabien GRASSET, Maître de Conférence HDR, Université de Rennes 1<br>Serge VILMINOT, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg                                       |
| Examineurs  | Luc BROHAN, Charge de Recherche CNRS, Université de Nantes<br>Hartmut W. GUNDEL, Professeur, Université de Nantes<br>Raynald SEVENO, Maître de Conférence, Université de Nantes |

*Directeur de thèse : Hartmut W. Gundel  
IREENA, Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique, EA 1770*

ED : STIM.....  
*(Uniquement pour STIM et SPIGA)*



# Table des matières

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Table des matières                                                       | 1         |
| Introduction générale                                                    | 5         |
| Chapitre 1 : Les matériaux ferroélectriques : Propriétés et Synthèses    | 9         |
| Table des matières                                                       | 10        |
| <b>1.1 Introduction</b>                                                  | <b>11</b> |
| <b>1.2 Présentation physico-chimique des matériaux ferroélectriques</b>  | <b>12</b> |
| 1.2.1 Structure cristalline et ferroélectricité                          | 12        |
| 1.2.2 Applications des ferroélectriques                                  | 16        |
| <b>1.3 Condensation des oxydes de titane</b>                             | <b>17</b> |
| 1.3.1 Mécanismes des réactions de condensation des oxydes                | 18        |
| 1.3.2 Cas des titanates de baryum et strontium                           | 19        |
| <b>1.4 Synthèse de nanoparticules ferroélectriques</b>                   | <b>20</b> |
| 1.4.1 Synthèse par voie solide                                           | 20        |
| 1.4.2 Synthèse par CSD (Chemical Dolution Deposition)                    | 20        |
| 1.4.3 Synthèse par voie hydrothermale                                    | 21        |
| 1.4.4 Synthèse par voie solvothermale                                    | 21        |
| <b>1.5 Elaboration de couches minces ferroélectriques</b>                | <b>23</b> |
| 1.5.1 Dépôts par voie chimique                                           | 23        |
| 1.5.2 Dépôts par voie Physique                                           | 31        |
| 1.5.3 Dépôt par électrophorèse (Electrophoretic Deposition « EPD »)      | 31        |
| <b>1.6 Effet de la taille des particules</b>                             | <b>33</b> |
| 1.6.1 Effet sur la symétrie cristalline                                  | 33        |
| 1.6.2 Effet sur les propriétés diélectriques                             | 35        |
| <b>1.7 Caractérisations diélectriques</b>                                | <b>36</b> |
| 1.7.1 Mesure de la permittivité et des pertes                            | 37        |
| 1.7.2 Evolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence | 37        |
| <b>1.8 Conclusion</b>                                                    | <b>39</b> |
| Bibliographie                                                            | 42        |

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> et SrTiO <sub>3</sub>    | 47 |
| 2.1 Introduction                                                                                          | 49 |
| 2.2 Synthèse sous pression autogène avec TiOCl <sub>2</sub> ·1,4HCl·7H <sub>2</sub> O                     | 49 |
| 2.2.1 Système stœchiométrique                                                                             | 50 |
| 2.2.2 Caractérisations des poudres                                                                        | 50 |
| 2.3 Caractérisation des nanoparticules de BTO                                                             | 57 |
| 2.3.1 Spectroscopie Raman                                                                                 | 57 |
| 2.3.2 MET (Microscopie Electronique à Transmission)                                                       | 59 |
| 2.3.3 Diffraction de Rayons X (Affinement Rietveld)                                                       | 62 |
| 2.4 Elimination des carbonates                                                                            | 65 |
| 2.4.1 Traitement acide                                                                                    | 65 |
| 2.4.2 Caractérisation et formulation de la poudre après traitement acide                                  | 67 |
| 2.5 Synthèse sous pression autogène avec TiO <sub>2</sub> amorphe                                         | 70 |
| 2.5.1 Synthèse de nanoparticules                                                                          | 70 |
| 2.5.2 Caractérisation structurale                                                                         | 71 |
| 2.6 Conclusion                                                                                            | 72 |
| Bibliographie                                                                                             | 74 |
| Chapitre 3 : Réalisation de couches minces de BaTiO <sub>3</sub> et SrTiO <sub>3</sub> par électrophorèse | 77 |
| Table des matières                                                                                        | 78 |
| 3.1 Introduction                                                                                          | 79 |
| 3.2 Propriétés de surface des colloïdes en milieu aqueux                                                  | 79 |
| 3.2.1 Origine de la charge de surface en milieu aqueux                                                    | 79 |
| 3.2.2 Modèle de la double couche électrique                                                               | 81 |
| 3.2.3 Modèle de la triple couche                                                                          | 83 |
| 3.3 Dépôt par électrophorèse de BaTiO <sub>3</sub> et SrTiO <sub>3</sub>                                  | 84 |
| 3.3.1 Mécanismes et cinétique de l'EPD                                                                    | 84 |
| 3.3.2 Electrodeposition de céramique en couches minces : BaTiO <sub>3</sub> et SrTiO <sub>3</sub>         | 88 |
| 3.4 Préparation de solutions colloïdales                                                                  | 90 |
| 3.4.1 Détermination de la zone de pH pour une solution colloïdale stable                                  | 90 |
| 3.4.2 Préparation et caractérisation de solutions colloïdales de BTO et STO                               | 91 |

|                                                                                                                |                                                                                                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>3.5</b>                                                                                                     | <b>Dépôt électrophorétique et caractérisation des couches</b>                                                                                                                      | <b>95</b>  |
| 3.5.1                                                                                                          | Technique expérimentale du dépôt                                                                                                                                                   | 95         |
| 3.5.2                                                                                                          | Caractérisation morphologique des couches minces                                                                                                                                   | 96         |
| 3.5.3                                                                                                          | Propriétés diélectriques et modélisation de la permittivité                                                                                                                        | 101        |
| <b>3.6</b>                                                                                                     | <b>Conclusion</b>                                                                                                                                                                  | <b>105</b> |
| Bibliographie                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    | 108        |
| Chapitre 4 : Croissance par voie solvothermale d'oxydes de titane et titanates, in-situ sur substrat de titane |                                                                                                                                                                                    |            |
|                                                                                                                |                                                                                                                                                                                    | 111        |
| <b>4.1</b>                                                                                                     | <b>Introduction</b>                                                                                                                                                                | <b>113</b> |
| <b>4.2</b>                                                                                                     | <b>Elaboration de couches de <math>\text{TiO}_2</math> par voie solvothermale et réactivité avec une solution de <math>\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}</math></b> | <b>113</b> |
| 4.2.1                                                                                                          | Elaboration de $\text{TiO}_2$ en milieu basique ( $\text{NaOH}$ ) et réactivité avec $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                                            | 114        |
| 4.2.2                                                                                                          | Elaboration de $\text{TiO}_2$ en milieu oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et réactivité avec $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                                   | 118        |
| <b>4.3</b>                                                                                                     | <b>Elaboration in-situ sur substrat de titane d'une couche de BTO à basse température par voie solvothermale</b>                                                                   | <b>122</b> |
| 4.3.1                                                                                                          | Caractérisation structurale des couches minces de BTO                                                                                                                              | 125        |
| 4.3.2                                                                                                          | Propriétés diélectriques des couches minces de BTO                                                                                                                                 | 132        |
| <b>4.4</b>                                                                                                     | <b>Conclusion</b>                                                                                                                                                                  | <b>135</b> |
| Bibliographie                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    | 137        |
| Conclusion et perspectives                                                                                     |                                                                                                                                                                                    | 141        |
| Annexe 1 : Quelques techniques de caractérisation et diagramme d'Argand                                        |                                                                                                                                                                                    | 145        |
|                                                                                                                | Affinement Rietveld                                                                                                                                                                | 145        |
|                                                                                                                | Diagramme d'Argand                                                                                                                                                                 | 146        |
| Bibliographie                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    | 147        |
| Annexe 2 : Méthodes de caractérisation de solutions colloïdales                                                |                                                                                                                                                                                    | 149        |
| Mesure du diamètre hydrodynamique des particules colloïdales (Extrait des cours de M1                          |                                                                                                                                                                                    |            |

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| et M2 de Hélène Terrisse, maître de conférence à l'IMN) | 149 |
| Mesure de la mobilité électrophorétique des colloïdes   | 154 |
| Bibliographie                                           | 161 |
| Liste des figures                                       | 163 |
| Liste des tableaux                                      | 169 |

# Introduction générale

De nos jours, une mobilisation importante de moyens d'information et de communication est exigée par la société, nécessitant une miniaturisation accrue des dispositifs de télécommunications qui repose sur des conceptions originales et des solutions innovantes. Dans ce contexte, les matériaux dits multi-fonctionnels sont de plus en plus sollicités pour leurs propriétés non conventionnelles par rapport aux matériaux classiques et pourront, à terme, jouer un rôle important pour un grand nombre d'applications électroniques, notamment pour une miniaturisation des dispositifs d'antennes. Celle-ci peut être obtenue, soit par une diminution de la taille même de l'antenne, soit par une fonctionnalisation, permettant l'agilité du dispositif par commande électrique (« antenne intelligente »).

Les matériaux ferroélectriques dont l'étude s'est développée depuis 1945 possèdent une permittivité diélectrique importante ainsi que des propriétés non linéaires grâce à leur moment dipolaire présent en absence de toute contrainte extérieure quand la température d'emploi est inférieure à la température de Curie ( $T_c$ ). En couches minces, ces matériaux sont de plus en plus utilisés ces dernières années dans de nombreuses applications tels que les MEMS (**M**icro **E**lectro **M**echanical **S**ystem) pour leur accordabilité, les FeRAM (**F**erroelectric **R**andom **A**ccess **M**emory) pour leur polarisation variable en fonction du champ électrique (boucle d'hystérésis). En effet, grâce à cette dernière propriété les mémoires ferroélectriques entrent en concurrence avec les mémoires non volatiles les plus développées industriellement comme les DRAM (**D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emories), la mémoire flash et la mémoire en écriture seule effaçable électriquement EEPROM (**E**lectrically **E**rasable **R**ead-**O**nly **M**emory). En effet, les FeRAM, ceux à base de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT)<sup>1</sup>, qui sont les plus petites en taille avec des dimensions de  $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ , possèdent une puissance de consommation faible et la tension nécessaire pour l'écriture est très faible (entre 1 à 3 V) par rapport aux autres mémoires (les DRAM entre 2 et 5 V et les autres mémoires > 12 V). De plus, elles résistent à la fatigue avec un cycle >  $10^{12}$  et possèdent un coût par bit très faible.

Bien que l'avantage potentiel des matériaux diélectriques non linéaires (les ferroélectriques), à savoir une permittivité élevée et une accordabilité sous champ électrique, ait été démontré au niveau des laboratoires de recherche, leur développement industriel plus large tarde à voir le jour. Des verrous scientifiques et technologiques importants restent à lever, comme des pertes diélectriques élevées ainsi qu'une température de cristallisation trop élevée et peu compatible avec la filière technologique silicium.

Afin de répondre à ces problématiques, la recherche d'un procédé chimique, permettant de synthétiser des matériaux ferroélectriques (poudres et couches) à basse température avec des couches minces à faibles pertes, suscite un engouement croissant. En effet, les procédés chimiques pour l'élaboration de couches minces à basse température avec

---

<sup>1</sup> SAMSUNG Electronic Annual Report , 2001

des cristallites de taille, de structure et de morphologie bien contrôlées, trouvent un regain d'intérêt. La microstructure des couches minces, l'orientation préférentielle, l'épaisseur de la couche et sa rugosité ainsi que la porosité des dépôts influent directement sur les propriétés diélectriques souhaitées.

La méthode CSD (Chemical Solution Deposition) est parmi les plus développées dans les laboratoires de recherches pour élaborer des couches minces ferroélectriques. Cependant, elle exige la préparation d'un sol où plusieurs réactions d'hydrolyse peuvent avoir lieu et conduire à une gélification. Plusieurs dépôts par *spin coating* sont nécessaires afin d'accéder à des épaisseurs micrométriques et la température de cristallisation du sol, généralement supérieure à 600°C pour le PZT<sup>2</sup>, peut atteindre des températures au-dessous de 1000°C en fonction du matériau.

Tout comme les méthodes de synthèse par voie physique comme l'ablation laser et la pulvérisation, le dépôt par électrophorèse ou EPD<sup>3</sup> (Electrophoretic Deposition) permet la réalisation de films minces à température ambiante. Par contre, un recuit est souvent employé afin de diminuer la porosité de ces couches. Dans le cas particulier de l'EPD, la préparation de solutions colloïdales ou de suspensions stables contenant les nanoparticules constitue une étape supplémentaire pour l'obtention d'un dépôt homogène. Malgré la difficulté de réaliser ces solutions, l'EPD répond à la problématique de synthèse à basse température. Tan et Goh ont montré en 2006<sup>4</sup> qu'il est possible d'élaborer des couches minces par voie solvothermale sur un substrat avec un circuit imprimé, pour des applications capacitives (PCB). Ainsi, la possibilité de synthétiser, par voie directe et en une seule étape, des couches minces ferroélectriques à basse température offre une nouvelle opportunité pour le développement de ces matériaux. Encore peu développé industriellement, ce procédé pourrait trouver de nombreuses applications dans un avenir proche.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail vise à réaliser à basse température des couches minces de matériaux ferroélectriques. Pour atteindre cet objectif nous avons mis en œuvre des procédés de chimie douce tels que l'EPD et la synthèse directe par voie solvothermale. Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre contient une étude bibliographique présentant les propriétés physico-chimiques des matériaux ferroélectriques notamment de BaTiO<sub>3</sub> (BTO) et de SrTiO<sub>3</sub> (STO) ainsi que leurs différentes méthodes de synthèse et de mise en forme en couches minces. Les principaux paramètres qui gouvernent la condensation des oxydes de titane sont rappelés et une analyse critique des procédés sol-gel, généralement usités, sera proposée. Les

---

<sup>2</sup> Handbook « Application of sols-gels science and technology » Sumio Sakka, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, Vol. 3 (2005)

<sup>3</sup> Besra, L. and M. Liu "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)" *Progress in Materials Science*, 52(1): 1-61, **2007**

<sup>4</sup> Tan, C. K. and Goh., G. K. L. "Growth and dielectric properties of solvothermal BaTiO<sub>3</sub> polycrystalline thin films." *Thin Solid Films*, 515(16): 6572-6576 **2007**.

méthodes de synthèse de nanoparticules ferroélectriques sont détaillées et les techniques physico-chimiques d'élaboration de couches minces sont présentées. Une attention particulière est portée sur l'effet de la taille des particules sur la symétrie cristalline et par suite sur les propriétés ferroélectriques. Enfin, les caractérisations physiques des matériaux à travers les mesures de permittivité et de son évolution en fonction de la fréquence sont présentées.

Le second chapitre porte sur la synthèse par voie solvothermale de nanoparticules de BTO et STO afin de les utiliser ultérieurement (chapitre 3) pour la réalisation de couches minces par électrophorèse. Les structure, composition chimique et morphologie des nanoparticules sont analysées par DRX, MET, MEB, spectroscopies FTIR et Raman, ATG / SM, densité, BET, en fonction de la nature, de la concentration des précurseurs et du traitement thermique. A cette occasion, nous montrerons que la présence d'espèces parasites nécessite des post-traitements thermique ou acide pour les éliminer. Enfin, des formulations chimiques des nanoparticules seront proposées tenant compte de la présence d'espèces adsorbées à leur surface.

Le troisième chapitre est consacré à la stabilisation de solutions colloïdales contenant des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> ou SrTiO<sub>3</sub> et à la réalisation de couches minces par électrophorèse. Après un bref rappel théorique des propriétés de surface des colloïdes en milieu aqueux et des mécanismes et cinétique de l'EPD, nous présentons les différents paramètres (constante diélectrique du solvant, pH, potentiel zéta, taille des particules...) qui gouvernent la stabilité des solutions colloïdales. Les techniques de spectroscopie de corrélation de photons (SCP) et zétamétrie seront mises en œuvre pour préciser les tailles des nanoparticules de BTO et STO et leur domaine de stabilité. A partir de solutions colloïdales stables, des couches minces sont réalisées par électrophorèse puis caractérisées et leurs propriétés diélectriques analysées.

Enfin, le quatrième chapitre présente la synthèse par voie solvothermale directe *in-situ* sur un substrat de titane. Plusieurs voies sont explorées en variant la concentration et la nature des réactifs ainsi que les conditions de traitement thermique. Si les premiers essais se sont avérés infructueux puisque que seule la phase TiO<sub>2</sub> anatase est stabilisée, l'augmentation de la concentration des précurseurs de baryum ou de strontium a permis in fine, l'obtention de couches denses et uniformes de BTO et STO à basse température, 150°C < T < 200°C. Comme précédemment les couches sont caractérisées puis leurs propriétés diélectriques analysées.



# Chapitre 1 : Les matériaux ferroélectriques : Propriétés et Synthèses

# Table des matières

|                                                                          |                             |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Chapitre 1 : Les matériaux ferroélectriques : Propriétés et Synthèses    | 9                           |
| <b>1.1 Introduction</b>                                                  | <b>11</b>                   |
| <b>1.2 Présentation physico-chimique des matériaux ferroélectriques</b>  | <b>12</b>                   |
| 1.2.1 Structure cristalline et ferroélectricité                          | 12                          |
| 1.2.2 Applications des ferroélectriques                                  | 16                          |
| <b>1.3 Condensation des oxydes de titane</b>                             | <b>17</b>                   |
| 1.3.1 Mécanismes des réactions de condensation des oxydes                | 18                          |
| 1.3.2 Cas des titanates de baryum et strontium                           | 19                          |
| <b>1.4 Synthèse de nanoparticules ferroélectriques</b>                   | <b>20</b>                   |
| 1.4.1 Synthèse par voie solide                                           | 20                          |
| 1.4.2 Synthèse par CSD (Chemical Dolution Deposition)                    | 20                          |
| 1.4.3 Synthèse par voie hydrothermale                                    | 21                          |
| 1.4.4 Synthèse par voie solvothermale                                    | 21                          |
| <b>1.5 Elaboration de couches minces ferroélectriques</b>                | <b>23</b>                   |
| 1.5.1 Dépôt par voie chimique                                            | 23                          |
| 1.5.2 Dépôt par voie Physique                                            | 31                          |
| 1.5.3 Dépôt par électrophorèse (Electrophoretic Deposition « EPD »)      | 31                          |
| <b>1.6 Effet de la taille des particules</b>                             | <b>33</b>                   |
| 1.6.1 Effet sur la symétrie cristalline                                  | 33                          |
| 1.6.2 Effet sur les propriétés diélectriques                             | 35                          |
| <b>1.7 Solution Colloïdale</b>                                           | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.7.1 Modèle de la triple couche                                         | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.7.2 Les forces d'attraction et de répulsion                            | Erreur ! Signet non défini. |
| <b>1.8 Caractérisations diélectriques</b>                                | <b>36</b>                   |
| 1.8.1 Mesure de la permittivité et des pertes                            | 37                          |
| 1.8.2 Evolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence | 37                          |
| <b>1.9 Conclusion</b>                                                    | <b>39</b>                   |
| Bibliographie                                                            | 42                          |

## **1.1 Introduction**

L'élaboration de matériaux ferroélectriques sous forme de couches minces, par voies physiques ou chimiques, est généralement bien maîtrisée. Ces procédés de synthèse présentent, toutefois, quelques inconvénients: l'un en termes de coût, en raison de la nécessité d'un vide secondaire poussé, l'autre associé au traitement thermique à relativement haute température qui est incompatible avec les constituants des circuits intégrés, auxquels il convient d'ajouter les problèmes d'homogénéité sur grandes surfaces et d'épaisseurs limitées. Ainsi, la recherche de tous les procédés de synthèse existant dans la littérature est importante pour déterminer le choix d'un procédé permettant d'élaborer des couches minces ferroélectriques homogènes et denses à basses températures.

Dans ce chapitre, nous rappelons brièvement les propriétés physico-chimiques du BTO et du STO en précisant les différentes symétries cristallines en fonction de la température et l'impact de chaque symétrie sur les propriétés diélectriques. Après une illustration des applications ferroélectriques, nous présentons les mécanismes de condensation des oxydes de titane afin de mieux comprendre le rôle de chacun des paramètres dans la polymérisation inorganique en solution.

Les différentes techniques de synthèse de poudres ferroélectriques et d'élaboration de couches minces ferroélectriques sont présentées aux paragraphes 1.4 et 1.5 tandis que l'effet de la taille des nanoparticules sur la symétrie cristalline et la permittivité diélectrique fait l'objet du paragraphe 1.6.

Notre choix s'étant porté sur la synthèse de poudres ferroélectriques à basses températures, leur mise en suspension dans des solutions colloïdales puis l'élaboration de films minces à partir de ces solutions, nous rappelons, au cours du paragraphe 1.7, quelques aspects fondamentaux sur la stabilité des solutions colloïdales. Ce dernier point sera abordé plus en détail dans le chapitre 3.

Enfin, ces matériaux pouvant s'avérer intéressants pour la miniaturisation des composants (condensateur dont la capacité  $C = \epsilon_r \epsilon_0 \cdot S/e$  dépend de la permittivité du diélectrique le constituant) et pour la conception de dispositifs agiles (filtre RLC dont la fréquence centrale  $\omega_0 = 1/(LC)^{1/2}$  dépend de la valeur de la capacité et peut donc être accordée électriquement), nous aborderons, en fin de chapitre, les caractéristiques diélectriques de couches minces ferroélectriques: permittivité et pertes diélectriques des matériaux ferroélectriques et leur évolution en fonction de la température et de la fréquence.

## **1.2 Présentation physico-chimique des matériaux ferroélectriques**

Les composés ferroélectriques appartiennent à une classe de diélectriques solides dont l'étude s'est développée depuis 1945. La découverte des oxydes ferroélectriques de structure perovskite comme  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$ , en 1950, a permis une meilleure compréhension de la ferroélectricité. Aujourd'hui, la recherche sur les matériaux ferroélectriques est très soutenue, entre autres, pour la conception de dispositifs de télécommunications, plus particulièrement des systèmes antennaires miniatures et reconfigurables. A condition de rendre compatible la réalisation du matériau avec les filières technologiques standard d'intégration, de nombreuses applications sont possibles.

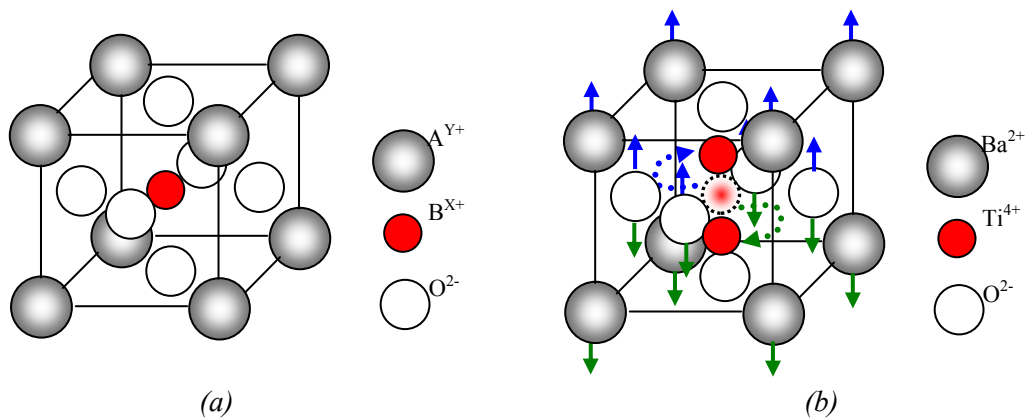
La propriété physique recherchée correspond à une valeur élevée de la permittivité et notamment la possibilité de la moduler par un champ électrique (accordabilité). La phase ferroélectrique étant directement liée aux propriétés diélectriques, nous présentons, pour le cas des perovskites, la relation qui existe entre la symétrie cristalline et la propriété ferroélectrique. Dans un deuxième temps, nous rappelons quelques applications des matériaux ferroélectriques en couches minces.

### **1.2.1 Structure cristalline et ferroélectricité**

Les propriétés ferroélectrique, pyroélectrique et piézoélectrique des perovskites dépendent directement de la structure cristalline du matériau. En effet, cette dernière est définie par la symétrie du cristal dont l'ensemble constitue un groupe d'espace.

Il existe 32 groupes ponctuels de symétrie parmi lesquels on distingue 11 groupes centrosymétriques, qui ne possèdent pas de moment dipolaire [1]. Les 21 groupes restants sont non-centro-symétriques et possèdent une polarisation qui est fonction d'une contrainte mécanique sur le cristal ; à l'exception d'un groupe, ces matériaux appartiennent à la classe des piézoélectriques. Parmi ces 20 groupes, il existe 10 groupes qui possèdent au moins un axe polaire permanent, apparaissant spontanément dans une certaine gamme de température. La polarisation spontanée ( $P_s$ ) dans la maille élémentaire peut s'établir uniquement suivant cet axe et elle varie en fonction de la température ; ces matériaux sont connus en tant que pyroélectriques. Certains pyroélectriques possèdent deux ou plusieurs axes polaires. La polarisation spontanée peut alors se manifester le long de plusieurs axes et peut être réorientée par l'application d'un champ électrique ; on parle de ferroélectricité. Tous les matériaux ferroélectriques sont aussi pyroélectriques et piézoélectriques.

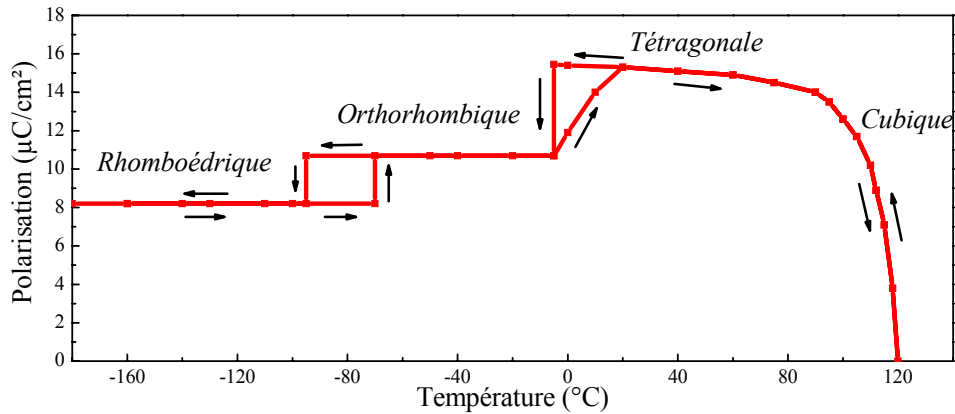
Structuralement, la ferroélectricité se manifeste par une diminution de symétrie. Dans le cas de la perovskite  $\text{BaTiO}_3$ , la température de la transition de phase entre la phase cubique, paraélectrique et la phase quadratique caractéristique d'un comportement ferroélectrique, est de  $120^\circ\text{C}$ , dite température de Curie ( $T_c$ ). Elle a été mise en évidence par Buttner et al [2]. Selon ces auteurs, la transition de phase s'effectue en deux étapes : premièrement, l'abaissement de la symétrie  $Pm-3m$  (figure 1.1a) à  $P4/mmm$  (figure 1.1b) résulte d'une contraction des axes a et b de la maille qui entraîne une extension de l'axe c et par suite une différenciation des atomes d'oxygène selon qu'ils appartiennent à la face  $ab$  ( $O_1$ ) ou aux faces  $ac$  et  $bc$  ( $O_2$ ).



**Figure 1.1 :** a) Représentation d'une maille perovskite  $\text{ABO}_3$  cubique (phase paraélectrique)  
 b) Représentation des déplacements de l'atome central (Ti), des atomes de baryum et des atomes d'oxygène dans la maille perovskite pour  $T < T_c$  (phase ferroélectrique)

La deuxième étape conduit à la différenciation des distances Ti-O qui se manifeste par la transformation centrosymétrique  $P4/mmm$  à non centrosymétrique quadratique  $P4mm$  et qui est stable entre 268 K à 393 K. A ces températures le nombre des axes polaires est de 6 (suivant les directions principales  $\pm x$ ,  $\pm y$  et  $\pm z$  de l'octaèdre).

$\text{BaTiO}_3$  adopte d'autres symétries cristallines à plus basses températures (figure 1.2). Outre la phase quadratique (tetragonal), il apparait successivement une forme orthorhombique puis rhomboédrique. Les changements de symétrie s'accompagnent d'une modification du nombre des axes polaires, puisqu'ils passent de 6 à 12 puis 8 pour respectivement les symétries quadratique, orthorhombique et rhomboédrique.

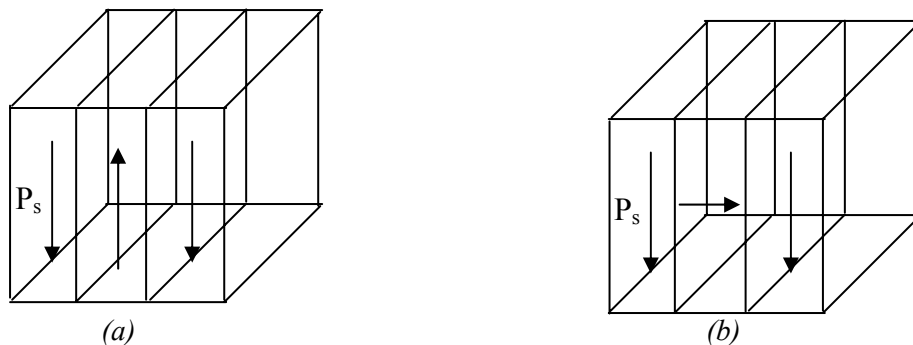


**Figure 1.2 :** Évolution de la polarisation d'un monocristal de  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de la température [3]. Certaines transitions de phase sont accompagnées d'une hystérèse de polarisation.

Dans le cas de  $\text{SrTiO}_3$ , la transition de phase a lieu à 105 K [4], qui est sa température de Curie où la maille devient quadratique lorsque  $T < T_c$ . En effet, ce matériau est paraélectrique à température ambiante en raison de sa symétrie cubique. A très basse température, la constante diélectrique devient extraordinairement élevée sans changement de phase. [5, voir figure 4.5-16 dans cette référence].

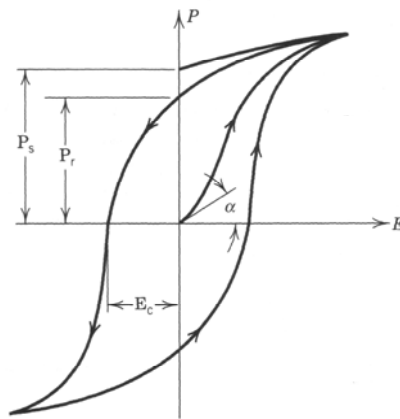
Dans la phase dite polaire d'un matériau, les moments dipolaires microscopiques, existant au sein de la maille, génèrent macroscopiquement une polarisation spontanée  $P_s$ . Ces matériaux ferroélectriques existent sous formes de monocristaux, de céramiques et de couches minces.

Dans le cas des monocristaux, le volume entier relève d'un réseau unique « idéal » (sans défauts dans l'édifice cristallin). La polarisation est orientée dans une seule direction et un seul sens (monocristal monodomaine) ou différentes régions du cristal (dites domaines) ont une polarisation orientée le long de l'un des axes polaires permis du cristal (monocristal multi domaines, figure 1.3). Les domaines sont séparés par des parois de domaine. Dans la phase quadratique de  $\text{BaTiO}_3$ , des parois orientées à  $180^\circ$  (polarisation tête-bêche, figure 1.3a) et à  $90^\circ$  (angle droit, figure 1.3b) existent.



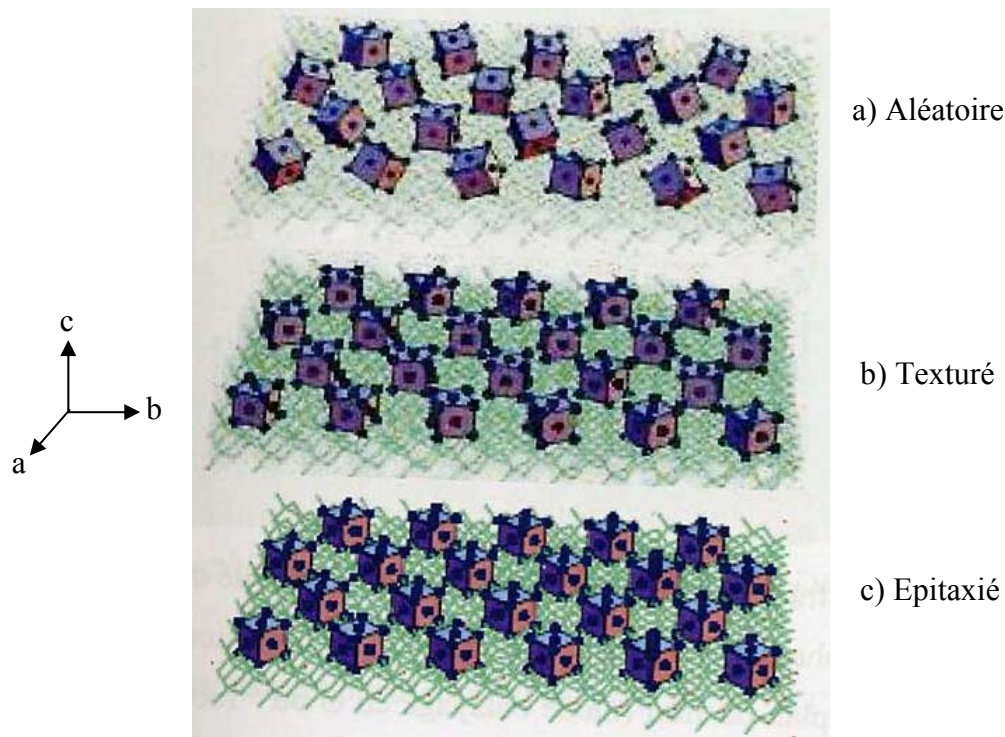
**Figure 1.3 :** Diagramme schématique de domaines a) orientés à  $180^\circ$  et b) orientés à  $90^\circ$ .

Un volume monocristallin d'un ferroélectrique peut être considéré comme un grain, l'agglomération d'un grand nombre de ces grains constituant une céramique. L'orientation d'un grain par rapport à l'autre est aléatoire, alors la polarisation macroscopique résultante  $P$  reste toujours inférieure à celle du monocristal. Sous l'action d'un champ électrique  $E$ , la polarisation  $P = f(E)$  décrit une boucle d'hystérésis. La figure 1.4 montre un cycle d'hystérésis typique d'une céramique ferroélectrique avec  $P_s$  la polarisation à saturation,  $P_r$  la polarisation rémanente (à champ nul) et  $E_c$  le champ coercitif. Le cycle d'hystérésis disparaît progressivement en s'approchant de la température de Curie au profit d'une caractéristique d'un diélectrique classique (relation linéaire entre  $E$  et  $P$  pour un matériau sans pertes).



**Figure 1.4 :** Boucle d'hystérésis ferroélectrique typique [6]

Les ferroélectriques sous forme de couches minces peuvent avoir, en fonction de la technique de synthèse, une structure intermédiaire entre celle d'un monocristal et celle d'une céramique. Ainsi, la croissance sur le substrat peut être contrôlée et varier d'aléatoire (figure 1.5a) à texturée avec orientation préférentielle (figure 1.5b) (une direction  $(hkl)$  particulière est privilégiée) ou épitaxiée (figure 1.5c). Dans les deux derniers cas, le désaccord de maille entre le dépôt et le substrat (*misfit*) peut conduire à des contraintes cristallographiques susceptibles de modifier les propriétés ferroélectriques.

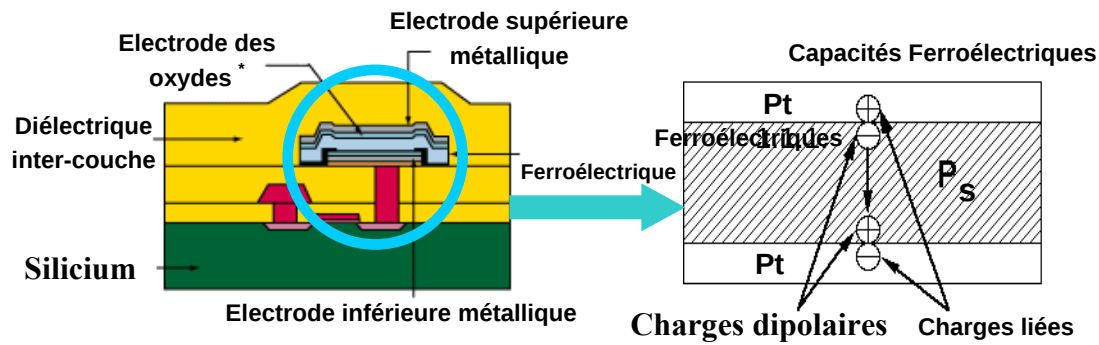


**Figure 1.5 :** Différents types de croissance de couches minces : a) aléatoire, b) texturé et c) épitaxié [7]

### 1.2.2 Applications des ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques présentent de multiples applications notamment dans la réalisation de mémoires non-volatiles, comme les FeRAM [8,9] (Ferroelectric Random Access Memory). Ils ont aussi de nombreuses applications dans le domaine opto-électronique : réalisation de modulateurs optiques et capteurs.

Le schéma de la figure 1.6 permet d'illustrer une mémoire FeRAM incorporée au sein des CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) de circuits intégrés (ICs). En effet, le matériau ferroélectrique, assimilé à un diélectrique, est placé entre deux électrodes (Pt) qui assurent les contacts électriques inférieur et supérieur. Sous l'application d'un champ électrique, le basculement de polarisation conduit à une polarisation spontanée qui persiste quand le champ appliqué devient nul. D'où la nomination des FeRAM par « mémoires non-volatiles » parce que l'information binaire (0,1) est conservée une fois le basculement réalisé.



**Figure 1.6 :** Schéma de principe d'une mémoire FeRAM, incorporée au sein d'oxydes des CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) de circuits intégrés (ICs),[6]

### 1.3 Condensation des oxydes de titane

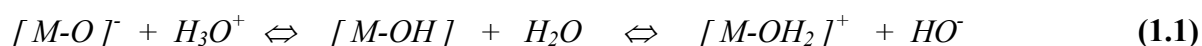
Les récents développements dans la synthèse par chimie douce à basse température permettent l'obtention de nouveaux nanomatériaux dont la structure, la morphologie, voire les faces cristallographiques peuvent être contrôlées. La chimie douce en solution, initiée dans les années 1980 [10,11], s'avérait particulièrement bien adaptée pour la synthèse de phases métastables telles que  $TiO_2(B)$  ou  $K_2Ti_8O_{17}$  [12, 13,]. Kasuga et al.[14] ont montré qu'il était possible d'obtenir des semi-nanotubes, des nanotubes, des nanofils ou nanorubans à partir de titanates synthétisés sous pression autogène, à  $T < 200^\circ C$ . Après échange ionique en milieu acide puis traitement thermique à des températures modérées, les variétés  $TiO_2(B)$  ou anatase ont été isolées. Plus récemment, Cassaignon et al [15] ont étudié les mécanismes de condensation, d'hydrolyse et d'oxydation de  $TiCl_3$  dans un milieu aqueux. Selon cette étude, ces mécanismes peuvent se produire séparément ou simultanément. Différentes variétés de  $TiO_2$  sont obtenues en fonction du pH du milieu. Ainsi, le contrôle de l'hydrolyse de  $TiCl_3$  permet l'obtention de différentes morphologies : des nanofils pour la variété anatase et des petites plaquettes cubiques pour la variété rutile. Comparativement à d'autres techniques de synthèse classiques de chimie du solide [16,17], comme la méthode CSD (chemical solution deposition), hydrothermale et la MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), la chimie douce autorise également la réalisation de films minces nanostructurés voire de réseaux auto-organisés de nanotubes ou nanofils [18,19]. L'obtention de ces dépôts nécessite un contrôle précis de plusieurs paramètres : la concentration relative des réactifs, le pH des solutions, la température, la constante diélectrique du solvant etc... Nous rappelons dans le paragraphe suivant quelques-uns des paramètres qui gouvernent les réactions de polycondensation des oxydes de métaux de transition. La nature du cation métallique ainsi que la structure de l'interface oxyde-solution jouent un rôle prépondérant lors des mécanismes de polycondensation.

### 1.3.1 Mécanismes des réactions de condensation des oxydes

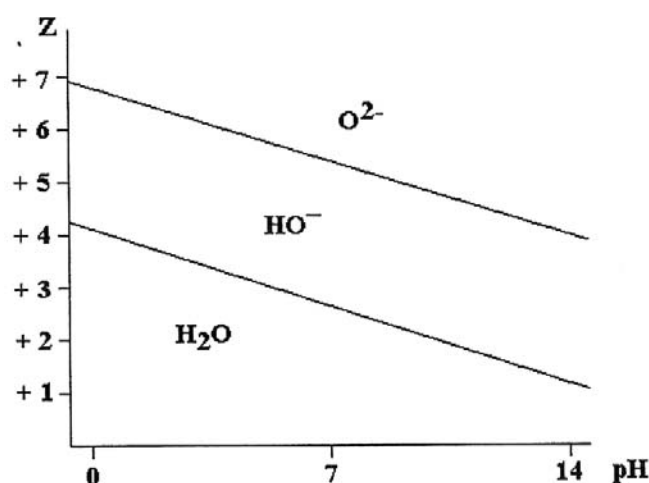
Dans ce paragraphe, les mécanismes des réactions de condensation et de précipitation seront rappelés afin de mieux comprendre le passage de l'ion en solution à son incorporation au solide. Ils sont composés de trois étapes et se présentent d'une manière analogue aux mécanismes de la polymérisation organique :

#### 1-Initiation

L'étape d'initiation est basée sur l'hydroxylation de la sphère de coordination du précurseur. Les équilibres d'hydrolyse [20], détaillées dans l'équation (1.1), dépendent de la charge formelle, taille ou nature du cation en solution aqueuse ainsi que de l'acidité du milieu, comme le montre la figure 1.7.



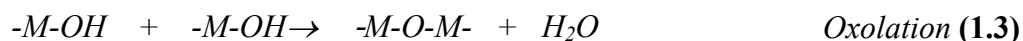
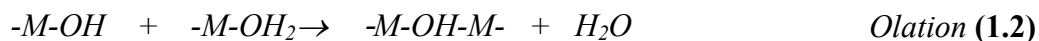
Trois zones peuvent être distinguées en fonction de la valeur du pH : la première, appelée zone aquo, (stable en milieu acide lorsque  $Z \leq 4$ ) où toutes les molécules d'eau coordonnées gardent leurs protons ; la deuxième, appelée zone hydroxo, où au moins un ligand hydroxo est présent dans la sphère de coordination ; et la troisième, appelée zone oxo, qui ne contient en surface que des atomes d'oxygène, cette dernière sera stable en milieu très basique lorsque  $Z = 4$ , par exemple.



**Figure 1.7 :** Nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle Z et le pH du milieu [21]

#### 2- Propagation

Dans cette étape une attaque nucléophile sur le cation métallique permet de créer des ponts entre les cations possédant soit des groupements aquo soit des groupements hydroxo. La nature de ces derniers provoque soit une olation (1.2), soit une oxolation (1.3).



Au niveau de la première réaction le groupement aquo ( $OH_2$ ) attaque l'autre cation et crée une liaison entre les deux avec élimination d'une molécule d'eau. La deuxième réaction a lieu quand aucun groupement aquo n'est lié au cation mais plutôt un groupement hydroxo. Ce dernier attaque le cation voisin et un pont (oxo) se fait entre les deux avec un départ d'un proton et d'un groupement hydroxo pour former une molécule d'eau. Un groupement partant doit être lié aux cations pour qu'au moment de l'attaque ce groupe soit éliminé.

### 3- Terminaison

La terminaison est atteinte quand des polycations ou des polyanions sont obtenus en solution selon que le complexe monomère est un cation ou un anion. Comme pour la polymérisation organique, elle est atteinte quand il n'y a plus d'attaque nucléophile ou que les conditions qui favorisent cette attaque ne sont plus présentes dans le milieu réactionnel. Ce processus se poursuit indéfiniment jusqu'à la formation de complexes électriquement neutres puis de précipités. Enfin le solide obtenu peut être composé de particules amorphes ou cristallines de dimensions nanométriques ou submicrométriques. L'état structural, la cristallinité et la morphologie du produit final dépendent de la cinétique des réactions présentées ci-dessus : une cinétique rapide peut entraîner des composés amorphes tandis que les réactions lentes peuvent conduire à la formation d'espèces intermédiaires cristallisées.

#### **1.3.2 Cas des titanates de baryum et strontium**

La cinétique de cristallisation de BTO et STO diffère d'un procédé d'élaboration à un autre. Les conditions expérimentales, telles que la température et la pression, ainsi que les précurseurs utilisés jouent un rôle majeur dans les étapes de condensation. La compréhension des phénomènes de cristallisation nécessite une connaissance des techniques utilisées pour l'élaboration de nanoparticules et des couches minces ferroélectriques.

Les trois étapes mentionnées ci-dessus, détaillant les mécanismes de condensation, sont valables pour les techniques réalisées en milieux aqueux. Par contre, la cinétique de chaque étape et donc celle du mécanisme réactionnel change en modifiant les conditions initiales du milieu réactionnel. Nous trouvons plusieurs techniques de synthèse dans la littérature, permettant d'élaborer les titanates de baryum et de strontium. Néanmoins, le mécanisme réactionnel n'est pas développé pour toutes ces méthodes. Nous pouvons ainsi citer : la méthode par voie solide (suivie ou non d'un frittage), le procédé sol-gel, la méthode hydrothermale et la méthode solvothermale etc..... Nous détaillerons, dans le paragraphe

suivant, le principe de chaque technique permettant ainsi d'illustrer l'influence des réactifs utilisés et des conditions expérimentales de pression et température sur l'obtention de nanoparticules.

## **1.4 Synthèse de nanoparticules ferroélectriques**

La synthèse de poudres ferroélectriques a été largement étudiée afin de trouver un processus permettant d'accéder à des tailles de grains nanométriques et monodisperses, une faible concentration en impuretés, un traitement thermique modéré, relativement facile à mettre en œuvre et enfin peu onéreux. Nous présenterons dans ce qui suit le principe de certaines méthodes d'élaboration de nanocristallites de BTO/STO.

### **1.4.1 Synthèse par voie solide**

Elle consiste à utiliser soit des précurseurs solides de Ba, Sr, sous forme de sels aisément décomposables comme  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba(NO}_3)_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Sr(NO}_3)_2$ ... et  $\text{TiO}_2$  généralement anatase, en proportion stoechiométrique [22] soit un gel précurseur contenant les mêmes éléments [23] calcinés à très haute température ( $> 1100^\circ\text{C}$ ). Cette voie solide est rapide, ne nécessite pas plusieurs étapes de synthèse, ni des réactifs de très haute pureté, néanmoins le traitement thermique nécessaire pour la cristallisation est très coûteux. De plus, la taille des particules obtenues par ce processus est de l'ordre de quelques microns, ce qui limite la miniaturisation des composants électroniques où une taille de particules de 100 nm est souhaitée. Enfin, le produit obtenu est rarement de très haute pureté mais contient parfois des carbonates ou d'autres impuretés sous forme de traces, provenant de la décomposition incomplète de précurseurs initiaux inorganiques ou organiques.

### **1.4.2 Synthèse par CSD (Chemical Dolution Deposition)**

Il existe différentes méthodes de synthèse des matériaux ferroélectriques par CSD [24,25]. En effet, le choix des précurseurs de l'élément le plus lourd (Ba ou Sr) joue un rôle important sur le type de traitement thermique à adopter. Le nom du procédé est lié aux types de précurseurs choisis et au processus de synthèse [26], nous pouvons ainsi citer : la voie à base d'acétate, où des précurseurs d'acétate de baryum et strontium sont utilisés, la voie à base d'hydroxyde, où des précurseurs d'hydroxyde de baryum et strontium sont utilisés, la méthode à base d'alcoxydes, où des précurseurs métalliques de titane, baryum et strontium sont utilisés et la méthode à décomposition d'alcoxydes qui utilise les mêmes précurseurs que la méthode précédente mais diffère dans le processus de synthèse. L'étude faite par Bech et al. [26] montre que l'homogénéité de taille de particule attendue par CSD est détruite par la formation de composés intermédiaires lors du traitement thermique. La solution préparée à

partir des précurseurs de baryum ou strontium et de titane, est chauffée jusqu'à l'obtention d'un gel. Une calcination du gel obtenu au dessous de 600°C produit des composés amorphes, tandis que la cristallisation apparaît entre 600°C et 1200°C en fonction des précurseurs utilisés. L'inconvénient majeur de cette méthode résulte du traitement thermique nécessaire pour accéder à la cristallisation.

### **1.4.3 Synthèse par voie hydrothermale**

Les synthèses hydrothermales opèrent dans des conditions situées au-delà du point critique de l'eau dans le diagramme  $p, V, T$  et correspondent aux températures et aux pressions critiques supérieures à 100°C et 221,2 bars respectivement. Dans ces conditions, où la transition de phase entre l'état gazeux et l'état liquide est impossible (valeurs de la masse volumique et de l'indice de réfraction identiques pour l'eau, gaz et liquide), la chimie des cations en solution est considérablement modifiée. Ce procédé, exploité industriellement, a permis de contrôler la croissance de nombreux monocristaux tels que le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), la Berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ) ou des phases métastables telles que les zéolithes.

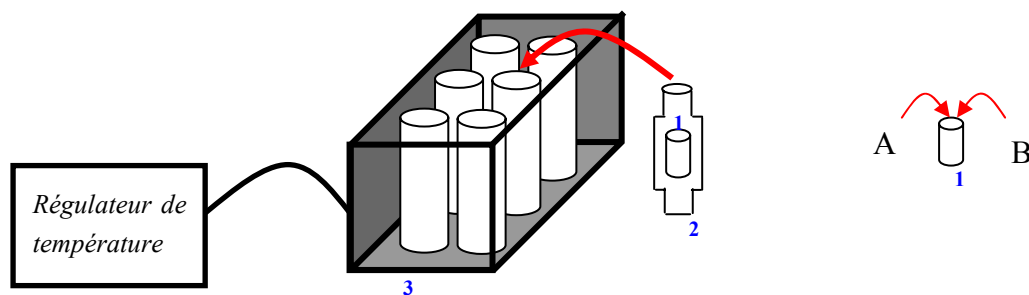
Les précurseurs sont placés dans un tube métallique fermé puis introduit dans un réacteur (bombe) fermé hermétiquement. Les réacteurs sont placés ensuite dans un four vertical dont la température est régulée.

Certaines synthèses hydrothermales [27] se font sous des conditions supercritiques (26 MPa = 260 bars, 150°C à 380°C) afin de contrôler la taille des grains de BST. Cette dernière, étant de l'ordre du nanomètre avec une distribution très homogène, rend la méthode très avantageuse.

Par extension, le terme « hydrothermal » [28] est actuellement utilisé pour toute réaction hétérogène effectuée dans un solvant (aqueux ou minéral) au-delà de la température ambiante et pour une pression supérieure à 1 atm dans un système fermé.

### **1.4.4 Synthèse par voie solvothermale**

Cette méthode ressemble à celle détaillée précédemment avec une différence importante : la synthèse est réalisée sous pression autogène. Autrement dit, la pression est gouvernée par la nature du mélange réactionnel présent dans le tube en téflon et par le volume occupé par ce mélange (Figure 1.8). Dans ce procédé, la température de synthèse est inférieure à 200°C et le coût de production est faible.



**Figure 1.8 :** Représentation d'un autoclave (bloc chauffant) utilisé pour la synthèse solvothermale à partir de constituants A et B. 1 : tube en téflon, 2 : réacteur et 3 : autoclave sans régulateur de pression

Par abus de langage, des synthèses solvothermales sont souvent également nommées hydrothermales surtout quand la réaction se fait en milieu aqueux. Parmi ces synthèses, certaines se font sous atmosphère contrôlée où la pression du réacteur est asservie par un contrôle de la pression du gaz (argon ou azote) [29] ou de l'eau présente dans l'enceinte. La pression dans le tube varie en fonction du taux de remplissage. La microstructure des particules ainsi que la stœchiométrie peuvent être contrôlées. Les précurseurs utilisés sont soit des hydroxydes [29,30] soit des carbonates [31] de baryum ou strontium etc... avec des précurseurs inorganiques de titane comme  $\text{TiCl}_4$  [29],  $\text{TiO}_2$  [31] etc... Ils peuvent également être organiques comme le tétra-isopropoxyde de titane [30]. La mise en œuvre de tubes de téflon limite la température de synthèse vers  $200^\circ\text{C}$ . Des difficultés sont reportées dans la bibliographie [32,33] pour synthétiser  $\text{BaTiO}_3$  quadratique pur via une synthèse solvothermale avec atmosphère contrôlée. Normalement, à température ambiante, le titanate de baryum est quadratique. Il existe cependant une taille critique [34,35,36] au dessous de laquelle les poudres deviennent cubiques, ce qui diminue la permittivité du matériau et la rend non accordable. Une rétention d'ions hydroxydes au sein de la maille due à la haute pression et à la température exercée pendant le procédé hydrothermal peut être aussi à la base de la stabilisation de la phase cubique à basse température [32,37]. Certains auteurs ne précisent pas les conditions critiques de pression appliquée lors de la synthèse, ce qui entraîne une ambiguïté sur l'utilisation du terme hydrothermal pour ces procédés.

Parmi les synthèses nommées solvothermales et qui se font sous pression autogène, la littérature ne présente aucune synthèse de poudre ferroélectrique réalisée à partir de précurseurs inorganiques dans un milieu aqueux. Par contre, des précurseurs dans un solvant organique ou mixte (solvant organique avec de l'eau) [38, 39, 40] sont couramment utilisés. En effet, un solvant organique à faible point d'ébullition permet d'augmenter la pression dans le milieu réactionnel à basse température et favoriser ainsi la cristallisation. Le problème de symétrie cristalline de BTO est aussi reporté comme pour la synthèse solvothermale sous pression contrôlée : une poudre mixte contenant les deux phases quadratique et cubique est obtenue [39, 40]. De même, les résultats présentés ne sont pas assez développés et ne précisent pas la taille des particules qui est dépendante du procédé de synthèse.

Les avantages que présente la méthode solvothermale sont : i) l'obtention d'un matériau

stœchiométrique, ii) l'application de conditions douces de température et de pression au cours de la réaction et iii) une taille de grains nanométrique, sans agglomération avec une distribution de taille de particule très étroite [38]. Cette technique nous servira à élaborer nos poudres de BTO et STO à basse température où la synthèse se fait soit sans ajout de solvant soit en milieu aqueux ce qui donne une particularité à notre technique.

## **1.5 Elaboration de couches minces ferroélectriques**

Notre but étant de développer une voie permettant d'élaborer, à basse température, des matériaux ferroélectriques ayant une haute permittivité et de faibles pertes, les méthodes de synthèses présentées dans le paragraphe précédent répondent à cette demande. Cependant, lors des mesures diélectriques, ce procédé de basse température conduisant à des matériaux non frittés peut présenter des inconvénients liés à la faible compacité des dépôts (porosité) et à leur non adhérence qui peut conduire à la non conduction des électrodes. L'obtention de céramiques massives nécessite un frittage à température élevée (1000-1200°C) qui favorise la cristallisation du matériau mais est incompatible avec leur intégration dans un dispositif.

L'obtention d'une couche mince dense à basse température représente donc un défi. L'examen de la littérature montre que deux voies ont principalement été explorées. La première voie dite chimique comprend les méthodes CSD (Chemical Solution Deposition), hydrothermale et solvothermale pour les dépôts en phase liquide et la MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) comme dépôt en phase gazeuse. La deuxième voie dite physique implique l'évaporation notamment l'ablation laser et la pulvérisation comme techniques de dépôts les plus couramment utilisées. A noter, également, la réalisation de dépôts par électrophorèse (ou électrodéposition) qui sera présentée à la fin de ce paragraphe et mise en œuvre dans le cadre de cette thèse.

### **1.5.1 Dépôts par voie chimique**

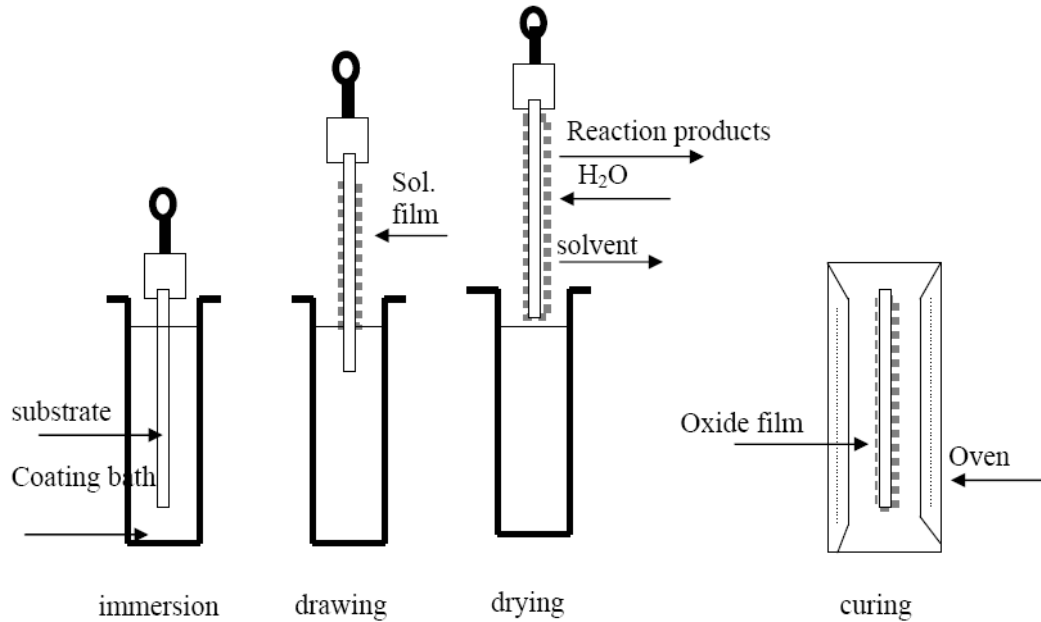
Cette voie implique une réaction chimique entre les éléments à déposer et le substrat en fonction de la composition initiale du mélange et des conditions expérimentales de température et de pression appliquées. Nous ne présenterons que les méthodes de dépôt par voie liquide, du fait que les dépôts en phase vapeur comme la MOCVD imposent des températures élevées (vers 700°C) pour accéder à la cristallisation [41]. De plus, il s'agit d'un procédé complexe à mettre en œuvre demandant une évaporation des précurseurs généralement organiques qui sont onéreux et parfois toxiques.

La CSD (Chemical Solution Deposition) :

Cette voie est très couramment utilisée pour réaliser des dépôts de couches minces ferroélectriques. Il s'agit de déposer sur un substrat soit par « spin coating », soit par « dip coating » un film amorphe à partir d'une solution contenant les précurseurs des éléments souhaités. Ensuite, un traitement thermique est effectué afin de décomposer les précurseurs généralement organiques [42, 43] et de favoriser la cristallisation de la couche amorphe. Dans le cas de solutions solides de  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  un traitement thermique à environ  $650^\circ\text{C}$  est nécessaire. Malgré l'apparente facilité de mise en œuvre, de nombreux paramètres doivent être contrôlés afin de maîtriser l'épaisseur et la porosité/densité du dépôt. Ces derniers dépendent également du choix de la technique de dépôt de la solution (« dip ou spin coating ») mise en œuvre.

**La technique de « Dip Coating » ou Trempage retrait**

La technique de « dip coating » [44] consiste à déposer la solution précurseur sur un substrat par trempage dont la vitesse d'immersion, de retrait, le temps d'immersion et le nombre de trempages peuvent être contrôlés. Le schéma de la figure 1.9 explique les différentes étapes de réalisation d'un dépôt de couches minces. Quatre étapes sont nécessaires : (i) trempage du substrat, (ii) formation de la couche liquide de sol adhérente au substrat, (iii) élimination du solvant par gravitation et évaporation lors du retrait du substrat et (iv) séchage dans une étuve du film obtenu. Lors de l'évaporation du solvant, il se forme un gel amorphe qui est ensuite transformé en dépôt dense et cristallisé lors du traitement thermique à plus haute température.



**Figure 1.9** : Les différentes étapes de dépôt d'une couche mince par trempage

L'épaisseur des couches obtenues s'exprime, d'après Landau-Levich [45], par la relation 1.4 :

Avec :

- h : épaisseur
- $\eta$  : viscosité du sol
- v : vitesse de retrait
- $\gamma_{LV}$  : pression de surface entre liquide et vapeur
- $\rho$  : densité du sol
- g : accélération de la pesanteur

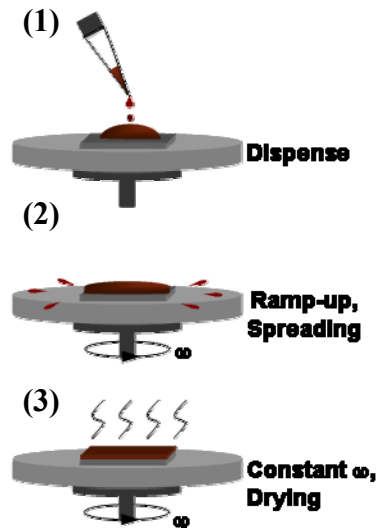
$$h = 0.94 \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (1.4)$$

La nature du solvant et les conditions de séchage (température, humidité, flux d'air...) influent directement sur la vitesse d'évaporation et donc sur l'épaisseur du dépôt. Cette dernière dépend aussi de la quantité de solide adsorbée sur le substrat qui est fonction de l'angle d'inclinaison entre la surface du liquide et celle du substrat ainsi que de la vitesse du retrait du substrat de la solution.

### La technique de « Spin Coating » ou Enduction centrifuge

Le dépôt de couches minces par la technique de « spin coating » [46] se déroule en trois étapes essentielles, comme le montre le schéma de la figure 1.10 : (i) dépôt du sol contenant

le précurseur sur le substrat, (ii) étalement de la solution par la force centrifuge obtenue lors de l'accélération du substrat, (iii) maintien de la vitesse de rotation et évaporation du solvant.



**Figure 1.10 :** Les différentes étapes de dépôt d'une couche mince par la technique de spin coating

L'épaisseur [46] des couches obtenues est décrite, par la relation 1.4 :

$$h(t) = \frac{h_0}{(1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2}} \quad (1.5)$$

Avec :

- $h(t)$  – épaisseur en fonction du temps
- $h_0$  – épaisseur de début
- $\rho$  – densité de liquide
- $\eta$  -viscosité de liquide
- $\omega$  – vitesse angulaire
- $t$  - temps

Après dépôt du film, un traitement thermique permet la cristallisation tout comme dans le cas du « dip coating ».

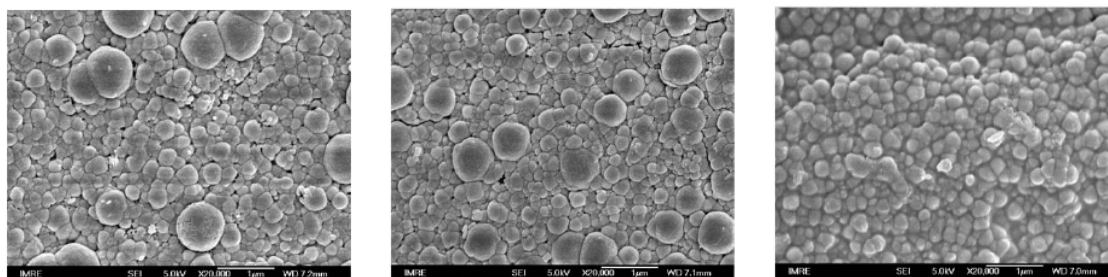
La CSD permet l'obtention d'une couche dont la porosité dépend de la température de recuit. Cette méthode de dépôts ne demande pas d'investissements coûteux en équipement et en maintenance comparés à la PVD ou la CVD. Parmi les inconvénients de la CSD citons : i) la mise en œuvre de précurseurs généralement onéreux et très sensibles à l'humidité atmosphérique ii) la cristallisation nécessite une étape de recuit à des températures supérieures à 600°C, iii) la taille des particules dépend de paramètres difficilement contrôlables tels que la valeur du pH, la nature des précurseurs et la concentration des ions présents dans la solution.

#### La voie hydrothermale/solvothermale sur substrat:

Ce procédé permet de faire croître le matériau directement sur le substrat : un substrat métallique (le métal choisi est l'un des précurseurs) est immergé dans une solution contenant l'autre précurseur avec un solvant approprié, le tout est placé dans une enceinte étanche puis

chauffé à basse température  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  (voire par une source microonde [47]). L'obtention de la couche mince est réalisée à basse température et sous pression autogène (figure 1.8).

Rares sont les études effectuées par cette voie pour obtenir une couche mince de BTO ou STO, et même celles présentées dans la littérature ne sont pas complètes surtout au niveau des propriétés diélectriques, en termes de pertes et de permittivité. En effet, certains auteurs adoptent le terme hydrothermal pour des synthèses réalisées sous pression autogène telles que l'obtention du BTO et du BST par voie hydrothermal-électrochimique, en 1955 [28]. Tan et al [48] ont synthétisé des films de BTO en utilisant un substrat (PCB = copper cladded BT 832 epoxy laminate) recouvert d'une couche de titane d'épaisseur  $1\mu\text{m}$ , obtenu par pulvérisation cathodique magnétron. Ce substrat est mis dans un tube en téflon avec une solution de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ayant une concentration en  $\text{Ba}^{2+}$  de  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Trois températures ont été examinées :  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$  et  $200^{\circ}\text{C}$  pour des durées de traitement de 24h. Les films synthétisés à  $80^{\circ}\text{C}$  ont subi un traitement plasma à 300 mTorr, 300 W pendant 15 min afin d'enlever les groupements hydroxyles retenus à la surface du film ainsi que des groupements adsorbés à l'interface film/substrat. Les images de MEB (figure 1.11) des films de BTO montrent une meilleure homogénéité du dépôt lorsque la température de traitement est de  $200^{\circ}\text{C}$ , justifiée, selon les auteurs, par un taux de nucléation élevé à cette température.



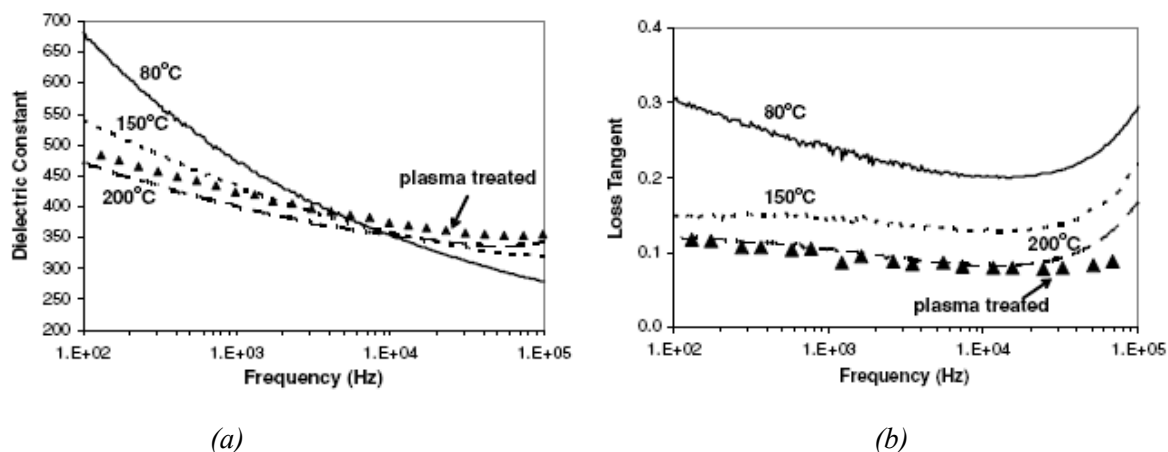
(a)

(b)

(c)

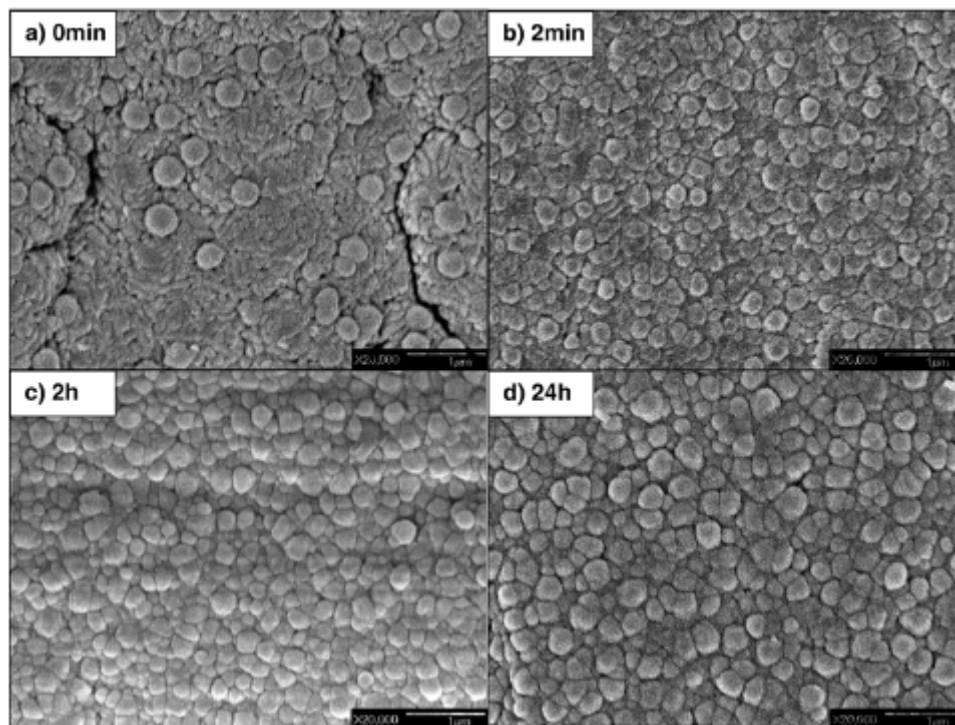
**Figure 1.11 :** Images MEB illustrant la synthèse hydrothermale (ou solvothermale) effectuée par Tan et al [48] à a)  $80^{\circ}\text{C}$ , b)  $150^{\circ}\text{C}$  et c)  $200^{\circ}\text{C}$

Quant aux propriétés diélectriques, l'évolution de la permittivité et des pertes en fonction de la fréquence n'est étudiée que jusqu'à 100 kHz (figure 1.12). Une diminution de la permittivité (constante diélectrique) est observée pour l'échantillon préparé à  $80^{\circ}\text{C}$  (figure 1.12a). Le même comportement est aussi observé au niveau des pertes (figures 1.12b). Selon les auteurs, la remontée des pertes à 10 kHz pourrait être attribuée à une résonance du condensateur. Un tel comportement diélectrique résulterait de la présence de protons incorporés ou de groupements hydroxyles incorporés dans la maille perovskite en raison d'une déhydroxylation incomplète lors du traitement thermique.



**Figure 1.12 :** Evolution de a) la permittivité relative et b) des pertes en fonction de la fréquence pour les échantillons synthétisés par Tan et al [48] à 80°C, 150°C et 200°C

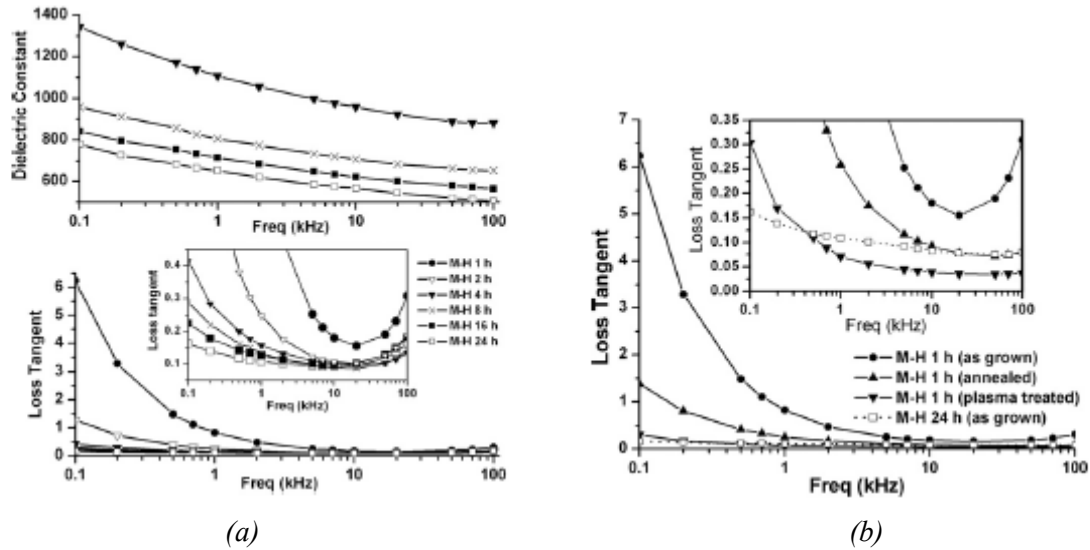
Tan et al [47] ont également réalisé des couches minces de BTO par voie hydrothermale mais en utilisant une source micro-ondes pour le chauffage lors du procédé de synthèse. Différents temps de réaction ont été examinés : 0 min, 2 min, 2 h et 24 h. En utilisant le même substrat que lors de l'étude précédente, il apparaît que la couche est constituée de cristallites quasi-sphériques de BTO avec un recouvrement de la surface qui dépend du temps de réaction comme le montre la figure 1.13



**Figure 1.13:** Images MEB illustrant la synthèse hydrothermale avec une source micro-ondes (ou solvothermale) effectuée par Tan et al [47] à a) 0 min, b) 2 min, c) 2 h et d) 24 h

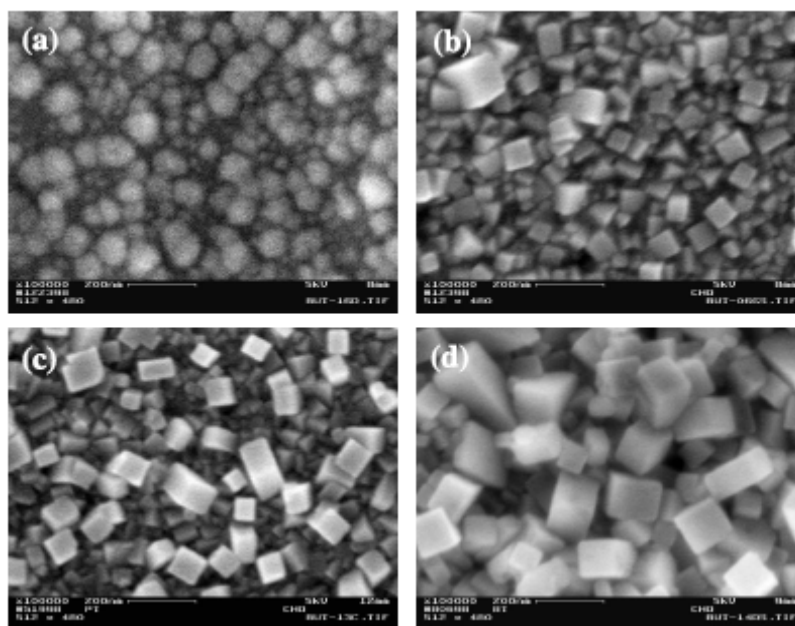
La permittivité relative diminue en fonction de la fréquence et les pertes, aux basses

fréquences, sont toujours supérieures à 1, même après traitement thermique ou traitement par plasma. Seul le film synthétisé pendant 24 h possède des pertes inférieures à 1.



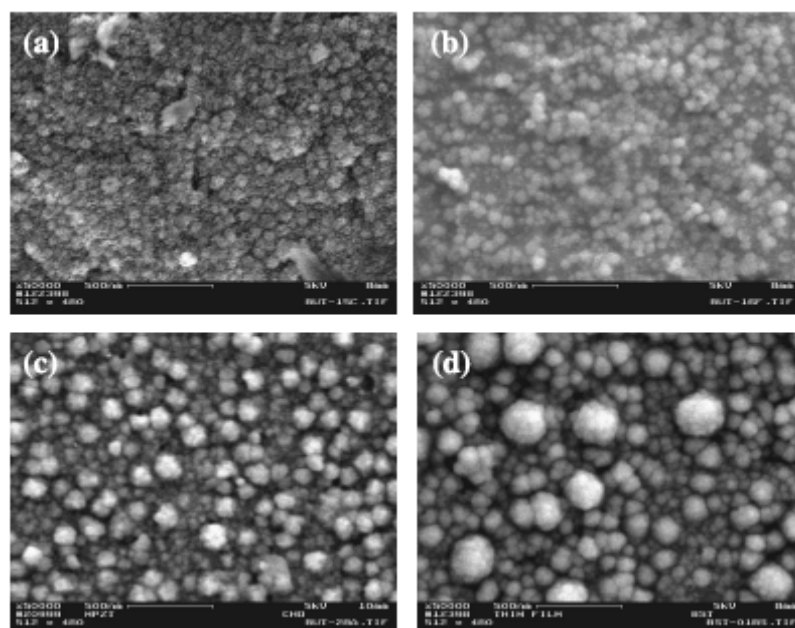
**Figure 1.14:** a) Evolution de la permittivité relative et des pertes en fonction de la fréquence avant recuit à 200°C et pour différents temps de réaction, b) Evolution des pertes en fonction de la fréquence avant, après recuit ou suite à un traitement plasma [47]

Cho et al [49] en 2003 ont développé des films de BTO par croissance sur substrat de titane. Dans ce procédé solvothermal, le substrat de Ti (pureté 99,99%) est immergé dans une solution de 1,4-butanediol contenant  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange réactionnel est placé dans un tube en téflon dont l'étanchéité est assurée par serrage de l'enceinte externe métallique (bombe), puis le tout est introduit dans un autoclave (bloc chauffant). Afin d'analyser l'effet de la concentration de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sur la microstructure et l'épaisseur du film, les auteurs ont exploré différentes concentrations, la température de synthèse étant fixée à 240°C. La morphologie des particules de BTO de symétrie cubique, évolue de granulaire ou « raspberry-like » à parallélépipédique lorsque la concentration en  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  augmente respectivement de  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (figure 1.11). Quant à l'épaisseur de la couche, elle augmente de  $0,3 \text{ } \mu\text{m}$  à  $0,6 \text{ } \mu\text{m}$  avec l'augmentation de la concentration.



**Figure 1.15 :** Images MEB de particules de BTO cubique issus de la synthèse solvothermale à  $T = 240^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h avec une concentration de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a)  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , b)  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , c)  $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d)  $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [49]

De plus, Cho et al ont aussi examiné l'effet de la température en travaillant à  $180^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $220^{\circ}\text{C}$  et  $240^{\circ}\text{C}$  et en fixant la concentration à  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ainsi une morphologie granulaire est observée et la taille augmente avec l'augmentation de la température et passe d'une échelle nanométrique à une échelle micrométrique (figure 1.16). Enfin l'épaisseur passe de  $0,22 \mu\text{m}$  à  $0,28 \mu\text{m}$  en augmentant la température de  $180^{\circ}\text{C}$  à  $240^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 1.16 :** Images MEB de particules de BTO cubique résultant de la synthèse solvothermale pour une concentration  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  et une température de a)  $180^{\circ}\text{C}$ , b)  $200^{\circ}\text{C}$ , c)  $220^{\circ}\text{C}$  et d)  $240^{\circ}\text{C}$  pendant 24h [49].

Tan et Goh poursuivent ce travail en 2007 [50] et étudient l'effet du solvant et de la température sur la microstructure des cristallites synthétisées sur une couche de 1  $\mu\text{m}$  de Ti déposé sur un substrat de silicium, ainsi que les propriétés diélectriques des films obtenus. La taille des grains diminue lors de l'utilisation de solvants organiques comme l'éthanol ou le butanediol et de faibles pertes diélectriques sont observées lorsque les films sont préparés en milieu aqueux à plus haute température. Au cours de ce travail, nous explorerons ce procédé de dépôt et tenterons d'optimiser les conditions d'élaboration des films minces pour accéder à de meilleures propriétés diélectriques.

### **1.5.2 Dépôts par voie Physique**

Les dépôts par voie physique consistent à transférer les espèces à déposer d'une source (cible) vers le substrat. L'ensemble de ces méthodes, appelé PVD (Physical Vapor Deposition) est divisé en deux familles : les techniques d'évaporation (thermique, bombardement électronique, ablation laser) et les techniques de pulvérisation.

Les méthodes d'évaporation consistent à vaporiser les précurseurs de la couche mince à partir de la cible, à les transporter puis les déposer sur un substrat. Plusieurs techniques peuvent être appliquées : effet Joule grâce à un filament, bombardement électronique, ou faisceau laser. L'ablation laser est largement utilisée pour la réalisation de couches minces ferroélectriques [51]. Les cibles doivent être denses et de grande pureté. Il s'agit d'une technologie complexe, qui autorise un contrôle précis de la composition chimique, de l'épaisseur et de l'adhésion des couches au substrat. Elle reste toutefois coûteuse et peu adaptée à la réalisation de dépôts sur de grandes surfaces.

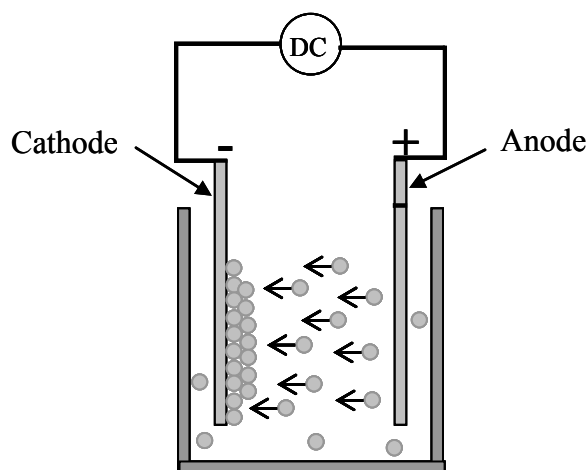
La pulvérisation, contrairement à l'évaporation, consiste à arracher des atomes de la cible par collisions d'ions. Ces atomes sont transportés puis déposés sur un substrat. L'arrachement se fait grâce à un plasma créé entre deux électrodes dans une chambre où un vide secondaire est réalisé. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est de ne pas pouvoir garantir une stœchiométrie idéale dans la couche mince. Il est fréquent aussi de retrouver dans le film déposé des impuretés provenant du plasma.

### **1.5.3 Dépôt par électrophorèse (Electrophoretic Deposition « EPD »)**

L'invention de cette technique date du 19<sup>ème</sup> siècle par le scientifique russe Ruess qui a remarqué la migration des particules d'argile en suspension sous l'effet d'un champ électrique. Ce procédé a fait l'objet de nombreux dépôts de brevets comme celui de « Harsanyi » en 1993 pour avoir déposé du tungstène et de la thiorine ( $\text{ThO}_2$ ) sur du platine.

Le principe de l'électrophorèse est basé sur la migration de particules en suspension, sous l'application d'un champ électrique, vers une électrode chargée comme le montre la

figure 1.17. L'obtention de films épais de BTO est largement développée, en stabilisant des suspensions contenant des particules d'une taille de l'ordre du micromètre [52,53]. Cependant, l'obtention d'un film de nanoparticules reste difficile à réaliser par électrophorèse compte tenu de la difficulté de synthétiser une poudre contenant des particules de BTO et de la stabiliser en suspension dans un milieu aqueux. La principale difficulté réside donc dans la réalisation de suspensions stables contenant des nanoparticules du matériau que l'on souhaite déposer. Il faut mentionner que cette technique de dépôt est largement développée dans le domaine industriel, en raison de son automatisation aisée, sa productivité élevée. Enfin, son faible coût de production la rend très attractive.



**Figure 1.17 :** Représentation d'une cellule d'électrodéposition avec un dépôt sur la cathode sous application d'un courant continu (DC).

Différents types de matériaux ont été déposés par cette technique, notamment les matériaux céramiques. La concentration de la suspension, le temps de la réaction et la tension ou le courant appliqué influent directement sur la qualité du dépôt et l'épaisseur de la couche. Le mode d'application de la tension/courant peut varier d'une tension continue stable [54,55, 56] ou d'un courant stable [57] voire d'un courant alternatif entre les deux électrodes [58]. La plupart des études concernent la réalisation d'une suspension en milieu organique [54,56].

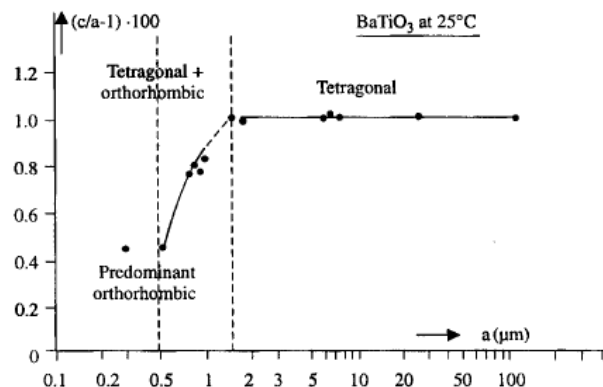
Nous présenterons dans le chapitre 3 les paramètres qui gouvernent la stabilité d'une suspension de nanoparticules ferroélectriques en milieu aqueux ainsi que les mécanismes de dépôt par électrophorèse qui permettent de comprendre l'adhésion des nanoparticules sur le substrat. Afin de s'affranchir du coût élevé des précurseurs organiques et de leur sensibilité à l'humidité, nous focaliserons notre étude sur l'obtention de suspensions stables de nanoparticules ferroélectriques (BTO ou STO) en milieu aqueux. Le protocole mis en place consiste à i) synthétiser à basse température des nanocristallites de BTO et STO par voie solvothermale ii) obtenir des suspensions stables puis iii) réaliser des dépôts homogènes par électrophorèse.

## 1.6 Effet de la taille des particules

La taille des particules joue un rôle important sur la nature de la phase cristalline du matériau synthétisé. Celle-ci à son tour influe directement sur les propriétés diélectriques du matériau. Dans le cas plus particulier de  $\text{BaTiO}_3$ , une telle modification de la structure cristalline s'avère importante puisque la symétrie du matériau peut complètement basculer d'un ferroélectrique (quadratique) à un paraélectrique (cubique).

### 1.6.1 Effet sur la symétrie cristalline

Hsiang et Yen [59] suggèrent une taille critique de 50 nm, déterminée par microscopie électronique à transmission (MET) au dessous de laquelle la particule devient cubique. Leurs résultats semblent confirmés par les travaux de Zhang et al [60] qui ont utilisé la diffraction de rayons X (DRX) pour mesurer la taille des particules. D'autres études comme celles reportées par Li et Shih [61] distinguent trois domaines de taille de cristaux : les particules ayant une taille supérieure à 80 nm seraient de symétrie quadratique, celles ayant une taille comprise entre 56 à 80 nm contiennent un mélange de phases cubique et quadratique alors que celles ayant une taille inférieure à 56 nm adopteraient une symétrie cubique uniquement. Les études citées précédemment associent la taille des particules à la symétrie cristalline alors que d'autres auteurs suggèrent de considérer la taille des cristallites en regard avec la taille des monodomaines (longueur de cohérence des domaines). Cette taille peut être déterminée expérimentalement par MET et DRX. Ainsi la taille critique des cristallites dépend de la méthode de synthèse [34,59] et peut varier de 10 nm à 200 nm où un mélange de phases quadratique et cubique peut être obtenu.

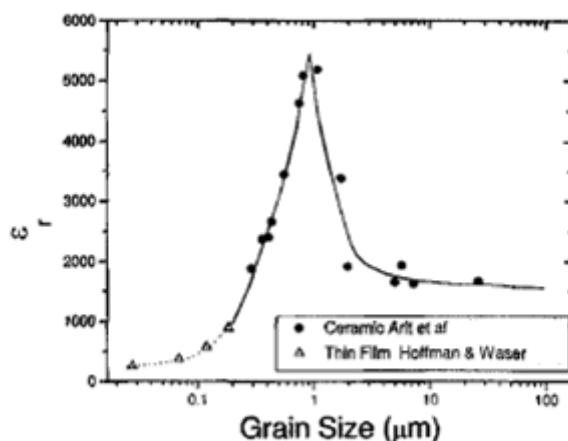


**Figure 1.18 :** Evolution de la nature des phases, exprimée selon  $(c/a-1) \times 100$ , avec la taille des cristaux de  $\text{BaTiO}_3$ . [62,63]

Le diagramme de la figure 1.18, réalisé par Arlt et al [62], illustre l'évolution de la

symétrie cristalline, à travers le rapport  $R = (c/a-1) \times 100$ , en fonction de la taille des particules de  $\text{BaTiO}_3$ . Trois zones peuvent être distinguées. Une zone quadratique dans laquelle le rapport  $R$  est proche de 1 tandis que la taille des cristallites est comprise entre 1,5 et 100  $\mu\text{m}$ . Une zone intermédiaire contenant un mélange de phases quadratique et orthorhombique avec  $0,45 < R < 1$  pour une taille de particules entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ . Enfin une zone contenant principalement la phase orthorhombique lorsque la taille des particules est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ . Il semble donc que la symétrie des cristallites diminue lorsque la taille des particules décroît.

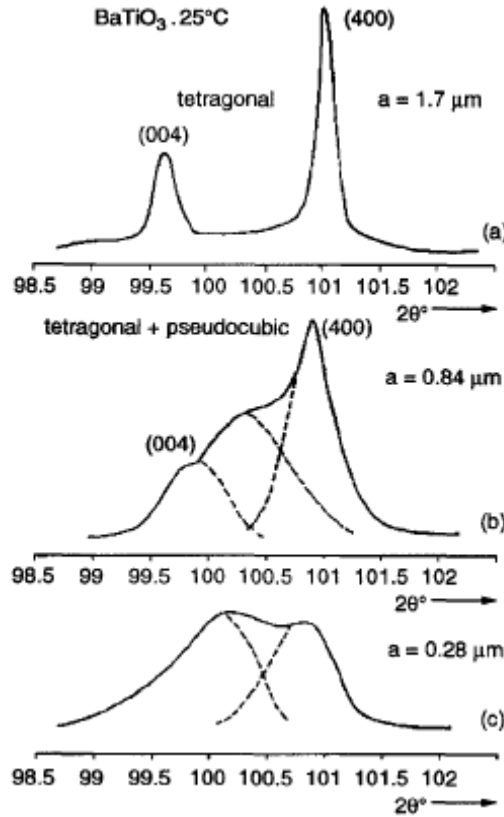
La permittivité relative des matériaux ferroélectriques est directement reliée à la taille des grains comme le montre la figure 1.19. En effet, avec la diminution de la taille des particules, la permittivité augmente jusqu'à atteindre un maximum vers 1  $\mu\text{m}$ . Lorsque la taille des grains devient inférieure à 100 nm, la permittivité relative chute pour atteindre des valeurs comprises entre 200 et 500.



**Figure 1.19:** Effet de la taille des particules sur la permittivité relative de couches minces et d'une céramique dense [62,64, 65]

L'identification et la quantification des phases cubique et quadratique présentes dans une poudre peuvent être réalisées à partir d'un affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X. Dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , les raies situées à  $45^\circ$  et à  $100^\circ$  en  $2\theta$  subissent un dédoublement lié à l'abaissement de symétrie. Ce dernier est montré sur les diagrammes de la figure 1.20 où la présence de deux pics séparés indique l'existence de la phase quadratique pour une taille des cristallites  $a = 1,7 \mu\text{m}$  (diagramme DRX a). La coexistence des deux phases, comme le montre le diagramme DRX b, se traduit par deux raies de la phase quadratique et une de la phase cubique avec une taille de cristallites de  $a = 0,84 \mu\text{m}$ . Une inversion des intensités des raies (004) et (400) est détectée sur le diagramme DRX c de la figure 1.20 dû à la diminution de la taille des cristallites à 0,28  $\mu\text{m}$ . Un effet similaire a été mis en évidence au niveau des raies (002) et (200) [40] qui ont des intensités relatives plus importantes. Dans la suite de ce manuscrit, nous désignons par « cristallites » un monocristal parfait correspondant à un domaine de diffraction cohérent, par « cristaux » l'ensemble de

cristallites, par « particules » l'ensemble de cristaux agglomérés et par « nanoparticules » les particules de tailles nanométriques.



**Figure 1.20:** Dédoublage du pic (004) de BaTiO<sub>3</sub> associé à la phase quadratique et coexistence des phases quadratique et cubique dans un mélange [62]

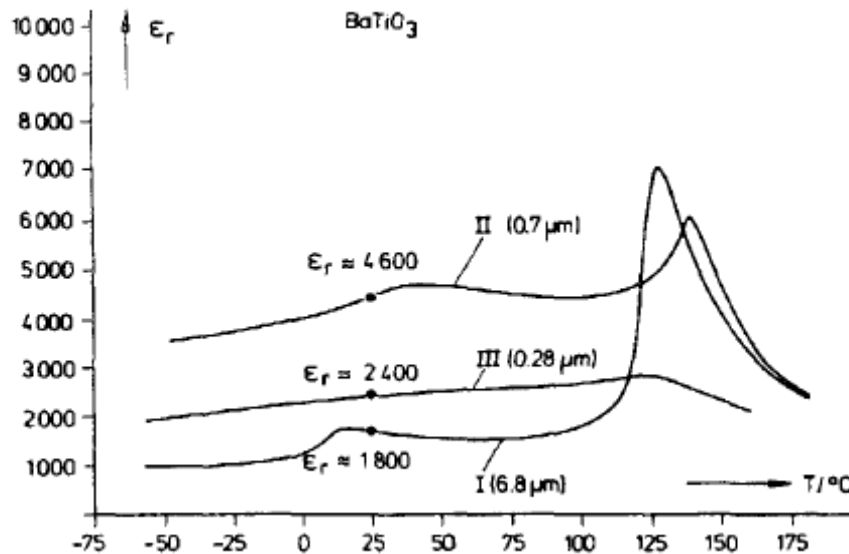
### 1.6.2 Effet sur les propriétés diélectriques

La permittivité du matériau ferroélectrique est reliée à sa polarisabilité  $\alpha_j$ , à la concentration des espèces chargées  $N_j$ , et à la permittivité du vide  $\epsilon_0$  par la relation 1.6 [66,67] déduite de celle de Clausius-Mossotti. Cette relation exprime les variations de la permittivité relative en fonction de la température et de la fréquence, grandeurs qui influent directement la concentration des espèces chargées et la polarisabilité.

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j} \quad (1.6)$$

En effet, quand le matériau est soumis à une augmentation de la température, il subit une dilatation thermique ce qui provoque une diminution de la concentration  $N_j$  et une égalité des termes  $\sum_j N_j \alpha_j$  et  $3\epsilon_0$  peut être obtenue. Ainsi, la valeur de la permittivité relative tend vers l'infini où la ferroélectricité « s'exalte » et la polarisation subit une augmentation « énorme »

qui se manifeste macroscopiquement par le cycle d'hystérésis (paragraphe 1.1.2). Cet effet n'est pas observable lorsque la taille des cristallites de BTO est de l'ordre de la centaine de nanomètres, mais devient clairement visible dès lors que les dimensions sont de l'ordre de quelques microns, comme le montre la figure 1.21.



**Figure 1.21 :** Evolution de la permittivité en fonction de température de  $\text{BaTiO}_3$  pour différentes tailles de particules [62]

L'anomalie de la permittivité diélectrique s'accompagne d'une transition structurale au passage de la température  $T_c$ . Pour des dimensions micrométriques de cristallites, tout comme dans le cas de l'observation de diagramme de phases plutôt macroscopique (figure 1.2), la polarisation spontanée résulte du changement de phases cubique-quadratique. D'autres anomalies de permittivité se manifestent à plus basses températures, elles correspondent aux transitions quadratique-orthorhombique puis orthorhombique-rhomboédrique.

## 1.7 Caractérisations diélectriques

Les couches minces ferroélectriques déposées sur un substrat métallique et muni d'une électrode plane supérieure constituent des structures MIM (métal – isolant – métal) et sont assimilables à une géométrie condensateur plan. Dans le cas de nos études, des électrodes supérieures en aluminium ou or ayant une dimension de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  sont déposées par évaporation. Le substrat utilisé est soit une feuille de titane de 0,1 mm d'épaisseur à 99,6 % de pureté soit une pastille de titane de 1 mm d'épaisseur. Afin de pouvoir remonter à la permittivité relative du matériau, la connaissance de la surface de l'électrode supérieure et de l'épaisseur de la couche est indispensable. L'aire des électrodes est alors mesurée sous

binoculaire, l'épaisseur des films est déterminée au microscope électronique à balayage.

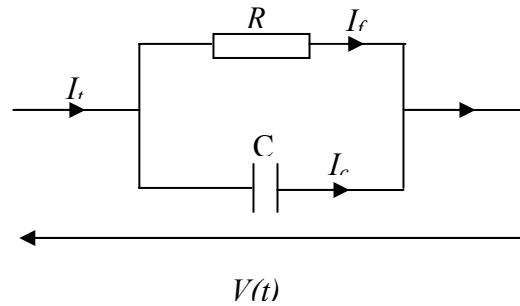
### 1.7.1 Mesure de la permittivité et des pertes

La capacité mesurée est reliée à la permittivité du matériau par la relation 1.8:

$$C = \varepsilon \cdot \frac{S}{e} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (1.7)$$

avec  $\varepsilon_0$  la constante diélectrique du vide égale à  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative qui est égale à  $\varepsilon'/\varepsilon_0$ .

En appliquant un champ électrique sinusoïdal  $\vec{E} = \vec{E}_0 \times e^{j\omega t}$  sur le condensateur ferroélectrique en dérivation avec une résistance (figure 1.23), le déphasage entre le signal envoyé et la réponse du matériau (et donc les pertes) peuvent être déterminés.



**Figure 1.22 :** Schématisation du circuit permettant de mesurer la capacité et les pertes d'un ferroélectrique ( $I_t = I_r + I_c$ ).

En considérant la permittivité relative comme une grandeur complexe, on peut poser l'équation 1.9:

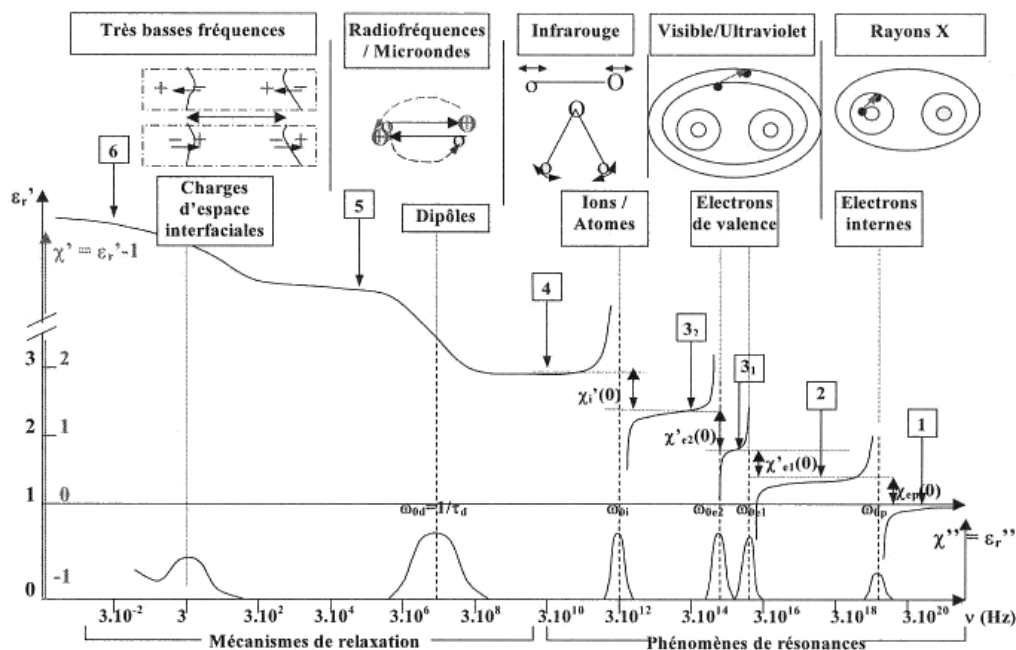
$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'', \text{ avec} \\ \varepsilon_r' &= \varepsilon_r \cdot \cos(\delta) \\ \varepsilon_r'' &= \varepsilon_r \cdot \sin(\delta) \\ \tan \delta &= \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \end{aligned} \quad (1.9)$$

avec  $\varepsilon_r'$  et  $\varepsilon_r''$  les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative et  $\delta$  le déphasage. Les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) sont inversement proportionnelles au facteur de qualité  $Q$  du matériau. Nous effectuerons les mesures avec un impédancemètre *Agilent 4294A*.

### 1.7.2 Evolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence

Les matériaux ferroélectriques sont connus pour posséder une constante diélectrique importante mais aussi pour des pertes diélectriques élevées dues aux relaxations que subit le

matériau. En résulte du général, la polarisation d'un matériau diélectrique plusieurs contributions, comme l'illustre la figure 1.24. Le processus de polarisation le moins inerte est la polarisation électronique qui intervient dans tous les matériaux (processus 1, 2 et 3 de la figure 1.24). Il est présent à toutes les fréquences et la résonance se situe à des fréquences très élevées. Si l'on descend en fréquence, on trouve la contribution des ions (également dans tous les matériaux) avec une résonance placée à environ 1 THz (processus 4 de la figure 1.24). Dans le cas des ferroélectriques (dans la phase ordonnée), le positionnement des ions dans la maille cristallographique entraîne l'apparition d'un dipôle permanent : c'est là l'origine des fortes valeurs de la permittivité. L'intensité de ces dipôles permanents est généralement très supérieure à celle des dipôles induits par l'application d'un champ électrique et, dans la pratique, ces derniers ont un rôle négligeable. Les ferroélectriques polycristallins sont également caractérisés par leur organisation en domaines de polarisation. Ceci induit une relaxation des parois de domaines qui intervient dans une gamme de fréquences comprises typiquement entre 1 kHz et 1 GHz (processus 5 de la figure 1.24). La contribution des parois de domaines à la permittivité constitue ainsi une part importante pour les fréquences inférieures à celle de relaxation. Aux basses fréquences (moins de 1 kHz), les processus de transport ionique et de polarisation interfaciale apportent une contribution supplémentaire à la permittivité (processus 6 de la figure 1.24). Dans ce domaine « quasi-statique », les défauts présents dans le matériau prennent une place importante et les phénomènes de charge (et ainsi de claquage) jouent donc un rôle de premier plan.



**Figure 1.23 :** Illustration des différents processus de relaxation et de résonance qui interviennent dans un isolant (figure extraite de [68]).

La diminution de la permittivité due aux différents phénomènes de relaxation ou de résonance est toujours accompagnée d'une augmentation importante des pertes diélectriques.

La mesure de la permittivité complexe s'avère donc utile pour l'identification de certains de ces processus.

## 1.8 Conclusion

Nous avons brièvement rappelé, dans ce chapitre, les relations étroites qui existent entre les transitions cristallographiques des matériaux  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  et leurs propriétés ferroélectriques. Si les matériaux ferroélectriques trouvent d'ores et déjà des développements industriels tels que les mémoires FeRAM, d'autres applications peuvent s'avérer intéressantes dans le domaine des condensateurs (condensateur dont la capacité  $C = \epsilon_r \epsilon_0 \cdot S/e$  dépend de la permittivité du diélectrique le constituant) et de dispositifs agiles (filtre RLC dont la fréquence centrale  $\omega_0 = 1/(LC)^{1/2}$  dépend de la valeur de la capacité et peut donc être accordée électriquement). La mise en œuvre de ces matériaux nécessite de disposer de technologies de dépôts qui soient peu coûteuses et dont la gamme de température est compatible avec leur intégration dans les dispositifs.

Pour répondre à cette problématique, nous avons présenté une analyse bibliographique des différentes voies de synthèse en privilégiant les procédés chimiques à basse température plutôt que physiques tels que la « Physical Vapor Deposition » par évaporation (thermique, bombardement électronique, ablation laser), et par pulvérisation. Les mécanismes de condensation des oxydes de titane et plus particulièrement des titanates de baryum montrent qu'il importe de contrôler chacune des étapes de polycondensation. La plupart des procédés chimiques mis en œuvre pour l'obtention de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , BTO, STO, est basée sur des transformations en solution impliquant des synthèses par CSD notamment par sol-gel ou des synthèses hydrothermales et solvothermales. Les précurseurs communément utilisés sont des alcoxydes de titane  $\text{Ti(OR)}_4$  ( $R$  = groupe organique saturé ou insaturé, alkyl ou aryl), les acétylacétonates de titane, ou des sels de titane  $\text{TiX}_4$  ( $X=\text{Cl, Br, NO}_3$ ), et oxosels  $\text{TiOSO}_4$ . Les principaux avantages des techniques sol-gel pour la préparation de nanomatériaux sont la température du procédé proche de l'ambiante, l'homogénéité et la flexibilité de leurs propriétés rhéologiques. Cependant, les réactions d'hydrolyse conduisant à la condensation des nanoparticules en un réseau tridimensionnel cristallisé restent très largement incomprises en raison de leur faible contrôle cinétique. Dans les procédés sol-gel conventionnels, les vitesses d'hydrolyse du précurseur alcoxyde sont très rapides de sorte que les étapes de nucléation et de croissance ne sont jamais séparées. L'hydrolyse-condensation dépend de l'électronégativité de l'atome métallique et de sa faculté à accroître son nombre de coordination  $N$  lors de l'étape intermédiaire du mécanisme associatif de type  $\text{SN}_2$ . La coordinence du cation, qui est étroitement liée à son rayon ionique, conditionne la cinétique d'hydrolyse. Ainsi, la vitesse d'hydrolyse de  $\text{Ti(OEt)}_4$  ( $k_h = 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) est de cinq ordres de grandeur plus grande que celle de  $\text{Si(OEt)}_4$  ( $k_h = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Le temps de gélification de l'alcoxyde de silicium est de l'ordre de l'heure tandis que celui de l'alcoxyde de titane est de l'ordre de la minute ou de la seconde.

Appliqué aux oxydes de titane et titanates, le procédé sol-gel conduit à des matériaux amorphes qui ne deviendront cristallisés qu'après traitement thermique. Les précurseurs alcoxydes sont coûteux, sensibles à l'humidité et une attention particulière doit être portée aux étapes de vieillissement et de séchage, avant le dépôt par spin ou dip-coating.

Afin de scinder les étapes de nucléation et de croissance, nous proposons, dans un premier temps, de synthétiser par voie solvothermale des BTO et STO cristallisés, de les stabiliser dans des solutions colloïdales puis de les déposer par électrophorèse. Si l'étude bibliographique montre que le procédé solvothermal autorise l'obtention de cristallites de BTO et STO à basse température et que « l'Electrophoretic Powder Deposition » EPD, permet la réalisation de dépôts à température ambiante, il reste à stabiliser les solutions colloïdales. Selon le modèle de la triple couche, les paramètres qui influent sur la stabilité de la particule sont : la longueur de Debye-Hückel ( $k^{-1}$ ), la permittivité du solvant ( $\epsilon$ ) et la force ionique (I). Comparativement à la plupart des travaux antérieurs, nous limiterons notre étude à des précurseurs inorganiques et des solvants aqueux afin de réduire le coût des matériaux et leur impact environnemental.

Dans un second temps nous explorerons la réalisation directe par voie solvothermale de films minces de BTO et STO sur substrat de titane, déjà mentionnée.

L'analyse bibliographique révèle également une dépendance de la ferroélectricité avec la taille des particules. Ainsi, il existe un domaine de taille dans lequel coexistent les phases quadratique et cubique de sorte que les propriétés ferroélectriques sont toujours observables. Les anomalies de permittivité en fonction de la température n'apparaissent que pour des cristallites de taille supérieure à 0,28  $\mu\text{m}$ . La diffraction de rayons X permet de déterminer la phase cristalline ainsi que de détecter à des angles  $2\theta$  élevés la présence ou non de deux phases cristallines lorsque les paramètres cristallographiques sont très proches. Une attention particulière sera donc portée au choix de la méthode de synthèse, à travers la taille des nanocristallites et leur analyse cristallographique, en regard avec leurs propriétés diélectriques.

Enfin, si l'évolution des propriétés diélectriques (permittivité et pertes) en fonction de la température résulte dans la plupart des cas de changements structuraux de la maille, d'autres phénomènes parasites, associés aux dimensions nanométriques peuvent se superposer. L'analyse du comportement ferroélectrique en fonction de la fréquence dans une gamme de fréquences comprises typiquement entre 1 kHz et 1 GHz permettra d'étudier la relaxation des parois de domaines. Toutefois, la présence d'espèces ioniques à la surface des nanoparticules (charges d'espace interfaciales) peut également participer à la relaxation et se manifester à basses fréquences.



## Bibliographie

- [1] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, Pergamon Press, **1962**
- [2] R. H. Buttner, E. N. Maslen, *Acta Cryst.* B48, 764, **1992**.
- [3] W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **76(8)** 1221-1225 (1949).
- [4] N. Kulagin, J. Dojilovic, D. Popovic, *Cryogenics*, 41, 745-750, **2001**
- [5] Handbook of condensed Matter and Materials, Editor: W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Berlin Heidelberg New York*, p.913-914, **2005**
- [6] M. W. Chu, « Influence de la microstructure sur les propriétés ferroélectriques de  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2.00$ ) : interprétation de la fatigue via le « scénario de l'interface », Thèse de Doctorat, *Université de Nantes* **2002** .
- [7] A. Gides, « Couches minces ferroélectriques  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) : Applications à la reconfigurabilité de dispositifs hyperfréquences et des antennes BIE », *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes 1, **2008**
- [8] Z. Jia, T.-L. Ren, Z.-G. Zhang, T.-Z. Liu, X.-Y. Wen, X. Dan, L.-T. Liu, *Chin. Phys. Lett.*, 23(7), 1943-1946, **2006**
- [9] Y. Kumura, T. Ozaki, H. Kanaya, O. Hidaka, Y. Shimojo, S. Shuto, Y. Yamada, K. Tomioka, K. Yamakawa, S. Yamakazi, D. Takashima, T. Miyakawa, S. Shiratake, S. Ohtsuki, I. Kunishima, A. Nitayama, *Solid State Electron.*, A85(2), 125-134, **2006**
- [10] J. Rouxel, M. Tournoux, R. Brec, *Soft chemistry route to new materials – Chimie Douce*; J. Mater. Sci. Forum 152-153, **1994**.
- [11] A. Chemseddine, H. Jungblut, S. Boulmaaz; *J. Phys. Chem.*; 100, p.12546-12551, **1996**.
- [12] L. Brohan, A. Verbaere, M. Tournoux, G. Demazeau, *Mat.Res.Bull.*, 17, p.355, **1982**.
- [13] M. Kobayashi, V.V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, M. Yoshimura, *Chem.Mater.*, 19, p.5373, **2007**
- [14] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hosun, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, 14, p.3160, **1998**
- [15] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, p. 695-700, **2007**
- [16] J. Auguetynski, J. Hinden, C. Stalder; *J. Electrochem. Soc.*; 124, p.1063-1064, **1977**.
- [17] Y. Takahashi, A. Ogiso, R. Tomodo, K. Sugiyama, H. Minoura, M. Tsuiki; *J. Chem. Soc.; Faraday Trans.*; 78, p.2563, **1982**.
- [18] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hosun, T. Sekino, K. Niihara, *Adv.Mater.*, 11(15), p.1307, **1999**
- [19] D.V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv.Mater.*, 18, p.2807, **2006**

- [20] C. F. Baes, R. E. Mesmer; *The Hydrolysis of Cations*; J. Wiley and Sons; New York **1976**.
- [21] W. L. Jorgensen, L. Salem; *The Organic Chemist's Book of Orbitals*; Academic Press; New York **1973**.
- [22] S. Yun et al. "Influence of processing parameters on the structure and properties of barium strontium titanate ceramics", *Materials Research Bulletin*, 43, p.1989-1995, **2008**.
- [23] H. T. Kim and Y. H. Han,. "Sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>." *Ceramics International* **30**(7), p.1719-1723, **2004**.
- [24] J. Yuk and T. Troczynski. "Sol-gel BaTiO<sub>3</sub> thin film for humidity sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94(3), p.290-293, **2003**.
- [25] B. Cui, P. Yu, et al. "Preparation and characterization of BaTiO<sub>3</sub> powders and ceramics by sol-gel processus using decanedioic acid." *Journal of Alloys and Compound*, 459(1-2), p. 589-593, **2008**.
- [26] H. P. Beck, W. Eiser, et al. "Pitfalls in the synthesis of nanoscaled perovskite type compounds. Part I: Influence of different sol-gel preparation methods and characterization of nanoscaled BaTiO<sub>3</sub>", p. 687-693, **2001**.
- [27] H. Reveron, C. Elissalde et al. "Continuous supercritical synthesis and dielectric behaviour of the whole BST solid solution", *Nanotechnology*, 17, p.3527-3532, **2006**.
- [28] Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing, Editors: K. Byrappa, M. Yoshimura, *William Andrew Publishing/Noyes*, p. 300-330, **2001**
- [29] W. Sun, C. Li, et al. "Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> under various conditions." *Materials Chemistry and Physics*, 97(2-3), p.481-487, **2006**.
- [30] Y. Hotta, K. Tsunekawa, et al., "Low-temperature sintering of BaTiO<sub>3</sub> powders prepared by a hydrothermal processus with ball milling system." *Materials Science and Engineering: A*, 475(1-2), p.57-61, **2008**.
- [31] Y. Hotta, C. Duran, et al. "Densification and grain growth in BaTiO<sub>3</sub> ceramics fabricated from nanopowders synthesized by ball-milling assisted hydrothermal reaction." *Journal of the European Ceramic Society*, 28(3), p. 599-604, **2008**.
- [32] D. Hennings, and S. Schreinemacher. "Characterization of hydrothermal barium titanate." *Journal of the European Ceramic Society* 9(1), p. 41-46.D., **1992**.
- [33] P. Pinceloup, C. Courtois et al , *Journal of American Ceramic Society*, 82, p. 3049-3056, **1999**.

- [34] K. Uchino, E. Sadanage, and T. Hirose, *Journal of American Ceramic Society*, 72, p. 1555-1558, **1989**.
- [35] B. D. Begg, E.R. Vance, and J. Nowotny, *Journal of the American Ceramic Society*, 77, p.3186-3192, **1994**.
- [36] E. K. Akdogan and A. Safari, *Journal of Applied Physics*, 41, p. 7170-7175, **2002**.
- [37] D. H. Yoon, B. I. Lee, *Journal of Ceramic Processing Research*, 3, p.41, **2002**.
- [38] C. Dairong, and J. Xiuling "Solvothermal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders." *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10), p. 2637-2639, **2000**.
- [39] Y.-I. Kim, K.-S. Ryu, et al. "Structure and electron charge-density analysis of nano-sized BaTiO<sub>3</sub> powder prepared by solvothermal method." *Current Applied Physics* 6(Supplement 1): e266-e270, **2006**.
- [40] S.-G. Kwon, K. Choi, et al. "Solvothermal synthesis of nano-sized tetragonal barium titanate powders." *Materials Letters*, 60(7), p. 979-982, **2006**.
- [41] J. Nath et al., "Microwave properties of BST thin film interdigital capacitors on low cost alumina substrates", *Microwave Conferenc , 34th European*, 3, p. 1497–1500, **2004**.
- [42] R. W. Schwartz et al., "Chemical Solution deposition of electronic oxide films", *C.R.Chimie*, 7, p. 433-461, **2004**.
- [43] R. W. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of perovskite thin films", *Chemistry of Materials*, 9, p.2325-2340, **1997**.
- [44] J. Puetz, M. A. Aegerter; "Dip Coating techniques in M.A. Aegerter and M. Menig(eds)" *Handbook on sol-gel techniques for glass users and producers*, Veröffentlichung; **2004**.
- [45] L. D. Landau Levich B. G. *Acta Physiochem.* 17 : 42, **1942**.
- [46] C. J. Brinker, A. J. Hurd, K. J. Ward in *Ultrastructure processing of Advanced Ceramics*, Eds. Mackenzie J. D., Ulrich D. R., Wiley, New York 223, **1998**.
- [47] C. K. Tan, G. K. L. Goh, et al. "Growth and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by the microwave-hydrothermal method." *Thin Solid Films*, 516(16), p. 5545-5550, **2008**.
- [48] C.K. Tan, G.K.L. Goh, et al. "Hydrothermal growth of BaTiO<sub>3</sub> thin films on printed circuit boards for integral capacitor applications." *Journal of Electroceramics*, 16(4), p. 581-585, **2006**.
- [49] S.-B. Cho, J.-S. Noh, et al.. "Low-temperature solution route to BaTiO<sub>3</sub> thin films on titanium metal substrate." *Materials Letters* , 57(26-27), p. 4302-4308, **2003**.

- [50] C. K. Tan, and G. K. L. Goh. "Growth and dielectric properties of solvothermal BaTiO<sub>3</sub> polycrystalline thin films." *Thin Solid Films*, 515(16): 6572-6576 **2007**.
- [51] S. Sengupta, S. M. Green, "Pulsed laser ablation of ferroelectric composites for phased array antenna applications", *Applied surface science*, 127(9), p.486-490, **1998**
- [52] S. Okamura, T. Tsukamoto, N. Koura, *Japan Journal of Applied Physics*, 32, p. 4182, **1993**.
- [53] M. Nagai, K. Yamashita, T. Umegaki, Y. Takuma, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, p.253, **1993**.
- [54] Y. J. Wu, J. Li, et al. "Preparation of nano-structured BaTiO<sub>3</sub> thin film by electrophoretic deposition and its characterization." *Journal of the European Ceramic Society* 25(12), p. 2041-2044, **2005**.
- [55] Y. Wu, J. Li, et al. "Low-temperature synthesis of barium titanate thin films by nanoparticles electrophoretic deposition." *Journal of Electroceramics*, 21(1): 189-192., p.189-192, **2008**.
- [56] R.-F. Louh, Y.-H. Hsu, "Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique", *Materiels Chemistry and Physics*, 79, p. 226-229, **2003**.
- [57] M. Jan , C. Wen, "Electrophoretic deposition of lead zirconate titanate ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 8(7), p. 1735-1737, **2002**
- [58] H.-J. Song, and Y.-J. Park. "Fabrication of BaTiO<sub>3</sub> films on titanium by microarc oxidation method and improvement of bioactivity by electric poling treatment." *Materials Letters*, 61(16, p. 3473-3476, **2007**.
- [59] H. I. Hsiang, and F.S. Yen, "Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultra fine BaTiO<sub>3</sub> powders", *Journal of the American Ceramic Society* , 79, p.1053, **1996**.
- [60] M.S Zhang, Z. Yin, Q. Chen, W. Zhangand and W. Chen "Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals sythesized by hydrothermal process" *Solid State Commun.*, 119, p.659, **2001**.
- [61] X. Li, W. H. Shih, *Journal of American Ceramic Society*, 80, p.2844, **1997**
- [62] G. Arlt, D. Hennings and G. de With, *Journal of Applied Physics*, 58, p.1618, **1985**.
- [63] Guozhong Cao, "Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and application", University of Washington Ph. D. dissertation , USA, p.350-384, 2004.
- [64] S. Hoffmann, R. Waser, *Proc. 2<sup>nd</sup> EMIF*, 1997
- [65] T.M. Shaw, S. Trolrier Mckinstry, P.C McIntyre, *Annual Review of Material Science*, 30, p.263, **2000**.

- [66] O. F. Mossotti, « Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso », *Memorie di Mathematica e di Fisica della Società Italiana della Scienza Residente in Modena*, 24, p. 49-74, 1850
- [67] R. Clausius, « Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie », *Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig*, 2, p. 143, **1867**
- [68] A. Moliton « Applications de l'électromagnétisme dans les milieux diélectriques » *Lavoisier* **2004**.

## Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>

## Table des matières

|                                                                                                        |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de BaTiO <sub>3</sub> et SrTiO <sub>3</sub> | 47        |
| <b>2.1 Introduction</b>                                                                                | <b>49</b> |
| <b>2.2 Synthèse sous pression autogène avec TiOCl<sub>2</sub>·1,4HCl·7H<sub>2</sub>O</b>               | <b>49</b> |
| 2.2.1 Système stœchiométrique                                                                          | 50        |
| 2.2.2 Caractérisation des poudres                                                                      | 50        |
| <b>2.3 Caractérisation des nanoparticules de BTO</b>                                                   | <b>57</b> |
| 2.3.1 Spectroscopie Raman                                                                              | 57        |
| 2.3.2 MET (Microscopie Electronique à Transmission)                                                    | 59        |
| 2.3.3 Diffraction de Rayons X (Affinement Rietveld)                                                    | 62        |
| <b>2.4 Elimination des carbonates</b>                                                                  | <b>65</b> |
| 2.4.1 Traitement acide                                                                                 | 65        |
| 2.4.2 Caractérisation et formulation de la poudre après traitement acide                               | 67        |
| <b>2.5 Synthèse sous pression autogène avec TiO<sub>2</sub> amorphe</b>                                | <b>70</b> |
| 2.5.1 Synthèse de nanoparticules                                                                       | 70        |
| 2.5.2 Caractérisation structurale                                                                      | 71        |
| <b>2.6 Conclusion</b>                                                                                  | <b>72</b> |
| Bibliographie                                                                                          | 74        |

## 2.1 Introduction

Parmi les différentes techniques de synthèse présentées dans le chapitre précédent, notre choix se porte sur la synthèse solvolthermale ou synthèse sous pression autogène. Deux matériaux ferroélectriques,  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) et  $\text{SrTiO}_3$  (STO), qui sont largement étudiés en raison de leurs nombreuses applications potentielles en microélectronique et plus récemment pour des dispositifs en télécommunications, ont été choisis. A titre d'illustration, BTO est utilisé dans des filtres de fréquences comme matériau accordable, ou dans les mémoires non volatiles pour ses propriétés capacitives ainsi que dans les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory). Pour les applications souhaitées, l'élaboration en couches minces de ces matériaux doit être compatible avec la filière technologique du composant qui limite la température maximale du procédé.

L'élaboration de couches minces ferroélectriques à basse température constitue donc le principal objectif de ce travail. A partir de précurseurs cristallisés, la première étape consistait à tester différents mélanges réactionnels contenant des précurseurs inorganiques pour la synthèse de poudres nanocristallines. Dans un second temps, ces poudres ont été dispersées dans un solvant aqueux (eau distillée) afin d'obtenir des solutions colloïdales stables. Enfin, les couches minces ont été réalisées par électrodéposition. Contrairement aux systèmes réactionnels cités dans la bibliographie qui utilisent soit un solvant organique [1, 2, 3, 4], soit un mélange de solvant organique avec de l'eau [5], nous avons opté pour des précurseurs inorganiques en milieu aqueux afin d'éviter la formation d'espèces carbonées résultant de la décomposition des composés organiques lors des traitements thermiques. Comparativement à l'élaboration de films minces par voie sol-gel dans laquelle les étapes de nucléation et de croissance ne sont jamais séparées, le procédé mis en œuvre permet également de contrôler la croissance et la taille des cristallites.

Ce chapitre détaillera la synthèse solvolthermale des poudres ferroélectriques de BTO et STO entre  $175^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  ainsi que les différentes techniques de caractérisation permettant d'analyser la structure et la morphologie des poudres obtenues. L'identification d'impuretés ainsi que leur élimination seront présentées.

## 2.2 Synthèse sous pression autogène avec $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La synthèse est réalisée à partir des précurseurs  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $4,85 \text{ mol.L}^{-1}$  dans HCl, Millennium) et  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 12230-71-6) ou  $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 1311-10-0). Les réactifs sont mis en proportions stœchiométriques (Eq 2.1) et la synthèse est obtenue en deux étapes :

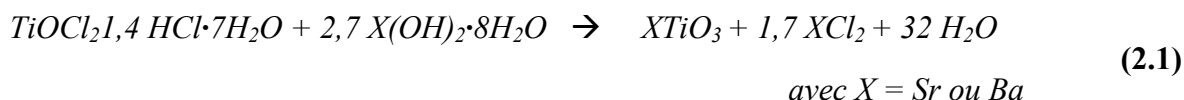
1. Le mélange réactionnel est introduit dans un tube en téflon (réaction exothermique) qui est fermé hermétiquement dans un réacteur (bombe). Ce réacteur est déposé dans un autoclave (bloc chauffant) où la température et le temps de traitement sont contrôlés par un régulateur externe. La synthèse sous pression autogène est réalisée à

175°C pendant 72 h.

2. Le produit obtenu est lavé avec 100 mL d'eau distillée puis filtré. Ce lavage permet l'élimination des produits chlorés formés lors de la réaction. Après filtration, le produit pulvérulent est séché à l'étuve à 100°C afin d'éliminer l'eau en excès.

### 2.2.1 Système stœchiométrique

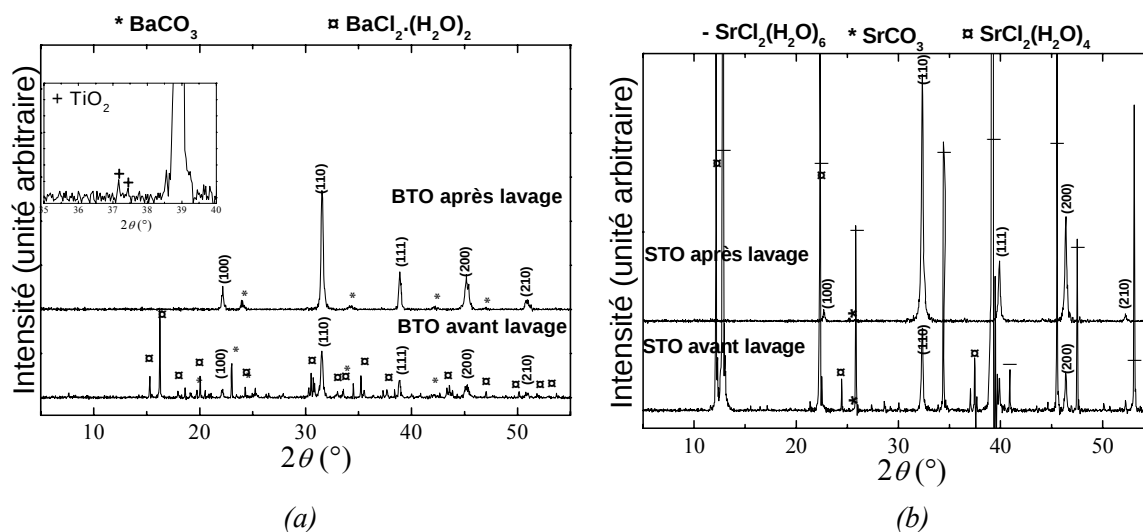
Le système équilibré consiste à faire réagir les deux précurseurs en quantités stœchiométriques suivant l'équation 2.1 :



En effet, une mole de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  réagira avec 2,7 mol de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Le lavage en milieu aqueux permet d'éliminer les composés chlorés (chlorure de baryum ou de strontium) et d'isoler le matériau ferroélectrique pur.

### 2.2.2 Caractérisations des poudres

*Diffraction des Rayons X*

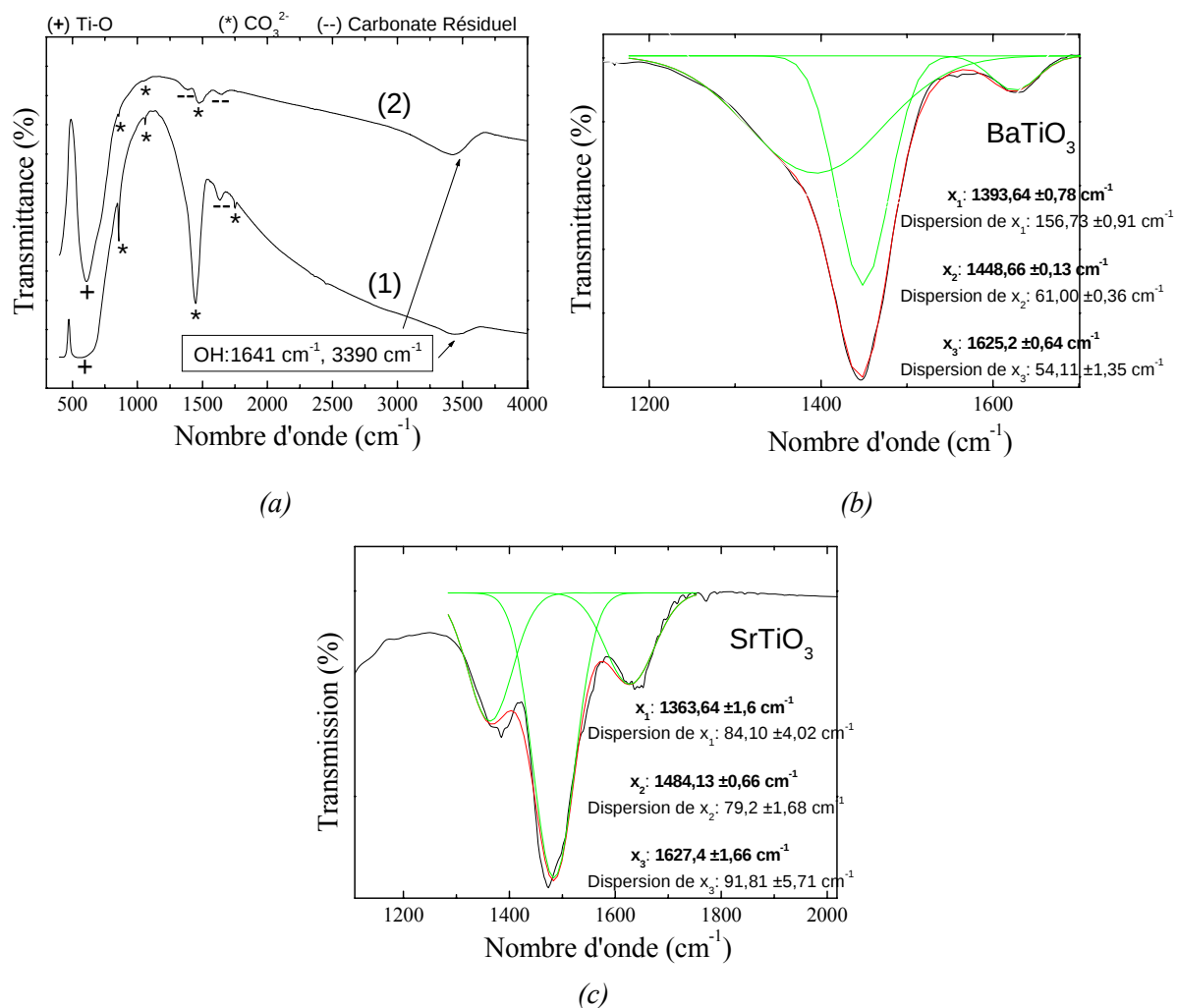


**Figure 2.1 :** Diffractogrammes RX des poudres (a) de  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) et (b)  $\text{SrTiO}_3$  (STO),

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure 2.1a et 2.1b) révèlent la formation de plusieurs phases cristallisées après traitement thermique à 175°C. Outre la présence d'espèces chlorées attendues, on note la formation d'espèces carbonatées ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), résultant de la réaction du  $\text{CO}_2$  atmosphérique avec les hydroxydes alcalino-terreux, ainsi que de  $\text{TiO}_2$  (anatase) à l'état de trace sur le diagramme de BTO. Après lavage en milieu aqueux, les carbonates de baryum et strontium persistent respectivement dans la poudre de BTO et STO, ils s'avèrent être plus importants dans BTO que dans STO. Les diagrammes DRX révèlent que la phase STO s'apparente à une structure cubique alors qu'une analyse complémentaire

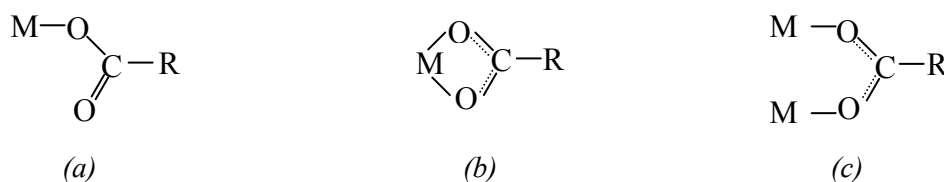
par affinement Rietveld est indispensable pour déterminer la symétrie cristalline du BTO. En effet, la proximité des paramètres de maille  $a$  et  $c$  des phases cubique et quadratique ne permet pas d'observer un dédoublement de certaines raies. L'affinement sera présenté dans le paragraphe 2.3.3. De plus, une comparaison respective des densités théorique et expérimentale ( $6,01$  et  $5,57 \pm 0,002$  pour BTO ;  $5,08$  et  $4,75 \pm 0,005$  pour STO) indique que ces dernières sont significativement inférieures aux densités théoriques. Cet écart peut résulter de la présence d'impuretés qui seront mises en évidence par analyses FTIR et ATG/SM.

Afin de s'assurer de la nature des carbonates et de vérifier la présence ou non d'autres impuretés, une analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur les deux poudres (figure 2.2a). La spectroscopie infrarouge s'avère particulièrement bien adaptée à la détection de groupements fonctionnels notamment les carbonates [6]. Le spectre de la figure 2.2 montre les vibrations des liaisons Ti-O vers  $600\text{ cm}^{-1}$  relatives au matériau et des pics à  $867\text{ cm}^{-1}$  (BTO et STO),  $1067\text{ cm}^{-1}$  (BTO et STO),  $1448,6\text{ cm}^{-1}$  (BTO),  $1484\text{ cm}^{-1}$  (STO),  $1756\text{ cm}^{-1}$  (BTO),  $1646\text{ cm}^{-1}$  (STO) attribuables à des groupements carbonates : vibrations élongationelles,  $\nu$ , de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Nous remarquons que ces derniers présentent un pourcentage de transmittance plus important sur le spectre de BTO que sur celui de STO. La déconvolution des spectres IR des échantillons obtenus après lavage révèle la présence de groupements carbonates résiduels.



**Figure 2.2 :** (a) Spectres Infra rouge de (1) BaTiO<sub>3</sub> (BTO) et (2) SrTiO<sub>3</sub> (STO), (b) déconvolution du pic à 1446 cm<sup>-1</sup> de BaTiO<sub>3</sub> et (c) déconvolution du pic à 1484 cm<sup>-1</sup> de SrTiO<sub>3</sub>,

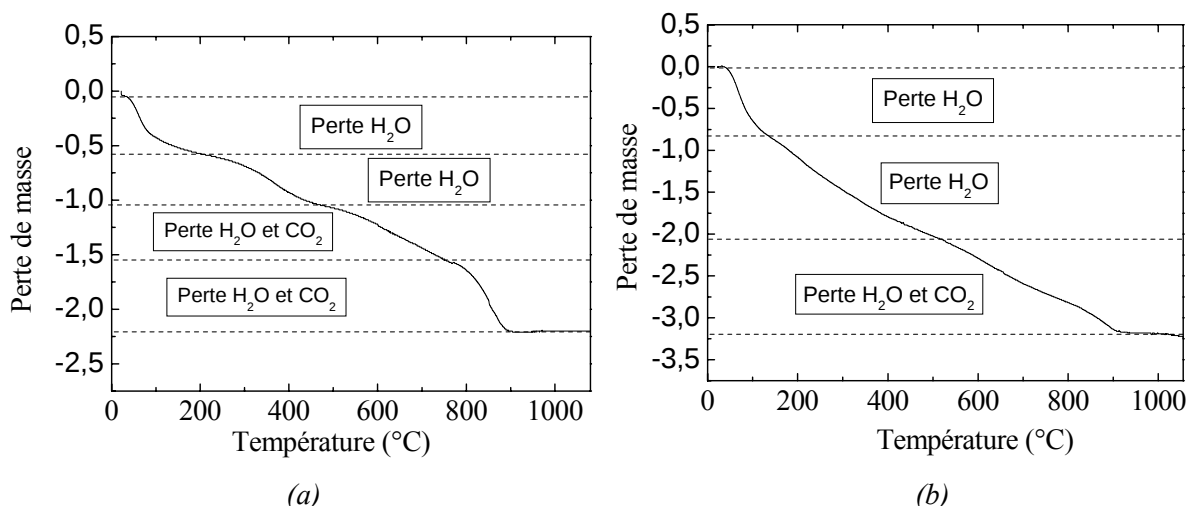
Elle se manifeste par des vibrations de leur groupement C-O vers 1393,64 cm<sup>-1</sup> (élongation symétrique) et 1625,2 cm<sup>-1</sup> (élongation antisymétrique) pour BTO (figure 2.2b) et vers 1363,64 cm<sup>-1</sup> (élongation symétrique) et 1627,4 cm<sup>-1</sup> (élongation antisymétrique) pour STO (figure 2.2c) qui peuvent être liées à un métal suivant une des trois formes présentées en figure 2.3 :



**Figure 2.3:** Représentation (a) des complexes monodentates, (b) des complexes (bidentates) chélatants et (c) des complexes chélatants bidentates pontants. [7]

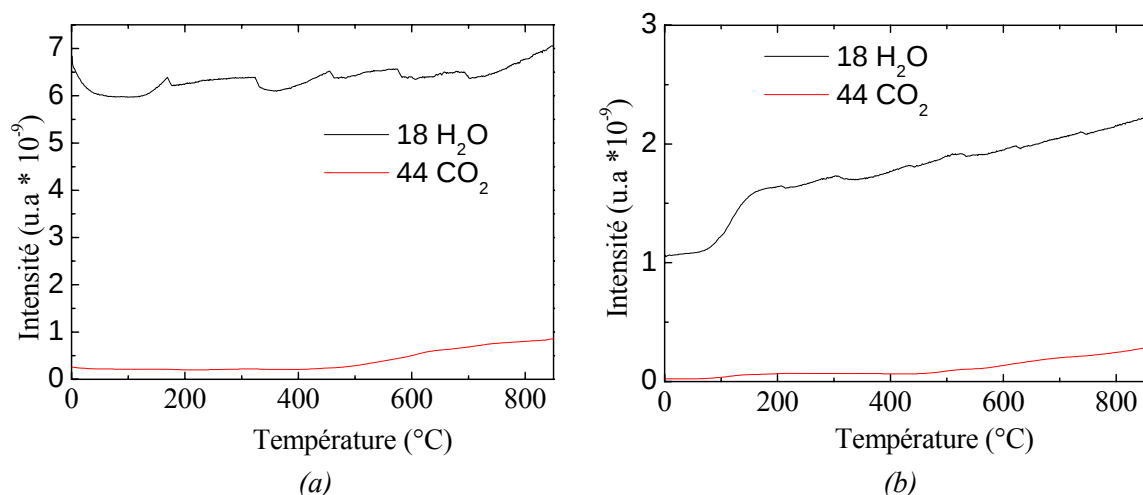
Quand la différence ( $\Delta$ ) des positions de leurs vibrations d'élongation antisymétrique ( $\nu_{as}$ ) et

symétrique ( $\nu_s$ ),  $\Delta = [\nu_{as}(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)]$  est supérieure ou égale à  $200\text{ cm}^{-1}$ , ces groupements carbonates résultent de la formation de complexes monodentates (figure 2.3a). Par contre si  $\Delta$  est inférieur ou égale à  $100\text{ cm}^{-1}$ , ces groupements sont engagés dans des complexes (bidentates) chélatants (figure 2.3b) alors que si  $\Delta$  est compris entre 100 et  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $100 \leq \Delta \leq 200\text{ cm}^{-1}$ ), ils forment des complexes pontants (figure 2.3c) [7]. Avec une différence  $\Delta = (1625,2 - 1393,64) = 231,56\text{ cm}^{-1}$ , pour le BTO et de,  $\Delta = (1627,4 - 1363,64) = 263,76\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de STO, nous pouvons conclure à la formation de groupements carbonates monodentates dans les deux poudres BTO et STO.



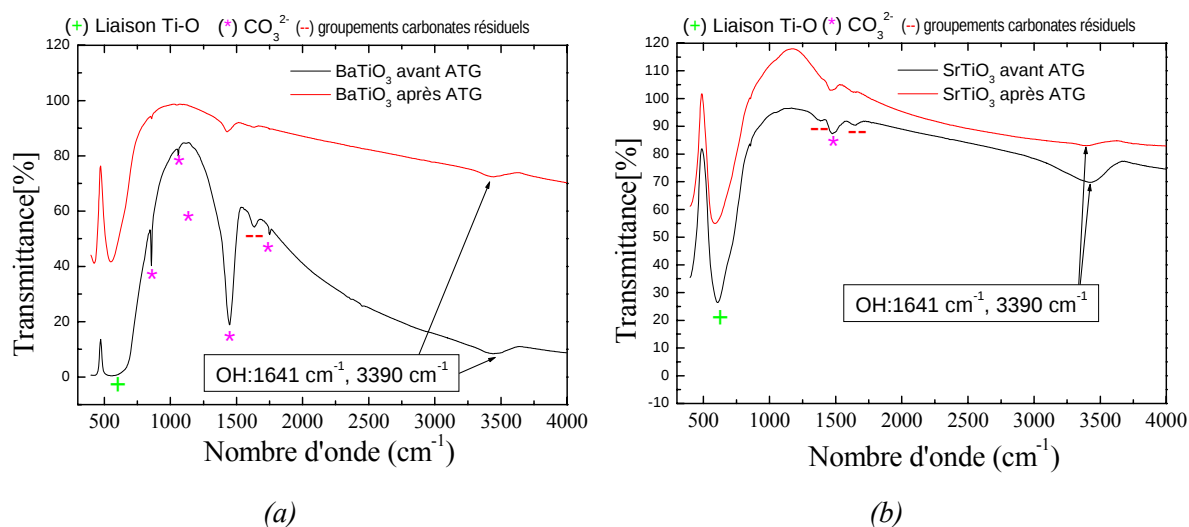
**Figure 2.4 :** Analyse thermogravimétrique (a) de BTO et (b) de STO

La formulation chimique de BTO et STO est déduite de l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse. En effet, les figures 2.4.a et b montrent une perte en eau (masse 18, figure 2.5a et b) au dessous de  $600^\circ\text{C}$ , tandis qu'au dessus de cette température les pertes de masses sont associées à des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  (masse 44, figure 2.5a et b). Après lavage, les formulations s'écrivent BTO  $0,15\text{H}_2\text{O}$   $0,05\text{CO}_2$ , STO  $0,24\text{H}_2\text{O}$   $0,037\text{CO}_2$ . Cette écriture montre que le nombre de moles de carbonates est faible et peut être estimé à 5% et 3,7% pour respectivement BTO et STO, mais ne permet pas de distinguer la nature des carbonates présents sous forme libre ( $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$ ) ou adsorbée (groupements carbonates résiduels monodentates).



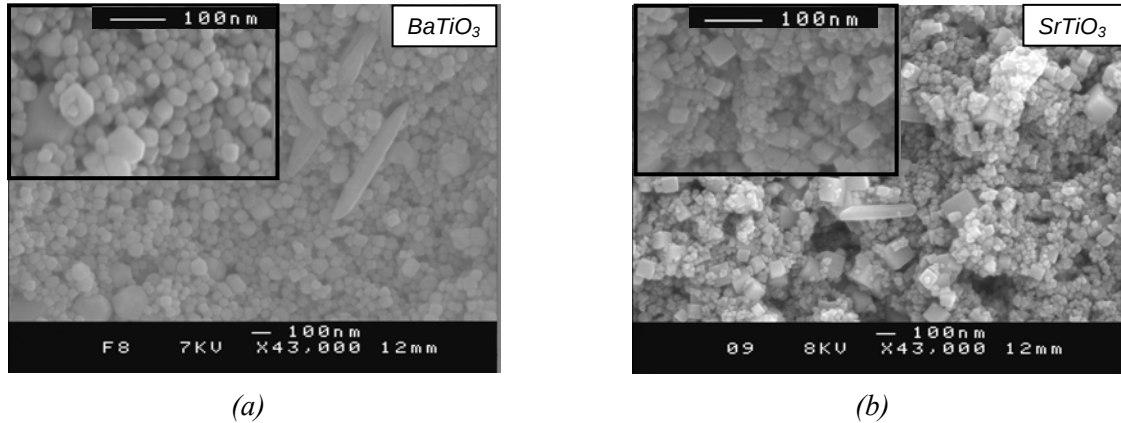
**Figure 2.5 :** Spectrométrie de masse (a) de BTO et (b) de STO.

Les figures 2.6a et 2.6b présentent les spectres IR avant et après ATG à 1200°C pour BTO et STO. Il est remarquable de constater que si les groupements monodentates disparaissent lors du traitement thermique, les carbonates libres, bien que minoritaires, restent encore détectables.



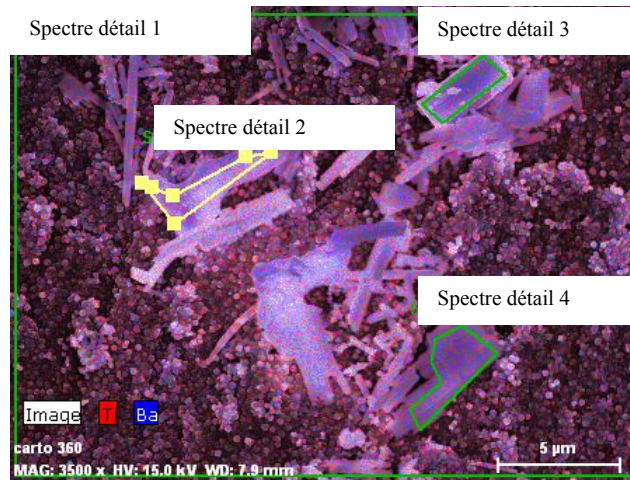
**Figure 2.6 :** Spectres infra rouge de (a) BaTiO<sub>3</sub> et (b) SrTiO<sub>3</sub> avant et après ATG.

Les images MEB de la figure 2.7 montrent que les poudres de BTO et STO sont constituées majoritairement de particules facettées voire cubiques de dimensions comprises entre 30 nm et 200 nm. Des bâtonnets sont également observables sur les deux images.



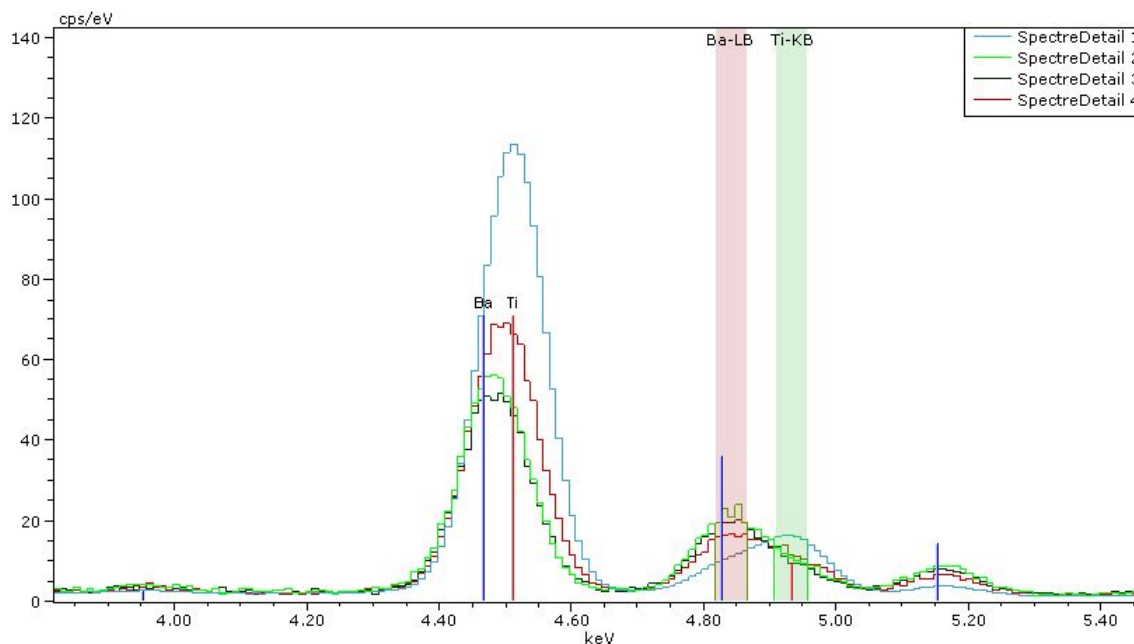
**Figure 2.7 :** Images MEB des poudres (a) de BTO et (b) de STO synthétisées par voie solvothermale à 175°C pendant 72h (après lavage).

Afin d'identifier la composition chimique des différentes structures observées, nous avons procédé à une microanalyse élémentaire EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Les différentes zones sélectionnées pour l'analyse de la poudre de BTO sont indiquées sur la figure 2.8. La cartographie chimique révèle clairement deux zones, l'une bleue associée à la présence majoritaire de Ba (cristallites en forme de bâtonnets) et l'autre mauve contenant les éléments Ba et Ti (cristallites à morphologie cubique et de dimensions nanométriques).



**Figure 2.8 :** Cartographie montrant la présence de titane en rouge et celle du baryum en bleu.

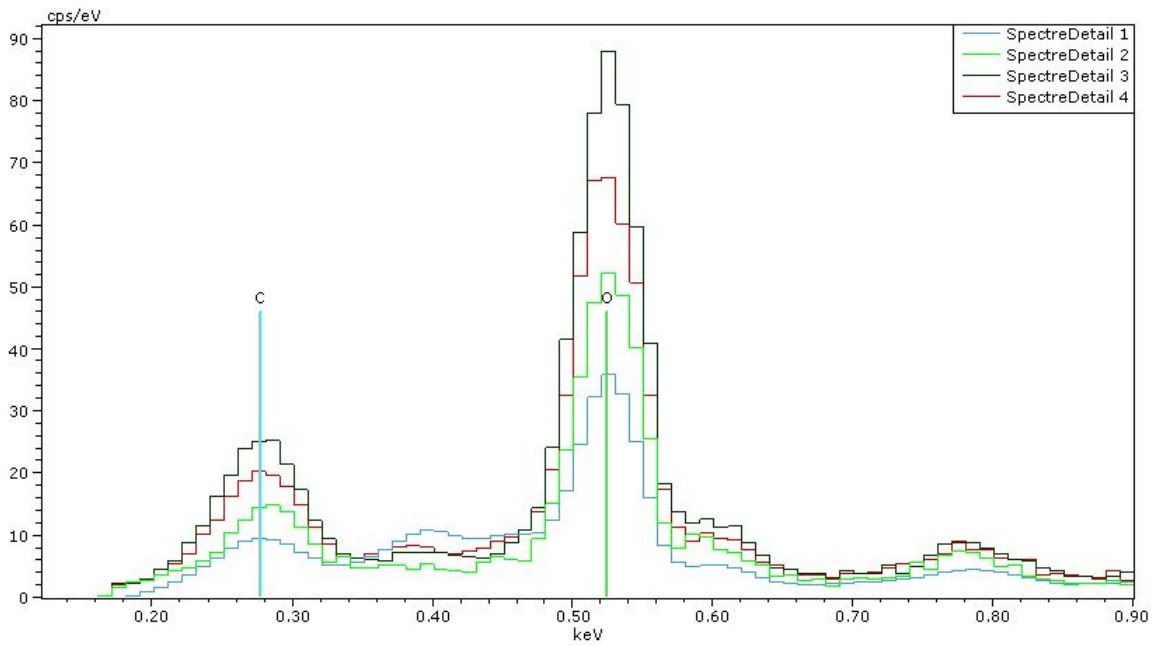
La microanalyse des zones 1 à 4 nous permet de présenter les spectres d'énergie de la figure 2.9.



**Figure 2.9 :** Spectre d'énergie, entre 4,2 et 5,2 keV, de BTO synthétisé par voie solvothermale :

Entre 4,4 et 4,6 keV, il est difficile de séparer le pic du baryum de celui du titane. En augmentant la tension d'accélération entre 4,7 et 5 keV, on remarque sur les spectres 2, 3 et 4 de la figure 2.9 un déplacement du pic vers la zone du baryum, suggérant ainsi que les cristallites en forme de bâtonnets sont plus riches en baryum.

De plus, nous avons étendu l'analyse des spectres dans la fenêtre d'énergie comprise entre 0,2 et 0,8 keV afin de vérifier la présence de carbonates dans les différentes zones. Les cristallites en bâtonnets, dont les spectres correspondants sont numérotés de 2 à 4, contiennent les pics du carbone à 0,24 keV et de l'oxygène à 0,51 keV (Fig. 2.10).



**Figure 2.10 :** Spectres d'énergie de BTO, entre 0,2 et 0,8 keV, où nous pouvons déceler respectivement la présence du carbone et de l'oxygène:

En conclusion, les cristallites en forme d'aiguilles sont principalement constituées de  $\text{BaCO}_3$ .

## 2.3 Caractérisation des nanoparticules de BTO

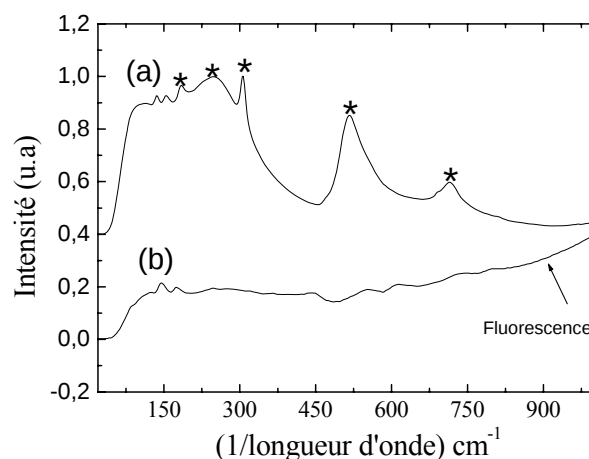
Cette partie de notre étude concerne des caractérisations structurales de  $\text{BaTiO}_3$  afin de préciser la symétrie des nanoparticules synthétisés. En effet, le diagramme de rayons X de BTO, présenté dans le premier paragraphe, ne nous permet pas de déduire s'il s'agit d'une symétrie cubique ou quadratique. Seule la phase quadratique possède des propriétés ferroélectriques qui se manifestent par une permittivité très élevée et un cycle d'hystérésis de polarisation. La phase cubique est paraélectrique ayant une permittivité faible. L'objectif est alors d'identifier les différentes phases, d'estimer leurs fractions relatives ainsi que le pourcentage de carbonates présents dans les poudres. Ainsi, nous avons procédé à des analyses par spectroscopie Raman (FTRaman), microscopie électronique à transmission (MET) et affinement Rietveld des diagrammes de DRX.

### 2.3.1 Spectroscopie Raman

La transition cubique-quadratique de  $\text{BaTiO}_3$ , observée à la température de Curie de ce matériau ( $120^\circ\text{C}$ ), entraîne un changement de symétrie cristalline de la symétrie  $O_h$  (maille

cubique) à la symétrie  $C_{4V}$  (maille quadratique). La symétrie  $O_h$  ne possède que deux modes vibrationnels non actifs en Raman, qui sont  $F_{1u}$  et  $F_{2u}$  ayant respectivement le caractère 4 et 1 ( $4 F_{1u} + 1 F_{2u}$ ), d'où le spectre obtenu est un spectre de deuxième ordre. Lors de la transition, chaque mode vibrationnel  $F_{1u}$  éclate en deux modes de symétrie ( $A_1 + E$ ) et chaque mode vibrationnel  $F_{2u}$  s'éclate en deux autres modes de symétrie ( $B_1 + E$ ) [8] dont certains sont optiques et d'autres sont acoustiques. Tous les phonons optiques de symétrie  $C_{4V}$  sont actifs et donnent un spectre Raman de premier ordre. Les modes de symétrie  $C_{4V}$  subissent de nombreux éclatements qui conduisent finalement aux 8 modes actifs en Raman [9, 10, 11, 12, 13]. La spectroscopie Raman permet donc de distinguer qualitativement les structures quadratique et cubique de  $\text{BaTiO}_3$ .

La figure 2.11 montre le spectre Raman des poudres de BTO et STO synthétisées par voie solvothermale. Cinq pics Stokes sont visibles au niveau du spectre de BTO, à  $183 \text{ cm}^{-1}$ ,  $247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $305 \text{ cm}^{-1}$ ,  $514 \text{ cm}^{-1}$  et à  $715 \text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués respectivement aux modes  $A_1(LO)$ ,  $A_1(TO)$ ,  $B_1 + E(TO+LO)$ ,  $E(TO) + A_1(TO)$  et au mode  $A_1(LO) + E(LO)$ . Il s'agit ainsi d'un spectre du premier ordre. Le spectre Raman de  $\text{SrTiO}_3$  ne présente aucun pic Stokes, il s'agit d'un spectre de deuxième ordre et d'une symétrie cristalline cubique (à température ambiante).



**Figure 2.11 :** Spectres Raman des poudres (a) BTO et (b) STO synthétisées par voie solvothermale à  $175^\circ\text{C}$ , 72h. Les raies à  $183 \text{ cm}^{-1}$ ,  $247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $305 \text{ cm}^{-1}$ ,  $514 \text{ cm}^{-1}$ ,  $715 \text{ cm}^{-1}$  (astérisques) sur le spectre de BTO représentent la symétrie  $C_{4V}$  du BTO quadratique.

En effet, dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , la distorsion de la maille lors du changement de phase (passage de la phase cubique à la phase quadratique) provoque le déplacement de l'atome central (titane) vers le haut ou vers le bas. Ainsi tous les modes deviennent actifs en particulier les modes  $B_1$  et  $E$  situés vers  $305 \text{ cm}^{-1}$  [8]. Il est à noter que, généralement, l'intensité des pics dépend de l'axe de polarisation choisi. Toutefois, dans le cas de nanomatériaux pulvérulents et polycristallins tels que nos poudres de BTO et de STO, les expériences à différents axes de polarisation ne sont pas réalisables. Enfin, si la spectroscopie Raman nous permet de conclure que la poudre de BTO contient la phase quadratique, elle

n'exclut pas l'existence de la phase cubique ; son spectre du second ordre (comme c'est le cas pour le STO) serait difficile à dissocier du spectre du premier ordre.

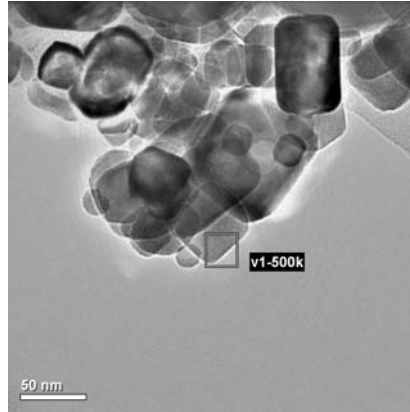
### **2.3.2 MET (Microscopie Electronique à Transmission)**

La Microscopie Electronique à Transmission permet à priori de différencier les phases cubique et quadratique, de préciser la taille des cristaux, les axes de croissance et l'existence éventuelle de domaines. En effet, la symétrie macroscopiquement cubique peut résulter de l'existence au sein d'une même cristallite de domaines cristallins quadratiques, orientés à 90° [14]. Cela se traduit par la formation de parois de domaines observables sur les images de haute résolution. Les distances inter-réticulaires théoriques du BTO quadratique, ayant comme paramètres de maille  $a = b = 4,0065$  et  $c = 4,017$ , et du BTO cubique, ayant comme paramètres de mailles  $a = b = c = 4,0177$ , (PCPDFWIN, ICSD quadratique : 89-1428 et ICSD cubique : 89-2475) sont présentées dans le tableau 2.1. Pour la plupart des indices de Miller, les distances inter-réticulaires des deux symétries (cubique et quadratique) sont identiques. Seules les raies (100), (110), (211), (220), (310) et (311) permettent de différencier les deux symétries.

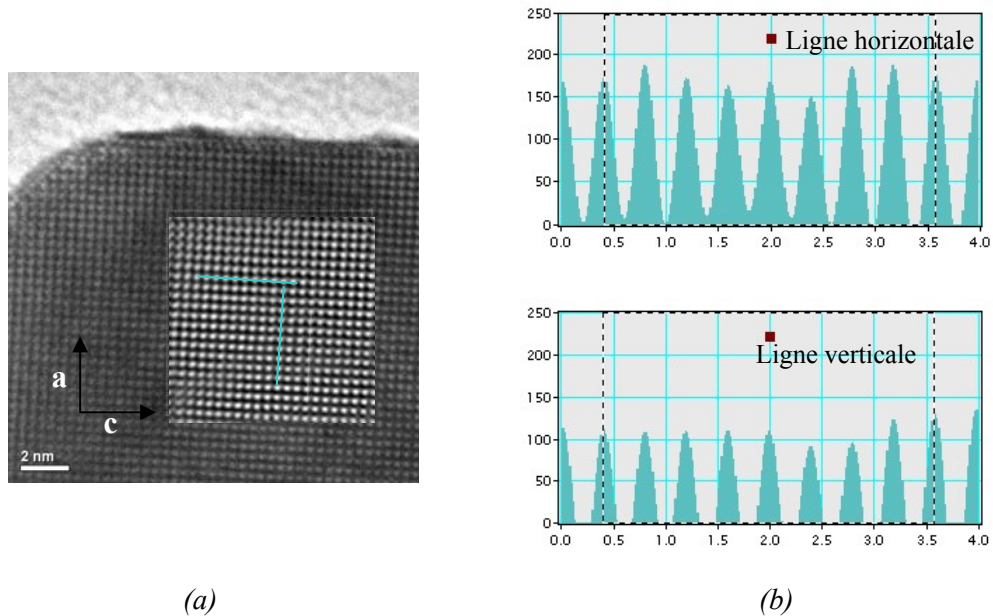
**Tableau 2.1 :** Distances inter-réticulaires des structures cubique ( $Pm-3m$  : 89-2475) et quadratique ( $P4mm$  89-1428) de  $BaTiO_3$  et indices de Miller ( $h, k, l$ ) correspondants (Les raies permettant de différencier la phase quadratique et la phase cubique sont indiquées en rouges).

| $(hkl)$ | $d_{th}$ BTO cubique<br>(Å°) | $d_{th}$ BTO quadratique<br>(Å°) | Intensité<br>relative                |
|---------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 001     | -                            | 4,00                             | 24,72                                |
| 100     | 4,01                         | 4,00                             | 20,62 (cubique), 24,72 (quadratique) |
| 101     | -                            | 2,83                             | 100                                  |
| 110     | 2,84                         | 2,83                             | 100                                  |
| 111     | 2,31                         | 2,31                             | 23,02 (cubique), 25,42 (quadratique) |
| 002     | -                            | 2,00                             | 10,9                                 |
| 200     | 2,00                         | 2,00                             | 30,33 (cubique), 24,22 (quadratique) |
| 102     | -                            | 1,79                             | 3,20                                 |
| 201     | -                            | 1,79                             | 5,40                                 |
| 210     | 1,79                         | 1,79                             | 7,91 (cubique), 5,4 (quadratique)    |
| 112     | -                            | 1,63                             | 16,82                                |
| 211     | 1,64                         | 1,63                             | 29,93 (cubique), 16,82 (quadratique) |
| 202     | -                            | 1,41                             | 6                                    |
| 220     | 1,42                         | 1,41                             | 14,11 (cubique), 4,00 (quadratique)  |
| 212     | -                            | 1,33                             | 1,40                                 |
| 300     | -                            | 1,33                             | 3,40 (cubique), 1,40 (quadratique)   |
| 103     | -                            | 1,26                             | 1,80(quadratique)                    |
| 301     | -                            | 1,26                             | 3,80                                 |
| 310     | 1,27                         | 1,26                             | 10,11 (cubique), 3,80 (quadratique)  |
| 113     | -                            | 1,21                             | 0,9                                  |
| 311     | 1,21                         | 1,20                             | 4,70 (cubique), 1,70 (quadratique)   |
| 222     | 1,15                         | 1,15                             | 3,70 (cubique), 1,40 (quadratique)   |
| 203     | 1,11                         | 1,11                             | 0,20 (quadratique), 1,30 (cubique)   |

L'analyse de grains monocristallins permet de conclure quant à la symétrie et à la taille des cristallites, cette dernière étant une donnée importante puisqu'elle influe directement sur la symétrie cristalline (Chapitre1, paragraphe 1.5). L'analyse de l'image de la figure 2.12 révèle que les cristallites sont rectangulaires ou carrés et que leur taille est comprise entre 20 nm et 77 nm.



**Figure 2.12 :** Image MET de BTO synthétisé par voie solvothermale à partir de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  à  $175^\circ\text{C}$  : agglomérat de cristaux rectangulaires.



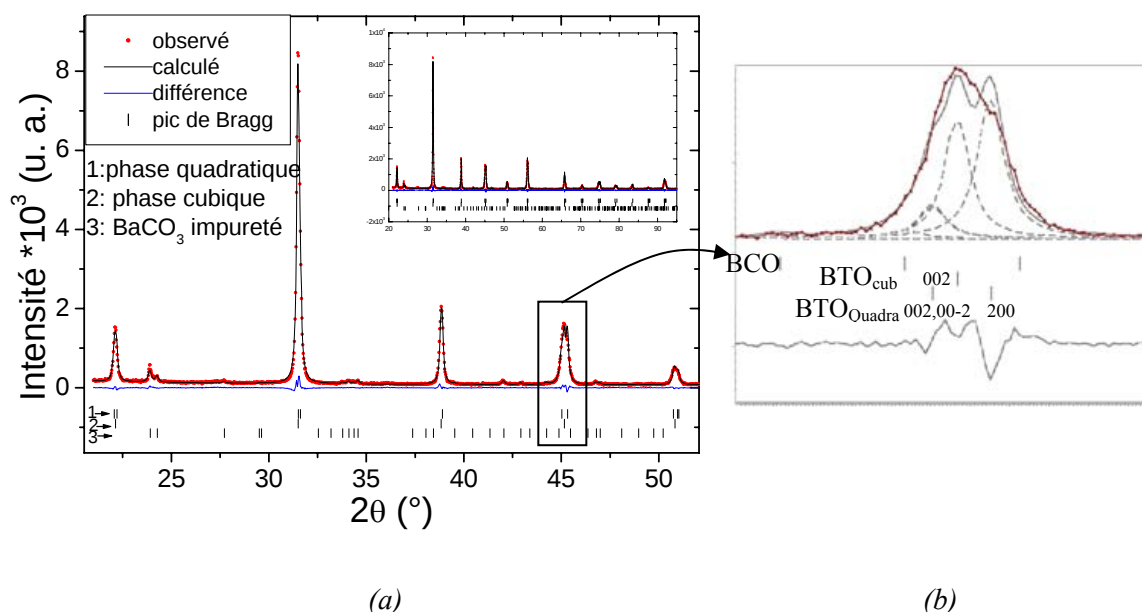
**Figure 2.13 :** a) Image MET de haute résolution d'axe de zone (010) montrant les plans réticulaires [100] et [001] d'un cristal de BTO avec une image filtrée comme insert dans la photo, b) Histogrammes montrant les distances inter-réticulaires suivant les lignes horizontale et verticale indiquées sur la figure filtrée.

Afin d'améliorer le contraste de l'image expérimentale (figure 2.13), nous avons procédé à un filtrage. L'image filtrée résulte d'une transformée de Fourier de l'image expérimentale, d'une sélection des pics de diffraction puis de l'application d'une transformée de Fourier inverse. L'analyse de l'image MET filtrée suivant les lignes orthogonales révèle l'existence de deux périodicités à  $3,98 \text{ \AA}$  et  $3,96 \text{ \AA}$  selon les deux directions, ce qui ne permet pas de trancher quand à la symétrie du cristal. L'analyse d'autres cristallites montre des distances interréticulaires identiques pouvant appartenir soit à la maille cubique, soit à la maille quadratique. En conclusion, l'examen des images de haute résolution montre que les

nanocristaux sont monodomaines et peuvent appartenir soit à la phase cubique soit à la phase quadratique.

### 2.3.3 Diffraction de Rayons X (Affinement Rietveld)

Le diffractogramme présenté au paragraphe 2.2.2 (figure 2.1a) ne permet pas de déterminer la symétrie cristalline de BTO en raison d'un temps d'acquisition trop court (30 mn). Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit et de pouvoir effectuer un affinement Rietveld, nous avons procédé à un enregistrement plus long (15 heures) sur un diffractomètre D8 (l'enregistrement se fait avec la géométrie de Bragg-Brentano à la longueur d'onde du cuivre  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,540598$  (monochromateur en germanium) Å. La zone d'analyse s'étend de  $2\theta = 21^\circ$  à  $2\theta = 95^\circ$  avec un pas de  $0,025^\circ$  et un temps par pas égal à 12 s). Le résultat de l'affinement est représenté sur la figure 2.14. Le diagramme révèle l'existence de trois phases : les phases quadratique et cubique de BTO et la phase  $\text{BaCO}_3$  (impureté).



**Figure 2.14 :** a) Affinement Rietveld du diagramme DRX de la poudre de  $\text{BaTiO}_3$ , synthétisé par voie solvothermale avec  $\text{TiOCl}_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  à  $175^\circ\text{C}$  pendant 72h. Vue générale : agrandissement de la zone  $2\theta = 20^\circ$  à  $52^\circ$  ; insert : diffractogramme complet, b) Analyse du profil des raies  $[200]$  et  $[002]$  de BTO extraite de Jana<sup>5</sup> et de  $\text{BaCO}_3$  (BCO).

Le calcul d'un diffractogramme théorique repose sur les paramètres cristallographiques et morphologiques de l'échantillon et tient également compte de la résolution instrumentale du diffractomètre. Ainsi, la méthode de Rietveld est basée sur un algorithme permettant d'intégrer l'ensemble du diagramme et non chaque intensité des réflexions individuellement. Deux grandes familles de variables sont considérées : la première

<sup>5</sup> Cet affinement a été réalisé par Dr. Philippe Deniard, IMN

est liée à l'instrumentation (rayons X, optique) alors que la deuxième est liée aux paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, paramètres de déplacement atomique) et microstructuraux (taille de cristallites et microdéformations) de l'échantillon. L'intensité  $I_{cx}$  du pic au point x (à une position  $2\theta$  donnée) est représentée par la relation (2.2) [15]

$$I_{cx} = y_{bx} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k_1}^{k_n} j_{\Phi,k} \cdot Lp_{\Phi,k} \cdot O_{\Phi,k} \cdot M \cdot |F_{\Phi,k}|^2 \cdot \Omega_{x,\Phi,k}$$

où  $y_{bx}$  : L'intensité du bruit de fond au point x (position  $2\theta_x$ )

$S_{\Phi}$  : Le facteur d'échelle de la phase  $\Phi$

$j_{\Phi,k}$  : La multiplicité de la réflexion k

$Lp_{\Phi,k}$  : Le facteur de Lorentz-polarisation

$O_{\Phi,k}$  : Effet de l'orientation préférentielle sur la réflexion k

$M$  : Fonction de correction de l'absorption et/ou de la microabsorption

$F_{\Phi,k}$  : Facteur de structure

$\Omega_{x,\Phi,k}$  : Fonction de profil de raie

(2.2)

Lors de l'affinement, la relation précédente est minimisée par la méthode des moindres carrés (relation 2.3) :

$$R = \sum_x \omega_x (y_{x,obs} - y_{x,calc})^2$$

(2.3)

où  $y_{x,obs}$  et  $y_{x,calc}$  représentent respectivement l'intensité observée et calculée au point x. Le terme  $\omega_x$  correspond à la pondération assignée à chaque intensité et est pris égal à  $1/y_{x,obs}$  dans le cas d'un affinement par moindres carrés [15].

Les résultats de l'affinement, paramètres de maille, positions atomiques (les paramètres de déplacement atomiques n'ont pas été affinés compte tenu d'un risque de divergence du calcul lié à la très grande proximité des paramètres de maille des deux phases de BTO), sont regroupés dans les tableaux 2.2 et 2.3 respectivement pour une symétrie cubique et quadratique de BTO. Les facteurs de profil Rp, Rwp obtenus sont respectivement 10,11 % et 12,93 % témoignant de la qualité de l'affinement comme l'atteste aussi le diagramme différence de la figure 2.14a. Les  $R_{Bragg}$  sont respectivement de 2,92% et 2,43% pour les variétés quadratique et cubique.

**Tableau 2.2 :** Affinement par la méthode de Rietveld obtenu pour la symétrie cubique de BTO.

| Phase   | Groupe d'espace |      | Paramètres de maille (Å)          |      |      | Volume (Å <sup>3</sup> )<br>64,633(4) |
|---------|-----------------|------|-----------------------------------|------|------|---------------------------------------|
| Cubique | <i>Pm-3m</i>    |      | a = b= c<br>4,01315(13)           |      |      |                                       |
|         |                 |      | $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ |      |      |                                       |
| Atome   | Site            | Taux | x                                 | y    | z    | U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )    |
| Ba      | 1a              | 1    | 0,00                              | 0,00 | 0,00 | 0,01                                  |

|    |    |   |      |      |      |      |
|----|----|---|------|------|------|------|
| Ti | 1b | 1 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,01 |
| O  | 3c | 1 | 0,50 | 0,00 | 0,50 | 0,01 |

**Tableau 2.3 :** Affinement Rietveld obtenu pour la symétrie quadratique de BTO.

| Phase       | Groupe d'espace |      | Paramètres de maille (Å)          |                |           | Volume (Å³)<br>64,355(4) |
|-------------|-----------------|------|-----------------------------------|----------------|-----------|--------------------------|
| Quadratique | <i>P4mm</i>     |      | a = b<br>3,99893(15)              | c<br>4,0243(2) |           |                          |
|             |                 |      | $\alpha = \beta = \gamma = 90,00$ |                |           |                          |
| Atome       | Site            | Taux | x                                 | y              | z         | U <sub>iso</sub> (Å²)    |
| Ba          | 1a              | 1    | 0,00                              | 0,00           | 0,00      | 0,01                     |
| Ti          | 1b              | 1    | 0,50                              | 0,50           | 0,515(7)  | 0,01                     |
| O1          | 1a              | 1    | 0,50                              | 0,50           | 0,954(12) | 0,01                     |
| O2          | 2c              | 1    | 0,50                              | 0,00           | 0,450(8)  | 0,01                     |

L'affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X, (figure 2.14.a), a été réalisé à l'aide du programme JANA2006. Le fond continu est simulé avec un polynôme de Legendre de degré 4 et les contributions de l'échantillon aux largeurs de pics sont obtenues en modélisant la contribution expérimentale à l'aide des paramètres fondamentaux. Ainsi, la contribution du diffractomètre est prise en considération par une description physique directe tenant compte du rayon du diffractomètre, des fentes anti divergence et fentes de réception pour la contribution radiale et des fentes de Soller, dimensions de l'échantillon et des fentes dans la direction axiale pour correctement modéliser l'asymétrie des pics de Bragg. La contribution de la dispersion en énergie du tube de rayons X est aussi prise en compte [16, 17, 18]. La caractérisation cristallographique porte donc sur l'affinement des paramètres de mailles et de la position des atomes. Les largeurs de raies, une fois déconvoluées directement par le programme de la contribution expérimentale, donnent directement la longueur de cohérence des nanoparticules de BTO (taille moyenne des cristallites).

Pour BTO, cette taille moyenne des cristallites est de 73 (3) nm et 67 (1) nm respectivement pour les phases cubique et quadratique. Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature (citée chapitre 1 paragraphe 1.5), il ne semble pas y avoir de taille critique privilégiée correspondant à la stabilisation préférentielle des phases quadratique ou cubique. L'affinement des structures permet de remonter au pourcentage des deux phases de BTO, au travers des facteurs d'échelle de l'expression (2.2): 34,7 (16)% et 65,3 (16)% cubique et quadratique respectivement (détail du calcul en annexe 1). Les chiffres entre parenthèses

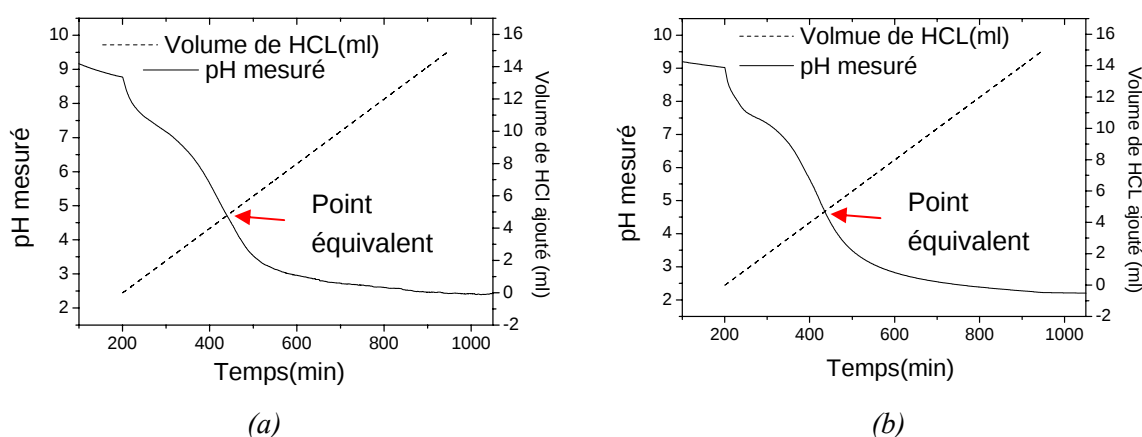
indiquent l'écart-type de chaque valeur donnée par l'affinement. La poudre est ainsi plus riche en phase quadratique.

## 2.4 Élimination des carbonates

La présence de carbonates de baryum ou de strontium, bien qu'en faible quantité, étant préjudiciable à la qualité des dépôts et aux propriétés du matériau, il importe de les éliminer. Comme nous l'avons déjà observé lors des ATG (cf. figure 2.4 et 2.5) et analyse FTIR (cf. figure 2.6), leur élimination par traitement thermique est possible mais cette solution n'est économiquement pas avantageuse. Nous avons donc opté pour un traitement de la poudre par voie acide dilué afin de neutraliser les carbonates sans modification de la microstructure et de la morphologie des cristallites [6].

### 2.4.1 Traitement acide

Les carbonates libres et adsorbés, identifiés par DRX, MEB et EDX, constituent les principales sources d'impureté retrouvées dans la poudre de BTO ou STO. Afin de préciser la quantité d'acide nécessaire pour leur élimination, nous avons procédé à un titrage acido-basique d'une suspension  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de BTO ou STO en solution aqueuse. La figure 2.15 indique la valeur du pH de la solution initiale ainsi que son évolution en fonction du temps avant et après ajout d'une solution  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl. La suspension initialement basique s'acidifie lentement au contact de l'air, probablement en raison de la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Lors de l'ajout d'HCl, le pH diminue. Le point d'équivalence correspond à la neutralisation des carbonates présents dans la solution.



**Figure 2.15 :** Évolutions du pH et du volume d'HCl ajouté en fonction du temps lors du dosage d'une solution de (a) BTO  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et (b) STO  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avec une solution de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl (Débit  $0,02 \text{ mL/min}$ )

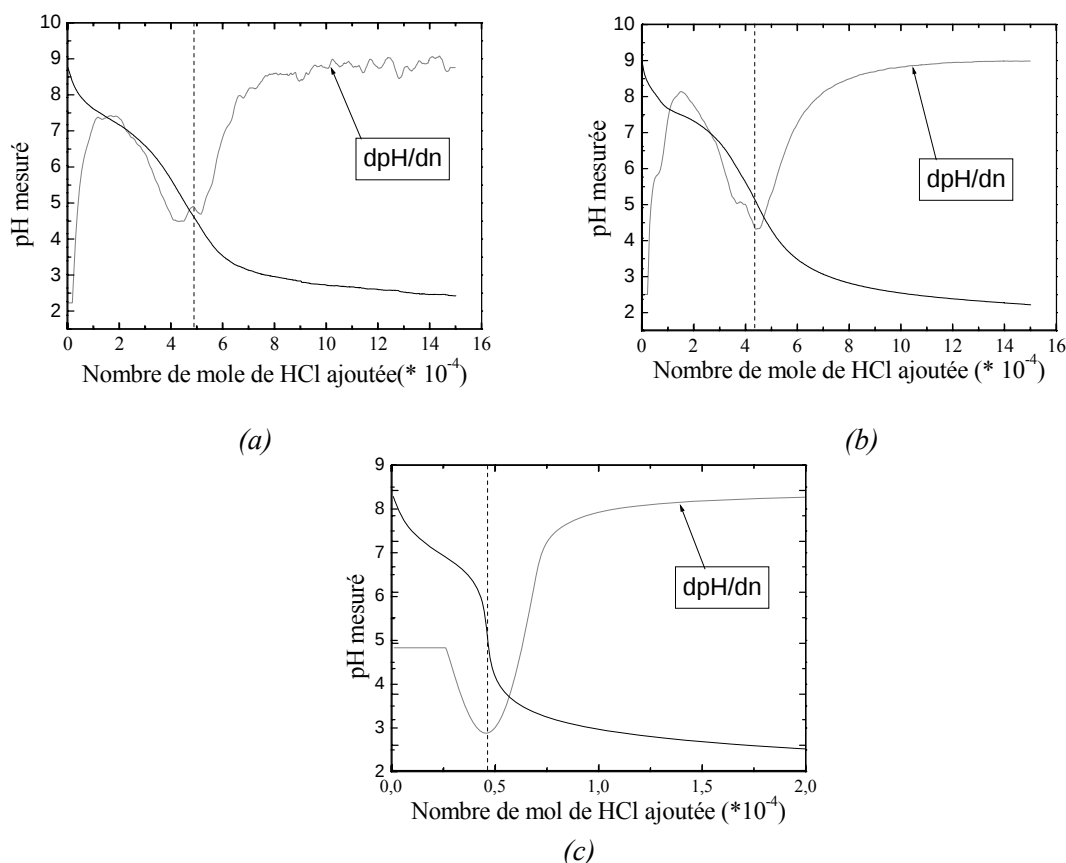
Connaissant le volume d'HCl versé (figure 2.15) ainsi que la concentration de la

solution d'HCl, nous pouvons extraire le nombre de moles d'HCl. Ainsi est représentée sur les figures 2.16a et b, l'évolution du pH en fonction de ce nombre de moles. L'eau fraîchement distillée pouvant dissoudre le CO<sub>2</sub> atmosphérique, sous forme d'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ou hydrogénocarbonique (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nous avons quantifié sa présence par dosage acido-basique (figure 2.16c). L'eau distillée contient 4,53·10<sup>-5</sup> moles d'acide hydrogénocarbonique (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Au point équivalent le nombre de moles permettant de neutraliser les espèces hydrogénocarboniques et carbonates dans les solutions de BTO et STO vaut respectivement 48,6·10<sup>-5</sup> moles et 43,6·10<sup>-5</sup> moles. Ainsi le nombre de moles de carbonates dans BTO est 22,03·10<sup>-5</sup> [(48,6·10<sup>-5</sup> - 4,53·10<sup>-5</sup>)/2] moles et celui dans STO est 19,53·10<sup>-5</sup> [(43,6·10<sup>-5</sup> - 4,53·10<sup>-5</sup>)/2] moles. Le pourcentage molaire de BaCO<sub>3</sub> et de SrCO<sub>3</sub>,

s'exprime respectivement 7,3  $\left[ \left( \frac{MM_{BTO} \times 22,03 \cdot 10^{-5}}{m_{BTO, dosée} = 0,7} \right) \times 100 \right]$  et 6,4

$\left[ \left( \frac{MM_{STO} \times 19,53 \cdot 10^{-5}}{m_{STO, dosée} = 0,56} \right) \times 100 \right]$ . Nous pouvons ainsi formuler nos poudres comme suit :

BaTiO<sub>3</sub>, 0.07BaCO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>, 0.06 SrCO<sub>3</sub>

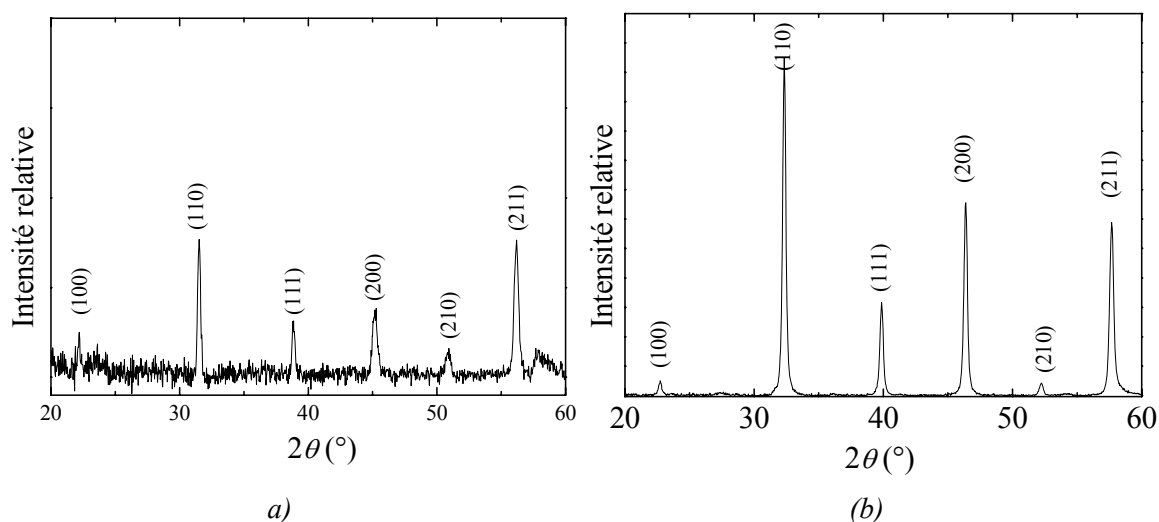


**Figure 2.16 :** Evolution du pH en fonction du nombre de moles de HCl lors du dosage d'une suspension (a) de BTO 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, (b) de STO 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, et (c) d'eau distillée utilisée pour faire les suspensions par une solution 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (Débit 0,02mL/min)

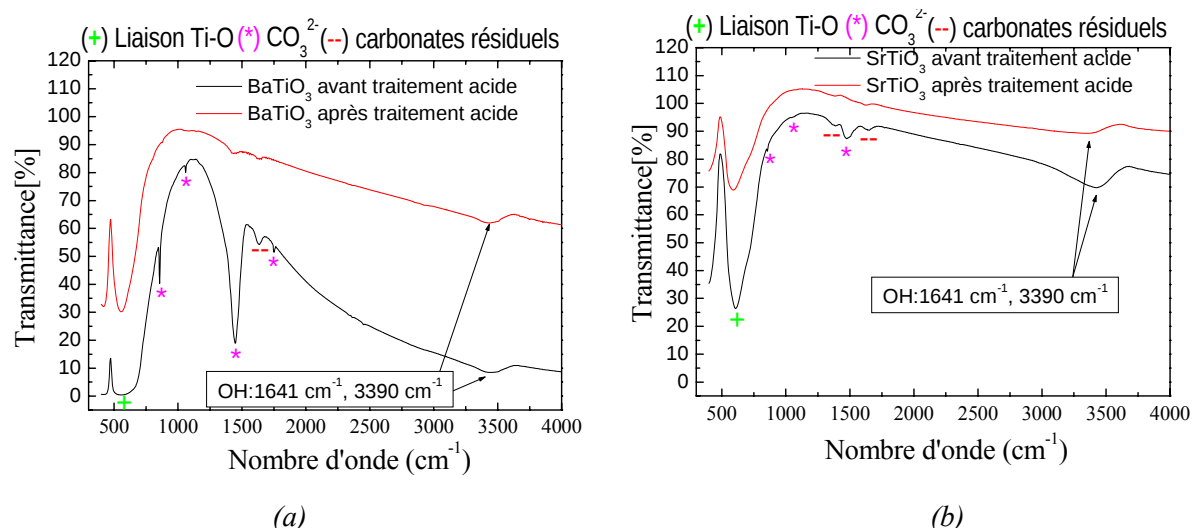
En comparant ces pourcentages à ceux obtenues avec le traitement ATG (paragraphe 2.2.2, figure 2.4), nous remarquons qu'un traitement thermique jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$  n'élimine pas la totalité des carbonates et donc prouve leur stabilité en température.

#### 2.4.2 Caractérisation et formulation de la poudre après traitement acide

L'efficacité d'élimination des carbonates par le traitement acide a été étudiée par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Les diagrammes DRX des figures 2.17 a et b montrent que les matériaux cristallisés BTO et STO subsistent après traitement acide tandis que les carbonates ne sont plus visibles sur ces diagrammes. La comparaison des spectres infrarouge de BTO et STO avant et après traitement acide (respectivement figures 2.18 a et b) montrent une diminution remarquable de l'intensité des pics attribuables aux carbonates. En effet, les pics résiduels peuvent être attribués aux espèces monodentates présentes à la surface de l'oxyde.

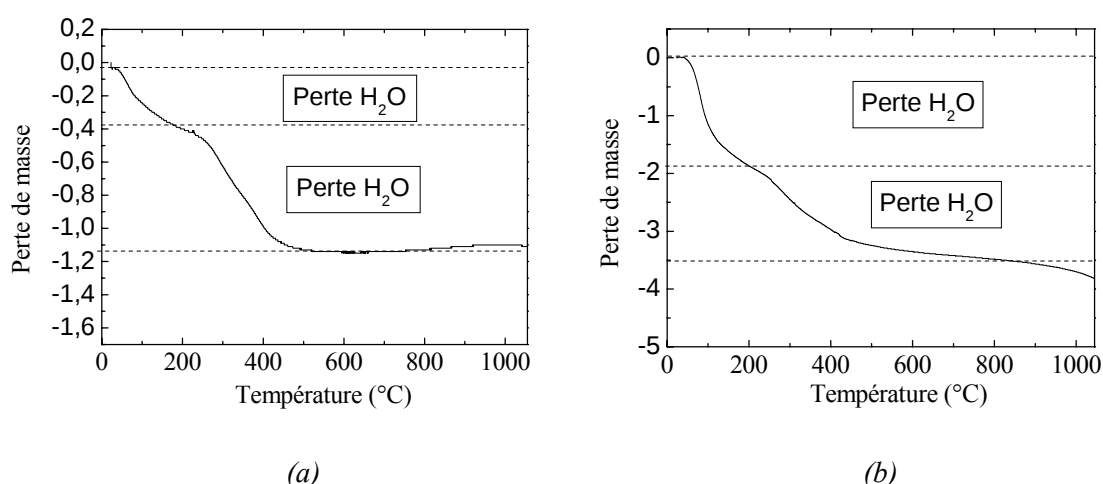


**Figure 2.17 :** Diagrammes de Rayons X de a) BTO et b) STO après traitement acide.

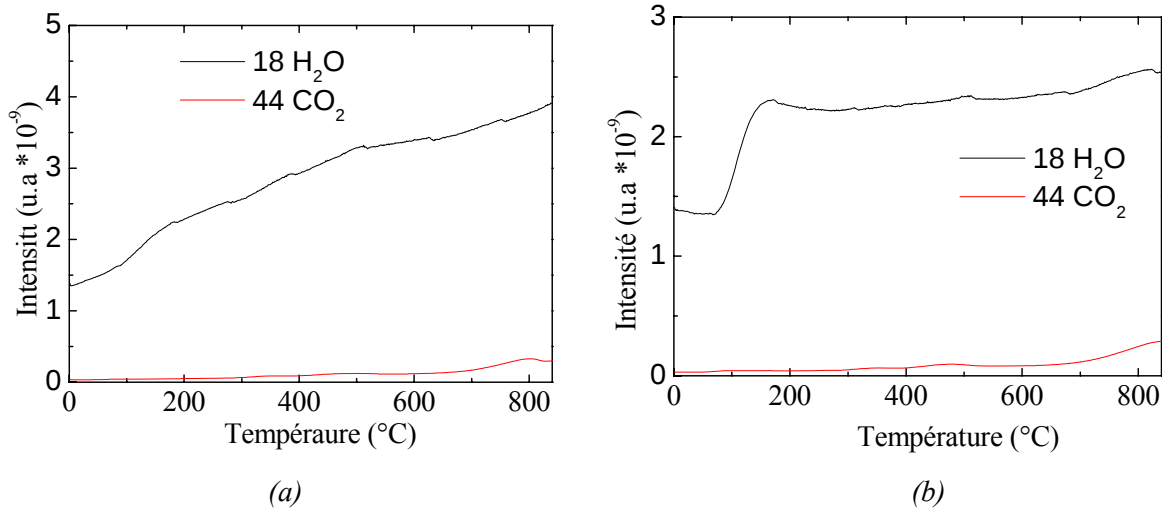


**Figure 2.18 :** Spectres infra rouge (a) BTO et (b) STO avant et après traitement acide.

Deux pertes principales de masses ont été détectées par analyse thermogravimétrique (ATG, figure 2.19) et par spectrométrie de masse (SM, figure 2.20), attribuables majoritairement à des pertes d'eau. La première perte ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ) correspond à de l'eau adsorbée, tandis que la seconde (autour de  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ), plus fortement liée, pourrait correspondre à des groupements aquo ou hydroxo de surface. Il est à noter sur les spectres de masse (figure 2.20) que l'intensité relative aux carbonates est environ 3 fois inférieure à celle obtenue avant traitement acide. Nous pouvons ainsi déduire les formules suivantes : BTO 0,15H<sub>2</sub>O dont 0,045H<sub>2</sub>O adsorbée à la surface (monodentates) et 0,105H<sub>2</sub>O liée, STO 0,36H<sub>2</sub>O dont 0,19H<sub>2</sub>O adsorbée à la surface (monodentates) et 0,17H<sub>2</sub>O liée. Au final, nous constatons donc l'élimination de la quasi totalité des carbonates.

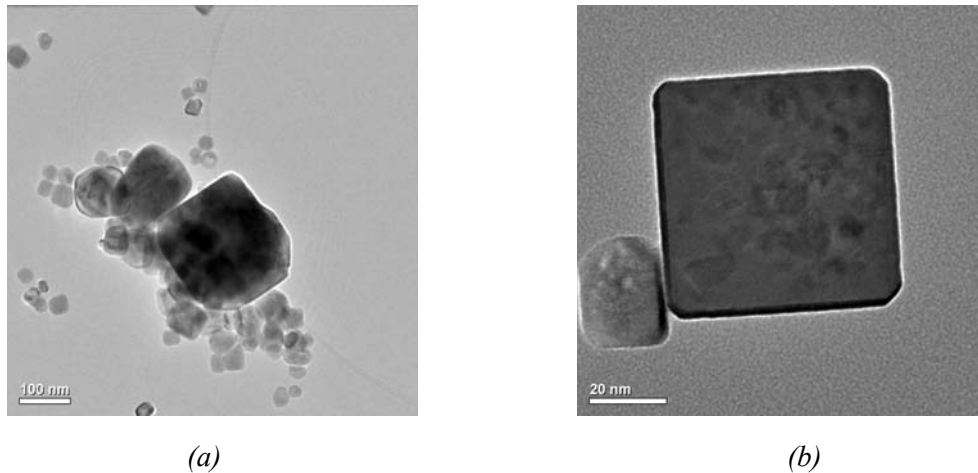


**Figure 2.19 :** Analyses thermogravimétriques (ATG) a) BTO traité avec HCl et b) STO traité avec HCl.



**Figure 2.20 :** Spectroscopie de masse a) BTO traité avec HCl et b) STO traité avec HCl.

Les observations au MET (figure 2.21) montrent que la morphologie des cristallites reste inchangée après traitement acide, lavage à l'eau distillée et à l'éthanol puis séchage à l'air: particules cubiques mal facettés pour le BTO (figure 2.21a) et bien facettés dans le cas du STO (figure 2.21b).



**Figure 2.21 :** Image MET de particules de a) BTO et b) STO après traitement acide.

Toutefois, le traitement acide entraîne une diminution apparente d'environ 20% de la surface spécifique, de  $14,1 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $11,3 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  pour BTO et de  $31,5 \pm 0,12 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $24,8 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  pour STO respectivement avant et après traitement acide. L'origine de cette diminution reste inconnue. Entre l'élimination des carbonates dont la taille des cristallites est plus grande mais la densité plus faible ( $\text{BaCO}_3$   $d = 4,43$  ;  $\text{SrCO}_3$   $d = 3,7$ ) que celle des BTO et STO, la dissolution partielle de nanocristallites et l'augmentation de volume liée à la présence d'espèces adsorbées, il est difficile de trancher. Une légère augmentation de la densité du BTO est détectée avant et après traitement acide,  $5,57 \pm 0,02$  et  $5,6 \pm 0,06$  respectivement qui peut être attribuée à l'élimination de 0,07 moles de carbonate dont la

densité est inférieure à celle du BTO. L'écart à la valeur de densité théorique ( $\text{BTO}_C = 5,99$  ;  $\text{BTO}_Q = 6,02$ ) peut partiellement être justifié par la présence d'espèces adsorbées telles que les groupes aquo ou hydroxo et les carbonates monodentates. En effet, la contribution de la surface devient non négligeable dès lors que les cristallites atteignent des dimensions nanométriques.

## 2.5 Synthèse sous pression autogène avec $\text{TiO}_2$ amorphe

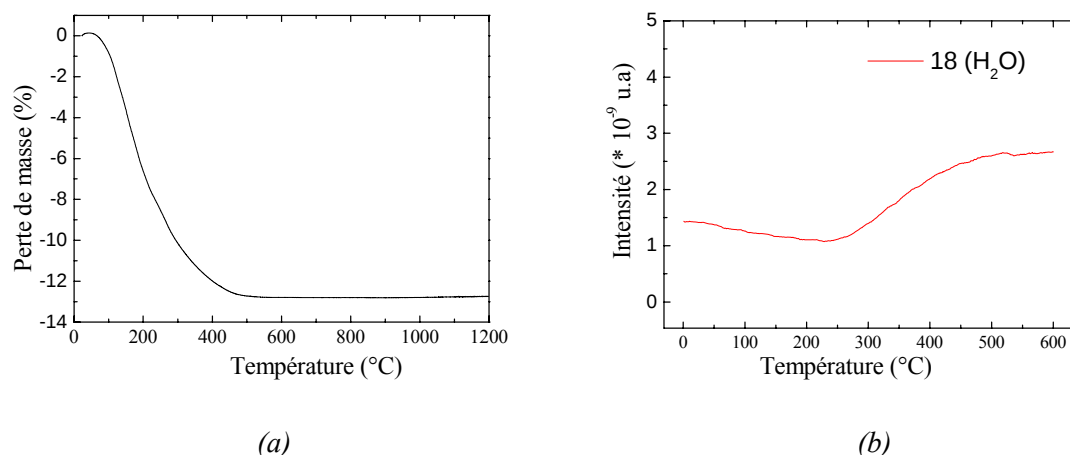
La synthèse sous pression autogène avec  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , présentée en haut du Chapitre 2, a conduit à l'obtention de nanocristallites, polydisperses en taille (cf. les différents images MEB et MET). Dans l'objectif de contrôler la taille des particules, nous avons remplacé le précurseur chloré par de l'oxyde de titane amorphe. L'utilisation de ce précurseur devrait, en même temps, éviter la formation de composés chlorés, observés dans le cas de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Nous présentons la synthèse de nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  et leurs caractérisations structurales par DRX et MEB.

### 2.5.1 Synthèse de nanoparticules

La synthèse a été mise au point pour des nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$ . Elle est basée sur l'utilisation de précurseurs hydroxyde de baryum [ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] et oxyde de titane amorphe [ $\text{TiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ ] suivant la réaction (2.3) :



L'oxyde de titane amorphe est obtenu par précipitation de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dans l'ammoniaque en excès. 200 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque sont versés dans un bécher préalablement refroidi dans un bain de glace et contenant 20 mL de la solution de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Après une demi-heure d'agitation, le précipité blanc obtenu est filtré, rincé abondamment avec de l'eau distillée ( $\approx 0,6$  L) puis finalement séché à  $70^\circ\text{C}$ . La formulation du précipité est déduite de l'ATG couplée à la SM (figure 2.16). Sachant que le produit final est  $\text{TiO}_2$  anatase pur et que les seules pertes de masse sont attribuable à de l'eau, le précurseur amorphe s'écrit:  $\text{TiO}_2 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$ .



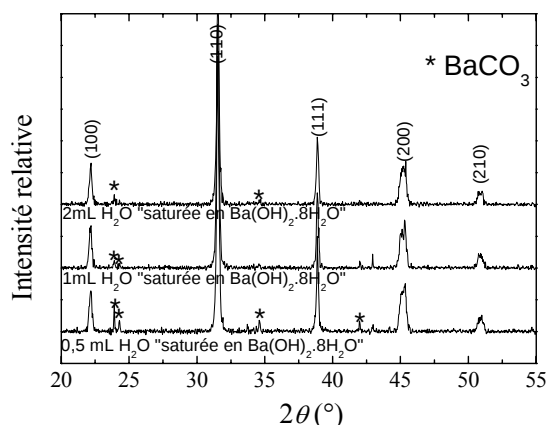
**Figure 2.22 :** Analyses de  $\text{TiO}_2$  amorphe par a) ATG et par b) spectroscopie de masse.

Les deux précurseurs sont introduits en proportions stœchiométriques dans un tube en téflon qui est placé dans un réacteur fermé hermétiquement, permettant à la réaction de se réaliser sous pression autogène. Le réacteur est déposé dans un autoclave (bloc chauffant) où la température et la durée de réaction sont contrôlées par un régulateur externe. La synthèse est réalisée à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24h.

Contrairement à la réaction (2.1) qui est basée sur l'utilisation de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le produit final de la synthèse avec le précurseur amorphe selon la réaction (2.3) ne contient pas de composés chlorés et par suite ne nécessite pas de lavage ultérieur à l'eau distillée. Afin de prévenir la formation de la phase  $\text{TiO}_2$  parasite, liée à la carbonatation partielle de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , et de tester l'impact du solvant sur la taille des nanoparticules, différents volumes d'eau distillée bouillie (0,5 mL, 1 mL ou 2 mL), saturée en  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ( $s = 95 \text{ g}/100 \text{ ml}$  à  $80^\circ\text{C}$ ), ont été ajoutés au mélange réactionnel.

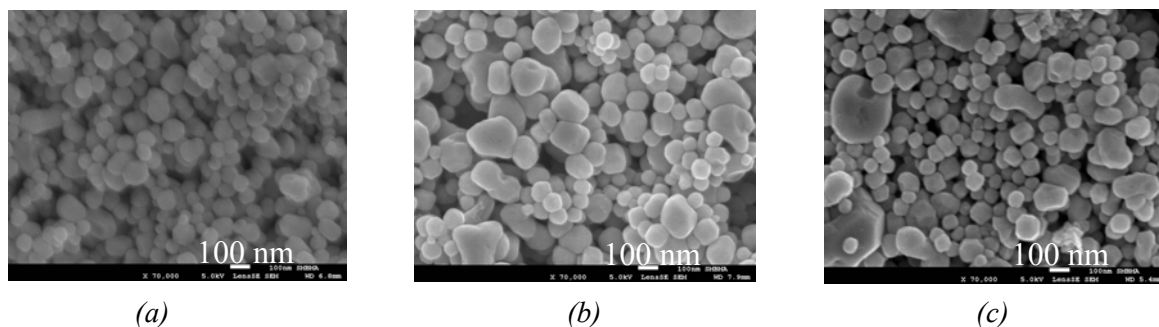
## 2.5.2 Caractérisation structurale

Les diagrammes DRX de la figure 2.17 révèlent aux côtés des phases BTO la formation minoritaire de carbonate de baryum pour les 3 synthèses de nanoparticules.



**Figure 2.23 :** Diagrammes DRX de la suspension de poudre de  $\text{BaTiO}_3$  obtenue à partir de  $\text{TiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec 0,5 mL, 1 mL et 2 mL d'eau distillée saturée en  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Il est à noter que le taux de carbonates augmente lorsque le volume ajouté d'eau distillée saturée en  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  diminue. Nous avons procédé à l'élimination de ces carbonates par traitement acide tel que présenté lors de la synthèse précédente.



**Figure 2.24 :** Images MEB des nanoparticules de BTO synthétisés par voie solvothermale à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24 h avec  $\text{TiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  à différents volumes d'eau distillée saturée en  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  : a) 0,5 mL, b) 1 mL, et c) 2 mL.

Les images MEB de la figure 2.18 révèlent la formation de nanoparticules polydisperses dont les dimensions varient entre 50 nm et 200 nm. La dispersion de taille de ces nanoparticules sera étudiée par spectroscopie de corrélation de photons et des solutions colloïdales stables seront préparées et analysées ultérieurement.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la préparation des nanocristallites de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  par voie solvothermale à basse température à partir de précurseurs inorganiques.

Dans un premier temps, la synthèse sous pression autogène et à  $175^\circ\text{C}$  a été basée sur l'utilisation des précurseurs hydroxyde de baryum ou de strontium et oxychlorure de titane.

Plusieurs caractérisations ont été réalisées par DRX, FTIR, Raman, METHR, ATG/SM et MEB afin de préciser les structures des phases cristallisées perovskite et carbonates et de quantifier leurs proportions relatives. La spectroscopie infrarouge a permis d'identifier des carbonates ioniques (BaCO<sub>3</sub>) et des carbonates monodentates liés à la surface des nanoparticules. La thermogravimétrie, couplée à la spectroscopie de masse, montre que les poudres contiennent des molécules d'eau et des groupements CO<sub>2</sub> de sorte que les matériaux peuvent avoir la formulation suivante : BTO 0,15H<sub>2</sub>O 0,05CO<sub>2</sub> et STO 0,24H<sub>2</sub>O 0,037CO<sub>2</sub>.

De plus, des caractérisations structurales plus poussées par spectroscopie Raman, microscopie électronique à transmission et affinement Rietveld ont permis de préciser la symétrie cristalline de BaTiO<sub>3</sub>. La poudre est ainsi constituée d'un mélange de phases quadratique et cubique (spectroscopie Raman), dont les proportions respectives sont 65% et 35% (affinement Rietveld). Pour chacune des phases les données cristallographiques (paramètres de maille, positions atomiques...) ont été affinées.

Le traitement acide permet l'élimination quasi-totale des carbonates sans modification de la morphologie des nanoparticules (MET). Le dosage des carbonates permet de proposer les formulations suivantes : BaTiO<sub>3</sub>, 0.07 BaCO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>, 0.06 SrCO<sub>3</sub>. En comparant ces formulations à celles déduites de l'ATG/SM nous pouvons conclure que le traitement thermique n'élimine pas la totalité des carbonates et que les formulations précédentes ne peuvent pas être adoptées. Après lavage en milieu acide, les formulations des nanocristallites s'écrivent BTO 0,15H<sub>2</sub>O et STO 0,36H<sub>2</sub>O (ATG couplée à la SM). L'augmentation de la densité après traitement acide,  $5,57 \pm 0,002$  à  $5,6 \pm 0,006$  résulte vraisemblablement de l'élimination de 0,07 moles de carbonate, tandis que la diminution de 20% de la surface spécifique reste inexpiquée.

Enfin, une deuxième synthèse sous pression autogène (à 200°C) a été réalisée, basée sur l'utilisation d'un précurseur d'oxyde de titane amorphe afin d'éliminer lors de la synthèse la formation de composés chlorés précédemment observée, et de contrôler la taille des particules. Le diagramme DRX montre l'obtention de BaTiO<sub>3</sub> et minoritairement BaCO<sub>3</sub>.

L'importance des deux synthèses présentées est l'obtention de phases perovskite pures à basse température ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) à partir de précurseurs de titane inorganiques. La comparaison entre les deux procédés de synthèse quant à la taille des particules sera détaillée dans le chapitre 3. Des solutions colloïdales seront préparées avec les poudres obtenues par les deux techniques de synthèse dans le but de réaliser des couches minces par électrodéposition.

## Bibliographie

- [1] C. Dairong, and J. Xiuling "Solvothelmal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders." *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10), p. 2637-2639, **2000**.
- [2] Y.-I Kim, K.-S. Ryu, et al. "Structure and electron charge-density analysis of nano-sized BaTiO<sub>3</sub> powder prepared by solvothelmal method." *Current Applied Physics* 6(Supplement 1): e266-e270, **2006**.
- [3] S.-G. Kwon, K. Choi, et al. "Solvothelmal synthesis of nano-sized tetragonal barium titanate powders." *Materials Letters*, 60(7), p. 979-982, **2006**.
- [4] K. Suzuki and K. Kijima, *Mater. Lett.*, 58, 1650, **2004**.
- [5] S.-G. Kwon, B.-H. Park, et al. "Solvothelmal synthesized tetragonal barium titanate powders using H<sub>2</sub>O/EtOH solvent." *Journal of the European Ceramic Society*, 26(8), 1401-1404, **2006**.
- [6] M. C. B. Lopez, G. Fournalis, B. Rand and F. Riley, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, p.1777, **1999**.
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, **2009**: John Wiley & Sons. Inc.
- [8] M. DiDomenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto, and R. P. Bauman, *Physical Review*, 174, p. 522-530, **1968**.
- [9] G. Busca, G. Ramis, J. M. Gallardo Amores, V. Sanchez Escribano, P. Piaggio, *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans*, 90, p. 3181, **1994**.
- [10] S. Ikegami, *Journal of the Physical Society of Japan*, 19, p.46, **1964**.
- [11] L. H. Robbins, D. L. Kaiser, L. D. Rotter, P. K. Schenck, G. T. Stauff, D. Rytz, *Journal of Applied Physics*, 76, p.7487, **1994**.
- [12] N. Calos, J. Forrester, T. J. White, P. R. Graves, S. Myhra, *Journal of Materials Science*, 30, p.4930, **1995**.
- [13] P. S. Dobal, A. A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, *Journal of Applied Physics B*, 89, p.8085, **2001**.
- [14] B.-E. Jun et al, "Thermal evolution of the domain walls in a BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle", *Journal of the Korean Physical Society*, 55, p. 2543-25-47, **2009**.
- [15] X. Orlhac, C. Fillet, P. Deniard, A. Dulac, R. Brec, *J. of Applied Crystallography*, 34, p.114-118, **2001**

- [16] R. W. Cheary and A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, 25, p. 109-121, **1992**
- [17] R. W. Cheary and A. A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, 31, p. 851-861, **1998**
- [18] H. - R., Cho, C. Walther, J. Rothe, V. Neck, M. A. Denecke, K. Dardenne, and T. Fanghäel, *Anal. Bioanal. Chem.*, 383, p. 28-40, **2005**



## Chapitre 3 : Réalisation de couches minces de $\text{BaTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3$ par électrophorèse

## Table des matières

|                                                                                                       |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre 3 : Réalisation de couches minces de $\text{BaTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3$ par électrophorèse | 77         |
| <b>3.1 Introduction</b>                                                                               | <b>79</b>  |
| <b>3.2 Propriétés de surface des colloïdes en milieu aqueux</b>                                       | <b>79</b>  |
| 3.2.1 Origine de la charge de surface en milieu aqueux                                                | 79         |
| 3.2.2 Modèle de la double couche électrique                                                           | 81         |
| 3.2.3 Modèle de la triple couche                                                                      | 83         |
| <b>3.3 Dépôt par électrophorèse de <math>\text{BaTiO}_3</math> et <math>\text{SrTiO}_3</math></b>     | <b>84</b>  |
| 3.3.1 Mécanismes et cinétique de l'EPD                                                                | 84         |
| 3.3.2 Electrodeposition de céramique en couches minces : $\text{BaTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3$         | 88         |
| <b>3.4 Préparation de solutions colloïdales</b>                                                       | <b>90</b>  |
| 3.4.1 Détermination de la zone de pH pour une solution colloïdale stable                              | 90         |
| 3.4.2 Préparation et caractérisation de solutions colloïdales de BTO et STO                           | 91         |
| <b>3.5 Dépôt électrophorétique et caractérisation des couches</b>                                     | <b>95</b>  |
| 3.5.1 Technique expérimentale du dépôt                                                                | 95         |
| 3.5.2 Caractérisation morphologique des couches minces                                                | 96         |
| 3.5.3 Propriétés diélectriques et modélisation de la permittivité                                     | 101        |
| <b>3.6 Conclusion</b>                                                                                 | <b>105</b> |
| Bibliographie                                                                                         | 108        |

### **3.1 Introduction**

Parmi les techniques de synthèse de couches minces ferroélectriques présentées dans le chapitre 1, deux permettent une réalisation à basses températures : le dépôt par électrophorèse (Electrophoretic Powder Deposition, EPD) et le dépôt par voie chimique utilisant un procédé hydrothermal ou solvothermal. Cette dernière technique sera développée dans le chapitre 4.

Le dépôt par électrophorèse est connu depuis 1809 quand un scientifique russe, Ruess [1], a observé l'influence d'un champ électrique sur des particules d'argile mises en suspension. Mais l'exploitation du procédé n'a été effectivement brevetée aux Etats Unis qu'en 1933 à travers la réalisation de dépôts de particules de thorine sur une cathode de platine, utilisée comme émetteur des électrons [2]. En 1940, Hamaker et Wervey [3] détaillent une loi cinétique qui permet de prévoir la masse déposée en prenant en compte plusieurs paramètres relatifs à la solution, au champ appliqué et aux électrodes utilisées lors du dépôt. L'électrodéposition est une technique permettant de réaliser des dépôts de couches minces ou épaisses en appliquant un champ électrique sur une suspension stable de particules. Ces dernières se chargent, soit positivement soit négativement, sous l'effet du champ, on parlera alors d'électrodéposition cathodique ou d'électrodéposition anodique.

Nous développerons dans ce chapitre la technique de dépôt par électrophorèse en commençant par une présentation de la théorie des solutions colloïdales. La cinétique du dépôt par électrophorèse ainsi que les paramètres qui la gouvernent seront discutées. Ensuite, nous développerons les procédés employés pour l'obtention de solutions colloïdales stables contenant les nanoparticules de BTO et STO dont la synthèse a été développée dans le chapitre 2. Le dépôt par électrophorèse à partir de ces solutions ainsi que les caractérisations morphologiques des films obtenus seront présentées et nous discuterons les propriétés diélectriques de ces couches.

### **3.2 Propriétés de surface des colloïdes en milieu aqueux<sup>6</sup>**

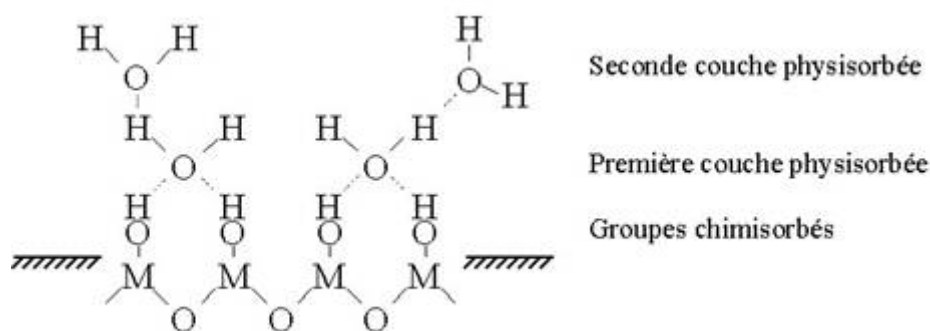
#### **3.2.1 Origine de la charge de surface en milieu aqueux**

La charge de surface d'une particule dépend de sa nature et du milieu qui l'entoure. Dans le cas des oxydes en milieu aqueux, les groupements de surface polarisés (M-OH, M-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, M-O<sup>-</sup>) développent de très fortes interactions avec l'eau et jouent un rôle structurant sur le liquide. Plusieurs couches d'eau sont ainsi physisorbées de façon adjacente à la première

---

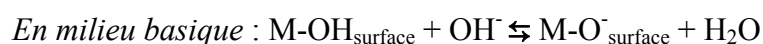
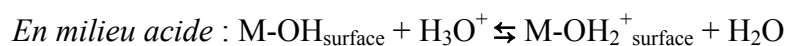
<sup>6</sup> Extrait de cour de Mme Hélène Terrisse des Master 1 et 2 chimie, Université de Nantes

couche chimisorbée (figure 3.1). L'épaisseur de cette couche d'hydratation fortement structurée à la surface des particules est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. L'eau de solvation constitue la « couche compacte de Stern ».



**Figure 3.1 :** Adsorption de l'eau sur la surface d'oxydes [4].

Les couches d'eau physisorbée sont immobilisées les unes par rapport aux autres par un réseau de liaisons hydrogène qui permet la diffusion des ions  $H^+$  et  $OH^-$  vers la surface de l'oxyde avec laquelle ils réagissent. La charge superficielle est alors due à l'ionisation des groupements acido-basiques M-OH de la surface. Elle est donc dépendante du pH du milieu et varie selon les équilibres suivants :



Ces équilibres sont à l'origine de l'apparition de la charge électrique superficielle ( $\sigma_0$ ), qui peut être positive, négative ou nulle, selon le pH du milieu. Les ions  $H^+$  et  $OH^-$ , responsables de la charge superficielle  $\sigma_0$  et donc du potentiel électrostatique  $\Psi_0$  exercé par cette charge, sont appelés ions déterminant le potentiel. Une valeur de pH caractéristique pour chaque oxyde, appelée point de charge nulle (PCN), est celle pour laquelle la surface de l'oxyde présente une charge nette  $\sigma_0$  nulle avec  $[M-OH_2^+_{\text{surface}}] = [M-O^-_{\text{surface}}]$ . A  $pH < PCN$ , la charge est positive, à  $pH > PCN$  la charge est négative (figure 3.2).

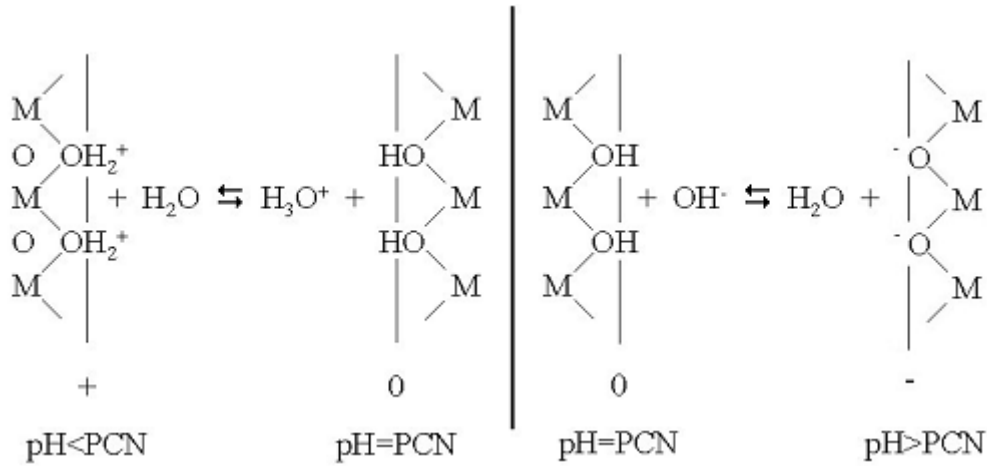


Figure 3.2 : Réactivité de la surface hydratée [4].

Le PCN dépend de la polarisation des groupes de surface par le cation, de la structure cristalline et de la morphologie des particules, ainsi que des traitements physico-chimiques et thermiques de l'échantillon.

### 3.2.2 Modèle de la double couche électrique

L'apparition d'une charge à la surface d'une particule affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et le liquide : les ions de charge opposée à la surface sont attirés par celle-ci, ceux de même charge sont repoussés. Il en résulte la formation d'une double couche électrique autour de chaque particule. D'après le modèle de Helmholtz (1879) pour une surface chargée plate, les contre-ions du liquide vont s'aligner parallèlement à la surface d'une particule chargée à une distance de l'ordre du rayon atomique [5]. D'après ce modèle, le potentiel électrique lié à la charge de la surface, diminue et devient égal à zéro à une distance très petite de la surface chargée [6] (figure 3.3).

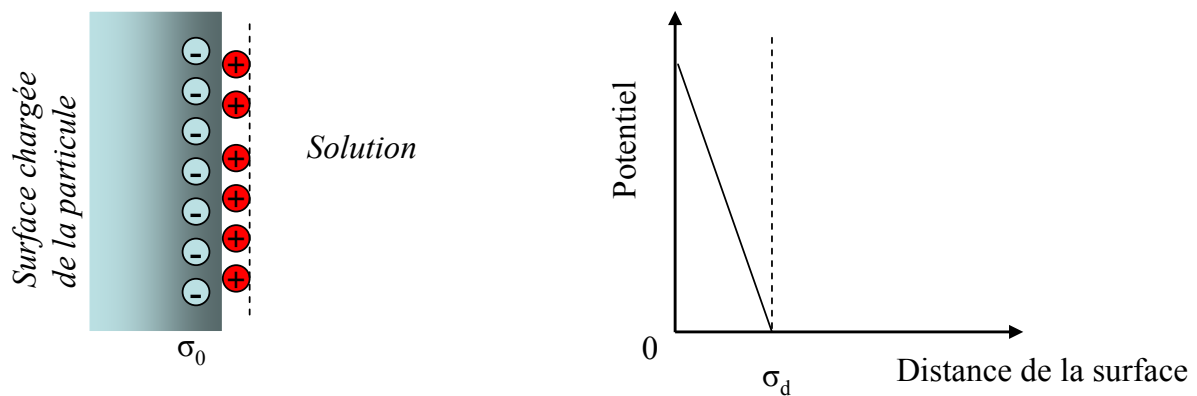
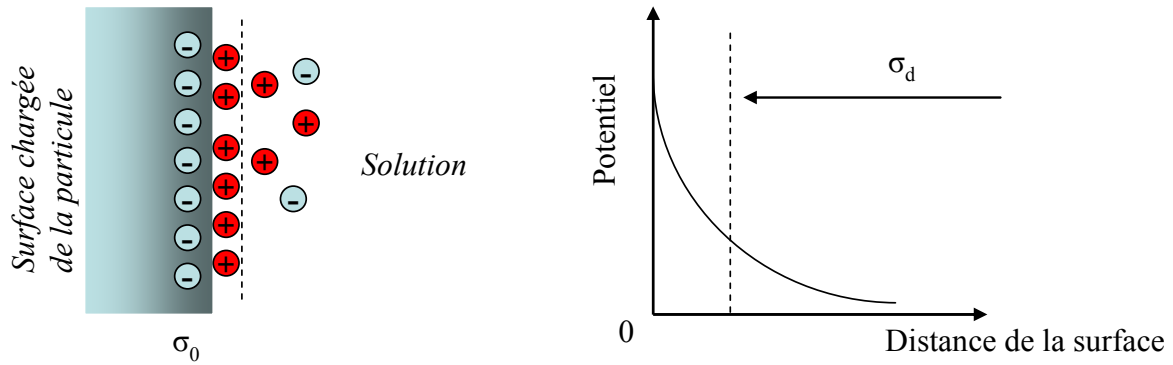


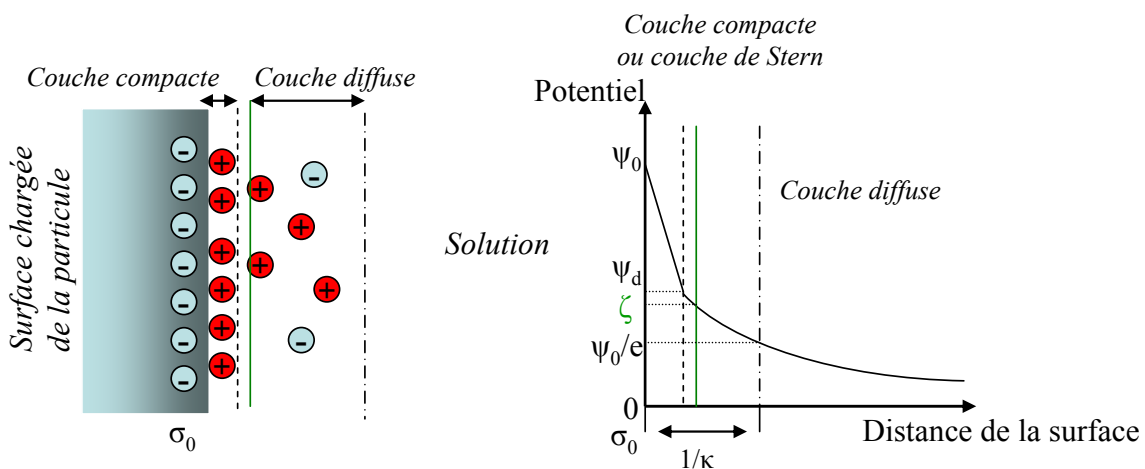
Figure 3.3 : Modèle de Helmholtz pour une surface chargée

Le modèle initial a été amélioré pour tenir compte de l'agitation thermique des particules, qui va diffuser certains des contre-ions à travers la solution. Gouy et Chapman (1913) ont alors proposé de prendre en compte la diffusion des contre-ions [7, 8]. Dans leur modèle, la décroissance du potentiel électrique est exponentielle avec la distance à la surface (figure 3.4).



**Figure 3.4 :** Modèle de Gouy et Chapman pour une surface

Le modèle de Gouy et Chapman est bien adapté pour des surfaces chargées plates avec une faible densité de charge, ou pour des distances qui ne sont pas très proches de la surface chargée. Toutefois il n'est pas adéquat dans le cas de surfaces avec une charge de surface élevée, et surtout à petite distance de la particule. C'est pourquoi il a été modifié par Stern en 1924 qui a divisé le liquide en deux couches [9] : une couche compacte qui correspond à la région la plus proche de la surface, composée des molécules d'eau structurées au voisinage de la surface et des ions qui sont fortement liés à elle, et une couche externe plus diffuse en raison de la diminution des forces d'attraction avec la distance. La distribution des ions dans cette couche est déterminée par les forces électriques et les mouvements thermiques aléatoires (figure 3.5).



**Figure 3.5 :** Modèle de Stern pour la double couche électrique

L'épaisseur de la double couche autour de la particule est caractérisée par la longueur de Debye, notée  $1/\kappa$  [m] ou  $\kappa^{-1}$  [m<sup>-1</sup>]. C'est un paramètre dépendant de la température, de la constante diélectrique du milieu, de la concentration en électrolyte dans la solution et des charges des ions dans l'électrolyte. Il correspond à une valeur de potentiel électrique égale à  $\psi_0/e$  (où,  $e \approx 2,7$  base du logarithme Népérien)

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i \rho_i^\infty e^2 z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 k T}} \quad (m^{-1})$$

$z_i$  – la charge de l'ion  $i$   
 $\rho_i^\infty$  – la concentration de l'ion  $i$  au cœur de l'électrolyte (nombre d'ion/m<sup>3</sup>)  
 $\epsilon$  – la constante diélectrique du liquide  
 $\epsilon_0$  – la permittivité du vide  
 $(\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$

(3.1)

L'expression macroscopique de l'inverse de la longueur de Debye est la suivante :

$$\kappa = F \sqrt{\frac{1000 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R T}} \quad (3.2)$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $c_i$  la concentration de l'ion  $i$  de charge  $z_i$ , exprimée en mol.L<sup>-1</sup>.

### 3.2.3 Modèle de la triple couche

Parfois le modèle de la double couche n'est pas suffisant pour interpréter les phénomènes interfaciaux. Dans ce cas le modèle à trois couches, que nous avons détaillé dans le chapitre 1, est introduit. Il diffère du modèle de Stern par la prise en compte d'une diminution supplémentaire du potentiel dans une couche intermédiaire située entre les deux couches précédemment décrites. Ce modèle repose sur l'idée que la charge de surface de l'oxyde, due à l'adsorption/désorption des protons, est partiellement écrantée vis à vis de la solution par la présence de contre-ions de l'électrolyte dans la couche de Stern. Dans ce cas, la couche de Stern est divisée en deux sous-couches : la couche interne d'Helmholtz limitée par le plan interne d'Helmholtz (IHP-inter Helmholtz layer) et la couche externe d'Helmholtz avec le plan externe d'Helmholtz (OHP-outer Helmholtz layer).

Les principales limites de ces modèles résultent du caractère « champ moyen » de l'approche qui néglige les propriétés spécifiques de l'eau à l'interface. L'interface solide/électrolyte se compose de 2 à 4 couches (10 Å) d'eau structurée et d'ions répartis en plusieurs couches [10]. Les sites de surface réagissent avec la solution, c'est-à-dire d'une part avec l'eau, les protons et les hydroxyles qui sont à l'origine de l'ionisation de la surface, et d'autre part avec les cations et les anions de l'électrolyte attirés de manière électrostatique par la surface chargée, et qui peuvent être impliqués dans des réactions dites de complexation.

Même dans le cas d'un électrolyte dilué, de nombreuses propriétés de l'eau sont fortement modifiées à proximité immédiate d'une surface chargée, et particulièrement sa constante diélectrique. Dans la première couche d'eau, les interactions des dipôles de l'eau avec le champ électrique de surface peuvent être plus grandes d'un ordre de grandeur que les liaisons hydrogène, orientant ainsi les dipôles électriques des molécules d'eau dans la direction de la surface ou de façon opposée suivant le signe de la charge de surface [10].

Les méthodes utilisées pour mesurer le potentiel zéta et la taille des particules sont présentées en annexes 2.

### **3.3 Dépôt par électrophorèse de BaTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>**

Les recherches en nanotechnologie et nanoscience nécessitent un contrôle de la nanostructure des couches minces afin d'optimiser les propriétés diélectriques à l'échelle macroscopique. Parmi les différents procédés d'élaboration de couches minces, la voie sol-gel nécessite généralement une étape de frittage à température relativement élevée (700-850°C) afin de cristalliser les matériaux et d'obtenir un dépôt dense. L'électrodéposition présente l'avantage de ne pas modifier la composition chimique et la morphologie des nanocristallites et elle ne nécessite pas de traitement à haute température. Les dépôts peuvent être réalisés sur des substrats de différentes formes. Des couches minces électrodéposées à partir de poudres de BaTiO<sub>3</sub> ainsi que des multicouches de BaTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub> ont fait l'objet de nombreuses recherches [11,12]. Nous présentons dans cette partie les paramètres qui gouvernent la cinétique du dépôt ainsi que les travaux antérieurs réalisés sur des poudres BTO et STO afin d'obtenir des couches ferroélectriques par électrodéposition.

#### **3.3.1 Mécanismes et cinétique de l'EPD**

Les mécanismes de dépôts dépendent étroitement de la nature des poudres et de la stabilité des suspensions. Selon Hamaker et al [3], la masse de matériau électrodéposé est proportionnelle à la concentration de la solution, à la mobilité électrophorétique des espèces dans la solution, à la surface des électrodes, au champ appliqué et au temps du dépôt (équation 3.3). Dans cette relation deux paramètres sont inconnus et doivent être déterminés : le champ électrique et la mobilité électrophorétique.

$$m = C \cdot \mu_e \cdot A \cdot E \cdot t \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned}
 m &: \text{la masse déposée (g)} \\
 C &: \text{la concentration des particules dans la suspension (g/cm}^3\text{)} \\
 \mu_e &: \text{la mobilité électrophorétique (cm}^2\text{/(V.s))} \\
 A &: \text{la surface du dépôt (cm}^2\text{)} \\
 t &: \text{le temps du dépôt (s)}
 \end{aligned}$$

Le premier paramètre (champ électrique) peut être déterminé selon deux manières en fonction de l'application d'une tension constante (équation 3.4) ou d'un courant électrique constant (équation 3.5) lors de l'électrodéposition.

$$E = \frac{V}{d}$$

$$\begin{aligned}
 E &: \text{le champ électrique (V/cm)} \\
 V &: \text{la tension appliquée (V)} \\
 d &: \text{distance inter-électrodes (cm)}
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

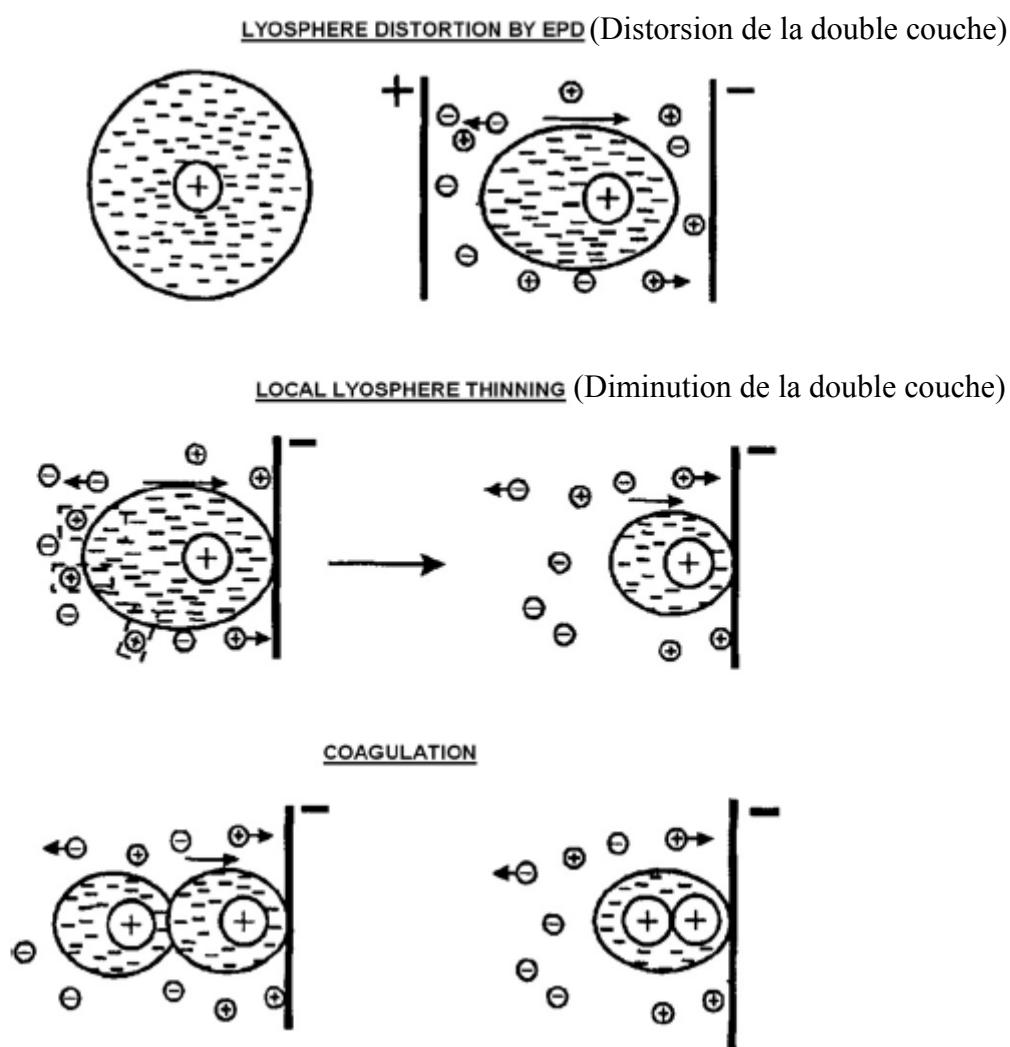
Dans la plupart des expériences, rapportées dans la littérature, les dépôts sont réalisés sous application d'une tension constante [13,14,15].

$$E = \frac{I}{(\sigma \cdot A)}$$

$$\begin{aligned}
 E &: \text{le champ électrique (V/cm)} \\
 I &: \text{le courant électrique (A)} \\
 \sigma &: \text{la conductivité électrique de la suspension (S/cm)} \\
 A &: \text{la surface du dépôt (cm}^2\text{)}
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Koelmans [16] complète l'approche de Hamaker en intégrant le mouvement des particules sous l'action du champ appliqué et la saturation du dépôt, après un certain temps de réaction, en raison de l'augmentation de la force ionique au niveau de l'électrode. Hirata et al [17], en 1991, déduisent une expression similaire à celle proposée par Hamaker et basée sur la loi de Faraday, considérant que les particules sont les seules porteuses de charges dans la suspension. Cette proposition sera ultérieurement réfutée par Sarkar et Nicholson [18] en 1996, qui mentionnent que l'EPD est un procédé non faradique. Avant de détailler l'analyse des phénomènes cinétiques de l'EPD proposée par ces deux auteurs, il est bon de rappeler les autres hypothèses émises telles que i) la neutralisation des particules au moment de leur contact avec l'électrode proposée par Grillon et al [19] en 1992, ii) la création de groupement hydroxyles adsorbés suite à quelques réactions interfaciales permettant une agglomération des particules [20,21], iii) une variation du pH au voisinage des électrodes susceptible de créer une modification de la surface des particules [22]. La cinétique proposée par Sarkar et

Nicholson repose sur l'expression de Hamaker dans laquelle est intégrée l'évolution des paramètres au cours du temps. En effet, la relation 3.3 étant linéaire n'est valable que lorsque tous les paramètres expérimentaux restent constants, ce qui correspond à un temps court d'électrodéposition. Plusieurs conditions expérimentales ont permis à Sarkar et Nicholson d'avancer l'hypothèse suivante : lors de la migration sous l'action d'un champ électrique d'une particule chargée positivement, les contre-ions (-) se déplacent avec la particule en diminuant ainsi leur concentration dans la solution. Ceux qui sont moins attirés par la charge centrale (+) vont se recombinaison avec des co-ions (+), qui se trouvent en contact avec la couche diffuse, pour former un sel conduisant ainsi à une diminution de l'épaisseur de la double couche. Ainsi, la répulsion électrostatique entre la particule qui subit la déformation de sa double couche et celle déjà fixée au substrat se réduit ce qui permet l'agrégation des particules (figure 3.6).



**Figure 3.6 :** Représentation du mouvement des particules sous l'application d'un champ électrique : migration et agrégation à la cathode (-) [19].

Sarkar et Nicholson proposent un modèle plus général complétant celui de Hamaker pour

expliquer l'évolution de la masse déposée pour des temps de déposition longs. Le champ électrique et/ou la concentration peuvent être variables au cours de l'électrodéposition. La variation du champ est souvent liée à une augmentation de la résistance électrique du système due à un temps de manipulation très long. Nous limiterons notre description à l'expression développée par Sarkar et Nicholson qui considèrent une variation de la concentration des particules en fonction du temps. Ainsi l'équation 3.6 décrit l'évolution de la masse déposée en fonction du temps.

$$\frac{dm}{dt} = \mu_e \cdot A \cdot E \cdot C(t)$$

$\frac{dm}{dt}$  : la variation de la masse déposée  
 $C(t)$ : la concentration des particules dans la suspension (g/cm<sup>3</sup>) au temps  $t$   
 $\mu_e$  : la mobilité électrophorétique (cm<sup>2</sup>/(V.s))  
 $A$  : la surface du dépôt (cm<sup>2</sup>)  
 $t$  : le temps du dépôt (s)

(3.6)

Pour  $t = t_0$ , autrement dit au début de l'expérience, la concentration  $C_0$  s'écrit suivant l'équation 3.7 :

$$C_0 = \frac{m_0}{V}$$

$m_0$  : la masse initiale  
 $V$  : le volume de la solution

(3.7)

Pour un temps  $t$ , la concentration  $C_t$ , s'écrit selon l'équation 3.8 :

$$C(t) = \frac{(m_0 - m_t)}{V}$$

$m_0$  : la masse initiale  
 $m_t$  : la masse au temps  $t$   
 $V$  : le volume de la solution

(3.8)

A l'aide des équations 3.7 et 3.8 on obtient l'équation 3.9 :

$$C_t = C_0 \left( 1 - \frac{m_t}{m_0} \right)$$

(3.9)

Et en combinant l'équation 3.6 et 3.9 on obtient l'équation 3.10 :

$$\frac{dm}{dt} = \mu_e \cdot A \cdot E \cdot \left( C_0 - \frac{C_0 \cdot m_t}{m_0} \right)$$

(3.10)

En présentant l'équation précédente en fonction de  $\frac{dm}{dt}$  on obtient les équations 3.11 et 3.12

$$\left( \frac{A \cdot E \cdot \mu_e}{V} \right) \cdot m_t = C_0 \cdot (A \cdot E \cdot \mu_e) - \frac{dm}{dt} \quad (3.11)$$

$$m_t = C_0 \cdot V - \frac{dm}{dt} \cdot \left( \frac{V}{A \cdot E \cdot \mu_e} \right) \quad (3.12)$$

Par intégration de l'équation 3.12 on obtient la loi cinétique qui conditionne la masse déposée au cours du temps avec l'équation 3.13 :

$$m_t = m_0 \cdot (1 - e^{-kt})$$

$m_0$  : la masse initiale

$m_t$  : la masse au temps  $t$

$t$  : le temps

$k$  : le paramètre cinétique égal à

$$k = \frac{\mu_e \cdot A \cdot E \cdot C_0}{m_0} = \frac{\mu_e \cdot A \cdot E}{V} \quad (3.13)$$

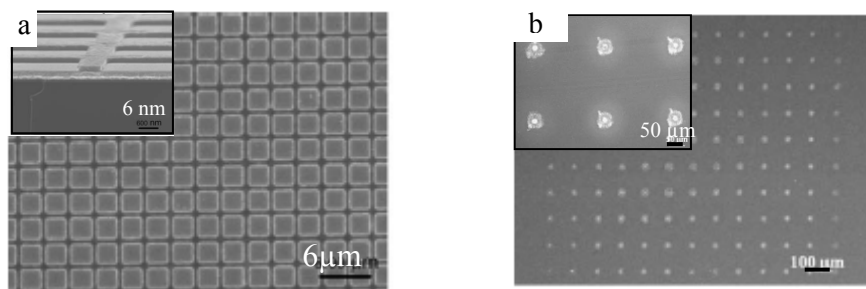
Enfin, d'autres modèles mathématiques dérivant de celui proposé par Sarkar et Nicholson permettent d'expliquer la formation de dépôts de céramique sur substrats poreux [23], de déterminer l'épaisseur du dépôt [24] ou même de contrôler l'homogénéité du dépôt [25].

### 3.3.2 Electrodéposition de céramique en couches minces : BaTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>

L'électrodéposition de suspensions stables de BTO ou de BST (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>) a été récemment très étudiée par les chercheurs en raison de la simplicité du procédé, de la possibilité de déposer un matériau cristallisé à basse température et de s'affranchir ainsi des lacunes d'oxygène générées dans le matériau lors du traitement à haute température et/ou de l'oxydation du substrat. De plus, une seule étape est nécessaire pour réaliser le dépôt. L'EPD en solution aqueuse permet la réalisation de dépôts cathodique [26] ou anodique [27] en fonction de la charge des particules dans la suspension et du mode de dispersion (choix du dispersant) puisque des particules chargées positivement ou négativement peuvent être créées. Plusieurs dispersants comme le polyéthylèneimine (PEI) [27] ou le poly(acide polyacrylique-co-acide maléique) (PAMA) [28] sont ajoutés à une solution aqueuse afin d'assurer la stabilité des particules dans la suspension. Des agents créant des charges de surface comme l'iode sont aussi utilisés [28]. Pour l'EPD en milieu organique, les solvants les plus communément utilisés sont [29,30] : l'acétylacétone, le diéthylène glycol, le diméthylène éther, la pyridine, l'éthanol ou le n-butanol. Cette voie a déjà été explorée pour réaliser des couches épaisses supérieures à 5 µm de BTO [29,31]. Comme nous venons de l'indiquer, la

plupart des procédés de la littérature mettent en œuvre soit des dispersants organiques en milieu aqueux soit des agents complexants en milieu organique afin de modifier la charge de surface des particules. Comparativement à la stabilisation stérique des particules, qui consiste à attacher physiquement ou chimiquement des surfactants ou polymères à la surface des particules, la stabilisation électrostatique qui intervient directement au niveau de la double ou triple couche a été très peu exploitée. Elle offre pourtant de nombreux avantages puisque la charge électrique de la particule peut être manipulée et contrôlée en ajustant le pH de la suspension et en utilisant des dispersants adaptés. A notre connaissance, aucune étude ne relate des dépôts de BTO ou STO à partir de solutions aqueuses stables où les particules sont maintenues en suspension sans ajout d'aucun dispersant ni d'agent fonctionnalisant à la surface des particules. A partir des nanoparticules de BTO ou STO synthétisés préalablement, nous avons réalisé des solutions colloïdales puis des dépôts de ces solutions par EPD. La description des conditions opératoires sera précisée dans le paragraphe suivant.

Si l'effet de la concentration, du temps d'électrodéposition, de la conductivité de la solution, de la tension/courant appliqué ont été étudiés dans la littérature pour les dépôts de BTO, aucune loi cinétique n'a été proposée. En effet, les conditions de dépôts diffèrent en fonction de la charge des particules, du milieu dispersant et de l'épaisseur souhaitée. L'électrodéposition permet aussi de réaliser des microstructures en procédant par lithographie. Ainsi une couche de polymère jouant le rôle de résine est déposée par spin coating sur un substrat de Pt/Ti/Si [31] puis soumis à un traitement thermique. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche de résine atteigne 800 nm. Ainsi le substrat recouvert de résine sera exposé à une lithographie permettant de créer des micro-trous dans la couche de polymère. A l'intérieur de ces trous la déposition de nanoparticules de BTO se fait par électrophorèse (figure 3.7.a). D'autres études utilisent un substrat de verre [32] et dessinent des motifs par photolithographie (figures 3.7.b).



**Figure 3.7 :** Images MEB d'un dépôt avec des microstructures de BTO électrodéposé après a) lithographie sur un substrat de Pt/Ti/Si [39], b) photolithographie sur un substrat de verre [32]

La nature du substrat influe également sur la qualité et l'adhérence du dépôt. L'électrodéposition de BTO est couramment réalisée sur substrat en platine ou platine

recouvert de titane puis de silicium (Pt/Ti/Si) et dans certains cas en nickel. Afin d'utiliser un substrat moins cher que le platine, pour une déposition cathodique, une préoxydation du substrat métallique est conseillée en créant une couche d'oxyde sur la surface ce qui permet une bonne électrodéposition des particules [33]. Ainsi, une surface d'argent neutre ne permet pas de réaliser des dépôts homogènes, les particules ne s'accrochent pas au substrat lors du retrait du substrat de la solution mais sont entraînées par le mouvement du liquide. De bonnes propriétés diélectriques ont été rapportées pour des couches frittées à une température entre 800°C et 1200°C alors qu'aucune mesure diélectrique n'a été faite sur les couches directement électrodéposées. En effet, les propriétés physiques dépendent étroitement du traitement thermique. Il est bien connu que des températures proches de 1000°C favorisent la croissance des particules de BTO et la densification de la couche. Ce procédé n'étant pas exploitable industriellement, notre but est de trouver un meilleur compromis entre réalisation de couches de BTO et STO à basse température et propriétés diélectriques.

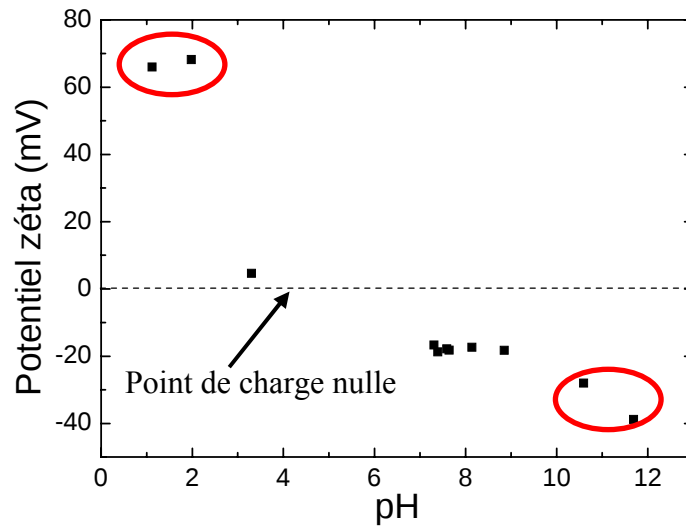
### **3.4 Préparation de solutions colloïdales**

La préparation de solutions colloïdales est une étape primordiale pour réaliser des dépôts par électrophorèse. La stabilité et la monodispersité des solutions dépendent de plusieurs facteurs qu'il est nécessaire de contrôler : le potentiel zéta, la distribution de taille des particules ainsi que la conductivité de la solution et sa viscosité.

#### **3.4.1 Détermination de la zone de pH pour une solution colloïdale stable**

Comme il a été rappelé dans les paragraphes précédents, la stabilisation de nanoparticules en suspension peut être effectuée en modifiant leur charge de surface par ajout de dispersants, d'agents complexants ou en ajustant le pH du milieu ce qui favorise la présence de protons (pH acide) ou de groupements hydroxo et oxo (pH basique). Dans notre étude, seul l'effet du pH a été pris en compte. Afin de déterminer la zone de pH permettant de stabiliser une solution, différentes valeurs de pH ont été explorées tout en gardant constante la masse de nanoparticules dispersés dans des solutions d' $\text{HNO}_3$  de pH variable.

L'étude a été effectuée pour  $\text{SrTiO}_3$  dont la concentration massique est de 0,36 g/L. La quantité d'acide nitrique ajoutée varie en fonction du pH souhaité. Les solutions sont introduites via un tube capillaire de 1 mm, dans une cellule en quartz présentant à ses extrémités des électrodes hémisphériques en or. La cellule est introduite dans un zétamètre afin de mesurer le potentiel  $\zeta$  des solutions. La mesure du potentiel  $\zeta$  des différentes solutions a été effectuée à l'aide du *zéta potentiel analyser 440SX* commercialisé par BECKMAN-COULTER. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 3.8.



**Figure 3.8 :** Evolution du potentiel  $\zeta$  des solutions de  $\text{SrTiO}_3$  en fonction du pH.

L'évolution du potentiel en fonction du pH adopte un profil caractéristique d'une courbe en S inversé. Le point de charge nul se situe entre pH 3 et 5 et les valeurs du potentiel  $\zeta$  sont maximales ( $\zeta > 60$  mV) à pH acide (entre pH 2 et 3) et ( $|\zeta| > 30$  mV) à pH basique (entre pH 10 et 12). Comme nous l'avons détaillé au début de ce chapitre, la solution n'est stable que lorsque son potentiel  $\zeta$  est supérieur à 30 mV, en valeur absolue. Dans les domaines de pH extrêmes, les solutions sont transparentes tandis qu'une sédimentation apparaît pour les valeurs de pH intermédiaires. Ainsi les valeurs extrêmes de pH acide et basique favorisent la stabilisation de la solution de  $\text{SrTiO}_3$ . Tenant compte des résultats expérimentaux précédents, la zone de stabilité correspondant au domaine acide a été choisie afin de s'affranchir de la formation de carbonates.

### 3.4.2 Préparation et caractérisation de solutions colloïdales de BTO et STO

Les solutions colloïdales de BTO et STO dédiées à l'électrodéposition sont réalisées à  $\text{pH} = 2$  avec une concentration massique respective de 0,43 g/L et 0,36 g/L ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Le pH est ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Des mesures de potentiel  $\zeta$  et de taille de particules dans les solutions sont effectuées sur les poudres de STO et de BTO obtenues via les deux voies de synthèse développées dans le chapitre 2. Ces conditions ainsi que le mode de préparation des différentes solutions sont résumés respectivement dans les tableaux 3.1 et 3.2 :

**Tableau 3.1 :** Récapitulatif des conditions initiales de synthèse des différentes poudres de BTO et STO

| Poudres   | Réactifs                                           |                                                                | Rapport molaire des précurseurs Ba/Ti | Solvants                                                                                                                    | Température et temps |
|-----------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
|           | Précurseur de Ba et Sr                             | Précurseur de Ti                                               |                                       |                                                                                                                             |                      |
| <b>A1</b> | $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{TiOCl}_2 \cdot 1.4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 2,8:1                                 | Pas de solvant                                                                                                              | 175°C<br>72 h        |
| <b>A2</b> | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{TiOCl}_2 \cdot 1.4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 2,8:1                                 | Pas de solvant                                                                                                              | 175°C<br>72 h        |
| <b>B1</b> | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$                    | 1,35:1                                | 0,5 mL d'eau distillée 95% en masse saturée en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ( $= 1,5 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{Ba}^{2+}$ )   | 200°C<br>24 h        |
| <b>B2</b> | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$                    | 1,70:1                                | 1 mL de l'eau distillée 95% en masse saturée en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ( $= 3,01 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{Ba}^{2+}$ ) | 200°C<br>24 h        |
| <b>B3</b> | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$                    | 2,40:1                                | 2 mL de l'eau distillée 95% en masse saturée en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ( $= 6,02 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{Ba}^{2+}$ ) | 200°C<br>24 h        |

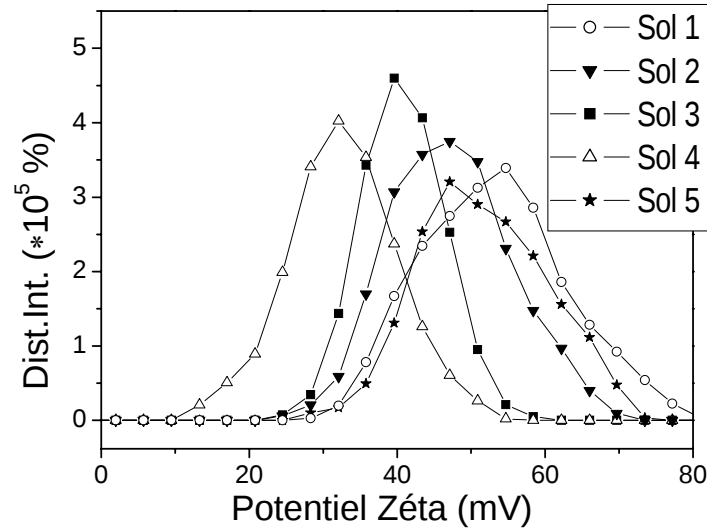
**Tableau 3.2 :** Récapitulatif des conditions de préparation des différentes solutions

| Solutions | Poudres   | Concentration massique de la solution                                                                       |
|-----------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sol 1     | <b>A1</b> | 0,36 g/L (11 mg de <b>A1</b> dans 27 mL eau distillée et 3 mL acide chlorhydrique 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) |
| Sol 2     | <b>A2</b> | 0,43g/L (13 mg de <b>A2</b> dans 27 mL eau distillée et 3 mL acide chlorhydrique 0,1 mol.L <sup>-1</sup> )  |
| Sol 3     | <b>B1</b> | 0,43g/L (13 mg de <b>B1</b> dans 27 mL eau distillée et 3 mL acide chlorhydrique 0,1 mol.L <sup>-1</sup> )  |
| Sol 4     | <b>B2</b> | 0,43g/L (13 mg de <b>B2</b> dans 27 mL eau distillée et 3 mL acide chlorhydrique 0,1 mol.L <sup>-1</sup> )  |
| Sol 5     | <b>B3</b> | 0,43g/L (13 mg de <b>B3</b> dans 27 mL eau distillée et 3 mL acide chlorhydrique 0,1 mol.L <sup>-1</sup> )  |

Les mesures de potentiel zéta et de distribution de taille des particules ont été réalisées à 25°C, à l'aide d'un équipement *Malvern Zetasizer Nano ZS* (Malvern Instruments Ltd., UK) équipé d'un laser He-Ne ( $\lambda = 633$  nm). La figure 3.9 montre la distribution en intensité lumineuse en fonction du potentiel zéta de chaque solution. Dans ce domaine de concentration et de pH, la valeur de potentiel zéta est positive et comprise entre 30 et 55 mV, traduisant ainsi la présence de charges positives à la surface des nanoparticules. A l'exception du sol 5, la valeur du potentiel zéta du BTO diminue de manière monotone lorsque le pH de la solution initiale diminue.

Comparativement aux mesures précédentes réalisées en milieu acide nitrique, le potentiel zéta du sol 1 diminue de 68 mV à 55 mV avec l'acide chlorhydrique. La modification du potentiel zéta peut être attribuée à la nature du contre-ion ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ ) qui va structurer différemment la double couche autour des particules et par suite la mobilité électrophorétique sera affectée. Les valeurs de potentiel des sols 2, 3, 4 et 5 valent

respectivement 46 mV, 40 mV, 32 mV et 50 mV avec une largeur à mi hauteur entre  $\pm 7$  et 10 mV. Dans ce domaine de pH, les solutions colloïdales de BTO et STO sont stables puisque  $\zeta > 30$  mV.

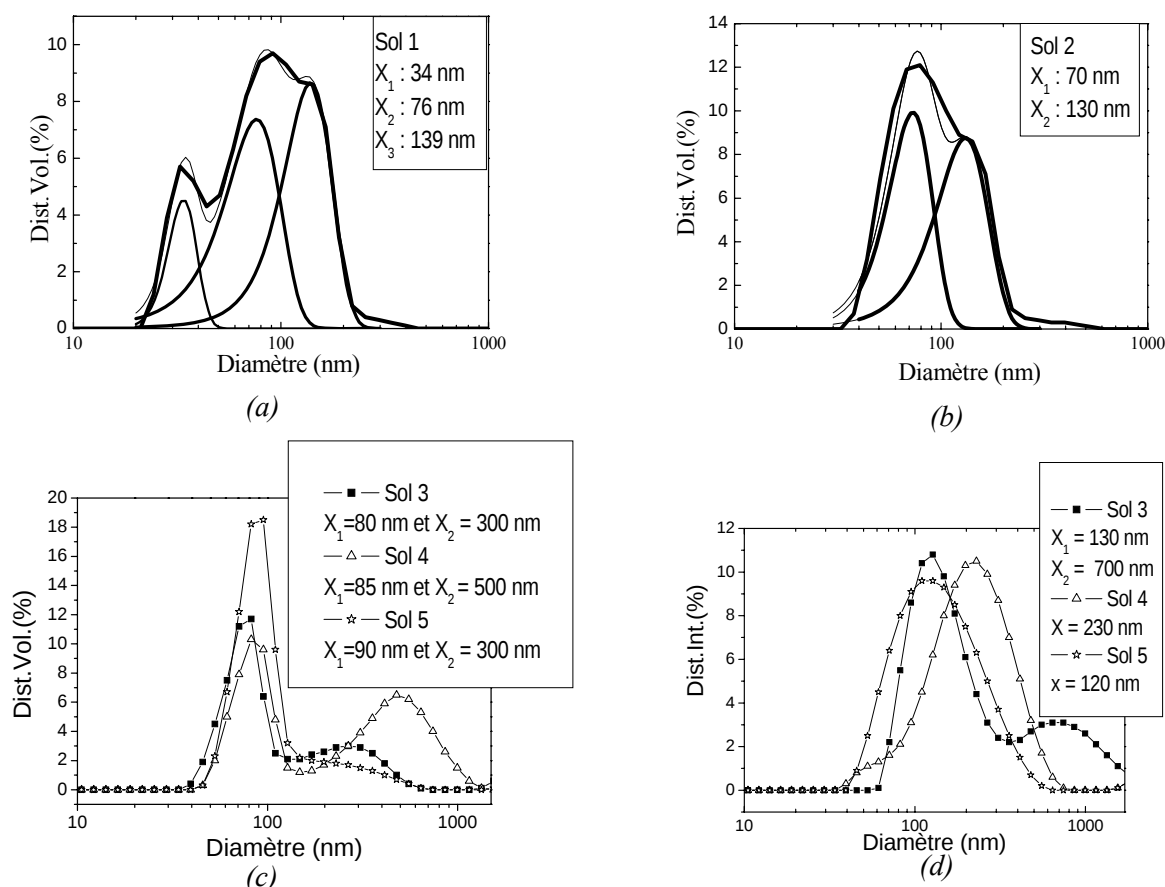


**Figure 3.9 :** Distribution en intensité lumineuse en fonction du potentiel  $\zeta$  des différentes solutions colloïdales de BTO et STO.

Les mesures du diamètre hydrodynamique des nanoparticules en fonction de la distribution volumique, pour les sols 1 et 2 (figure 3.10a et 3.10b), révèlent la présence de nanocristallites de STO et BTO polydisperses. Trois populations peuvent être clairement identifiées dans la solution 1 de STO, elles correspondent à des diamètres moyens de particules de 34 nm (la taille varie entre 100 et 250 nm), 76 nm (la taille varie entre 50 et 100 nm) et 139 nm (la taille varie entre 80 et 200 nm). nm alors que 2 populations quasi équivalentes sont observées dans la solution 2 de BTO avec des tailles moyennes de 70 nm (la taille varie entre 20 et 100 nm) et 130 nm (la taille varie entre 80 et 200 nm). Ceci révèle que la cinétique de croissance des cristallites de STO et BTO lors de la synthèse à partir de TiOCl<sub>2</sub>·1.4HCl·7H<sub>2</sub>O et en l'absence de solvant n'est pas homogène.

Afin de diminuer la dispersion en taille des nanocristallites, les conditions de synthèse ont été modifiées en changeant d'une part la nature du précurseur pour éviter la formation d'espèces parasites chlorées et d'autre part en ajoutant un volume variable de solution aqueuse saturée en Ba(OH)<sub>2</sub> : synthèses notées **B1**, **B2** et **B3**. Les sols correspondants numérotés respectivement 3, 4, 5 présentent deux populations bien séparées (figure 3.10c) de proportions en volume distinctes. La première population possède un diamètre hydrodynamique moyen compris entre 80 nm et 90 nm représentant 60%, 40% et 75% de la distribution volumique respectivement dans les sols 3, 4 et 5. La deuxième population possède une distribution de diamètre plus large qui s'étend entre 300 nm et 1200 nm avec un

maximum entre 300 nm et 500 nm. Les distributions volumiques valent 30%, 50% et 10% pour les sols 3, 4 et 5. La forte intensité du pic à 90 nm et la faible contribution du pic à 300 nm montrent que le sol 5 est quasi monodisperse. Ainsi, dans nos conditions opératoires, l'ajout d'un volume d'eau saturée en  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  supérieur à 2 mL favoriserait la formation de nanocristallites monodisperses. Il est à noter que 10 à 15 % de particules, possédant un diamètre proche de 4  $\mu\text{m}$ , sont présentes dans toutes les solutions et sont attribuées à des impuretés. Ces dernières pouvant être associées aux conditions de préparation des solutions : absence de filtration des solvants, atmosphère polluée par des poussières etc...



**Figure 3.10 :** Distributions volumiques du diamètre hydrodynamique des nanocristallites de BTO et STO dans les solutions, a) 1, b) 2 et c) 3 à 5 et d) distribution en intensité des sols 3 à 5.

L'intensité de la lumière diffusée dépend des dimensions des particules diffusantes et croît rapidement avec celles-ci. La distribution en intensité de lumière diffusée est transformée en distribution volumique grâce à la théorie de Mie. Cette distribution en volume donne une vue plus réaliste de l'importance relative des différentes tailles de particules, et en particulier de la proportion du deuxième pic. La distribution en intensité des nanocristallites de BTO est présentée sur la figure 3.10 d. Un décalage vers des valeurs plus élevées apparaît sur les diamètres moyens des nanoparticules : 130 nm, 230 nm et 120 nm pour respectivement les solutions 3, 4 et 5. Dans cette représentation la contribution du deuxième pic disparaît

totale pour les solutions 4 et 5.

Pour conclure, la solution 5 tend vers une monodispersité avec une taille moyenne des particules de 90 nm (75%) alors que les solutions 3 et 4 possèdent deux populations respectivement à 80 nm et 300 nm et à 85 nm et 500 nm. La solution 4 possède relativement plus de nanocristallites de grande taille. Il semble donc que l'ajout d'eau saturée en Ba(OH)<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel favorise non seulement la monodispersité mais également la taille des nanocristallites. Nous montrerons que cet effet de taille joue un rôle important sur les propriétés diélectriques notamment sur la permittivité.

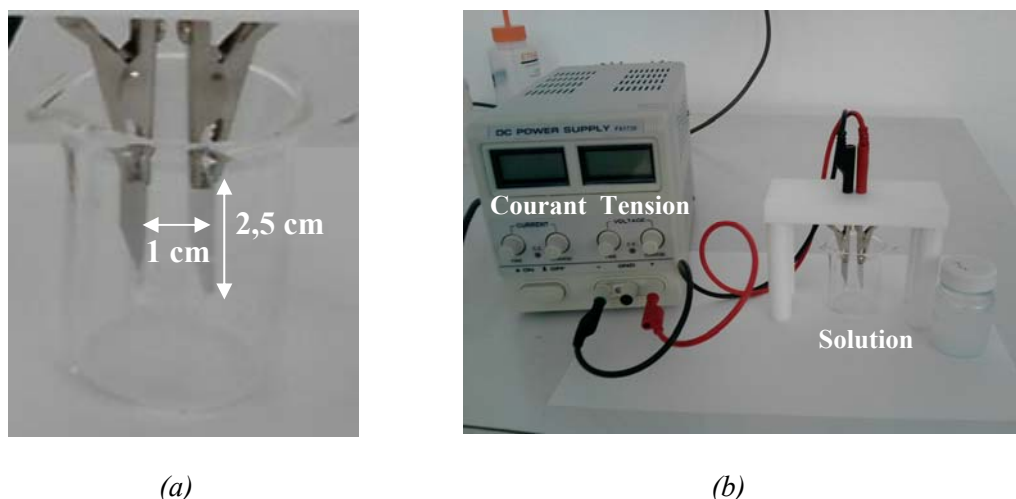
### **3.5 Dépôt électrophorétique et caractérisation des couches**

Dans ce paragraphe, nous présentons tout d'abord les méthodes expérimentales employées lors du dépôt par électrophorèse. Les propriétés structurales des films seront étudiées par microscopie électronique à balayage puis par diffraction de rayons X et nous discuterons finalement les propriétés diélectriques des couches obtenues.

#### **3.5.1 Technique expérimentale du dépôt**

Le dispositif expérimental de dépôt par électrophorèse est présenté sur la figure 3.11. Le système comprend :

1. Un bécher contenant la solution et deux pinces permettant de tenir les deux électrodes. La cathode (-) est constituée d'une feuille de titane de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  et d'une épaisseur de 0,1 mm (Goodfellow, pureté de 99,6 %), l'anode (+) est en platine  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  (Goodfellow, pureté de 99,95%). Les deux électrodes sont placées verticalement dans la solution comme indiqué sur la figure 3.11a. La distance inter-électrode est de 1 cm.
2. Un générateur de tension continu DC (DC power supply FX 1730, figure 3.11b) qui permet de tenir constante la tension (de 0 à 30V) et de mesurer le courant dans le circuit. Les nanoparticules étant chargées positivement, elles se déplacent vers la cathode (-) et le dépôt se fait donc sur la feuille de titane.
3. Un chronomètre digital permet d'ajuster le temps de dépôt.



**Figure 3.11 :** a) Cellule d'électrophorèse et b) équipement utilisé lors du dépôt électrophorétique.

Le protocole suivant a été mis en œuvre pour la réalisation des dépôts :

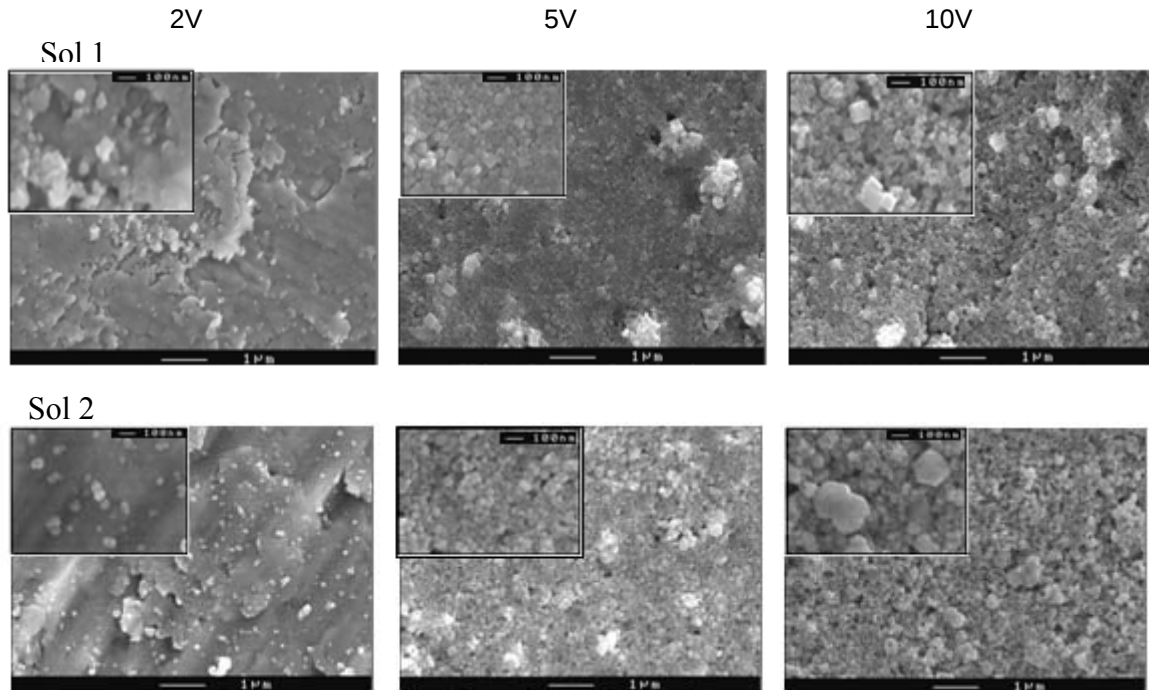
1. Immersion des électrodes dans la solution colloïdale et application d'une tension DC pendant 10 minutes.
2. Retrait immédiat des électrodes après coupure de l'alimentation électrique.
3. Séchage du dépôt dans une étuve à 100°C pendant 30 min.

Trois tensions ont été étudiées afin de réaliser un dépôt homogène sur la totalité de la surface du substrat de titane : 2 V, 5 V et 10 V. Le temps de dépôt étant fixé à 10 min, nous avons étudié en premier lieu l'impact de la tension sur les dépôts réalisés avec les sols 1 et 2, et en deuxième lieu l'impact de la taille des particules sur l'homogénéité des dépôts réalisés à partir des sols 3, 4 et 5. Les propriétés diélectriques des couches obtenues seront discutées à la fin de ce chapitre.

### **3.5.2 Caractérisation morphologique des couches minces**

Les caractérisations morphologiques des dépôts ont été réalisées par MEB à la fois sur la surface et sur la tranche. Le dépôt cristallisé de BTO et STO sur le substrat Ti a également été analysé par DRX.

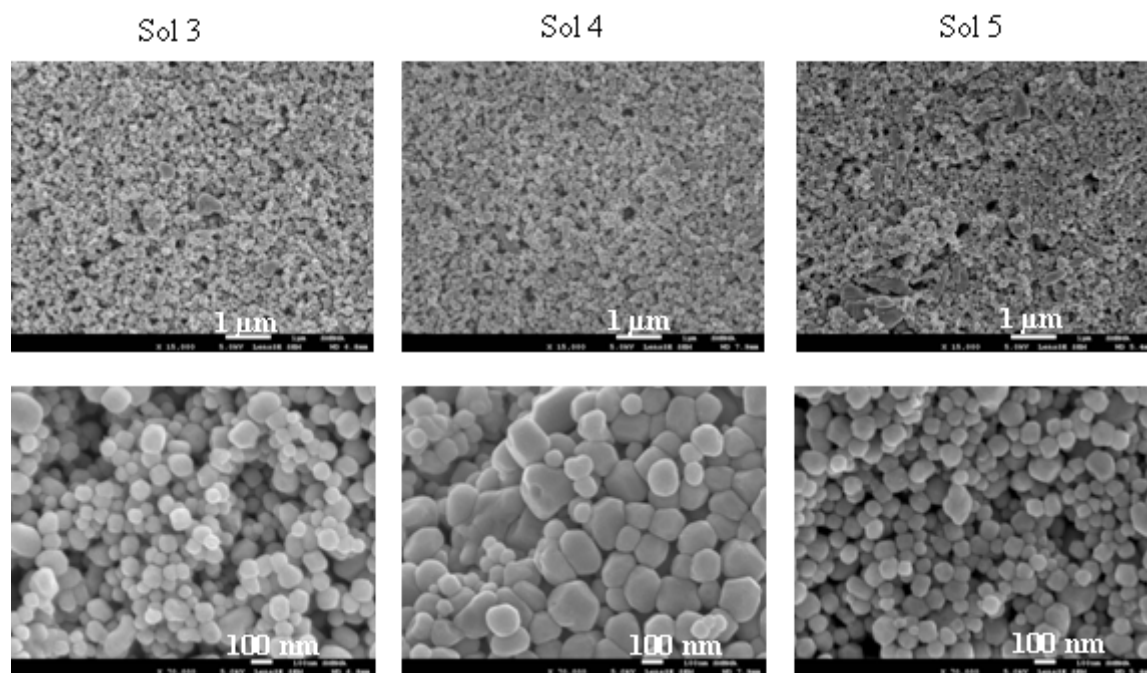
Les images MEB de la figure 3.12 montrent la surface typique de dépôts obtenus à partir de sols 1 et 2 en fonction de la tension de dépôt.



**Figure 3.12 :** Images MEB de couches minces de STO et BTO électrodéposées à partir des sols 1 et 2 à 2 V, 5 V et 10 V pendant 10 min.

Sous une tension de 2V, les images MEB révèlent que seules quelques rares nanocristallites sont déposées sur le substrat de titane. L'augmentation de la tension à 5V provoque un dégagement gazeux sur chaque électrode, dû à l'électrolyse de l'eau. L'analyse MEB montre que la totalité de la surface n'est pas recouverte mais des zones présentent un dépôt homogène. Par application de 10 V, l'électrolyse de l'eau s'amplifie et le dépôt est homogène sur toute la surface de l'électrode.

Par suite, les dépôts avec les sols 3, 4 et 5 ont été réalisés uniquement sous 10 V pendant 10 min. La figure 3.13 présente les images MEB, respectivement pour deux grossissements, de dépôts de BTO réalisés à partir des sols 3, 4 et 5. Quels que soient les sols, le dépôt est homogène et contient des nanocristallites qui forment une couche poreuse. Nous remarquons aussi la présence de trous sur les dépôts due à l'électrolyse de l'eau et donc à la présence de bulles gazeuses au moment du dépôt.

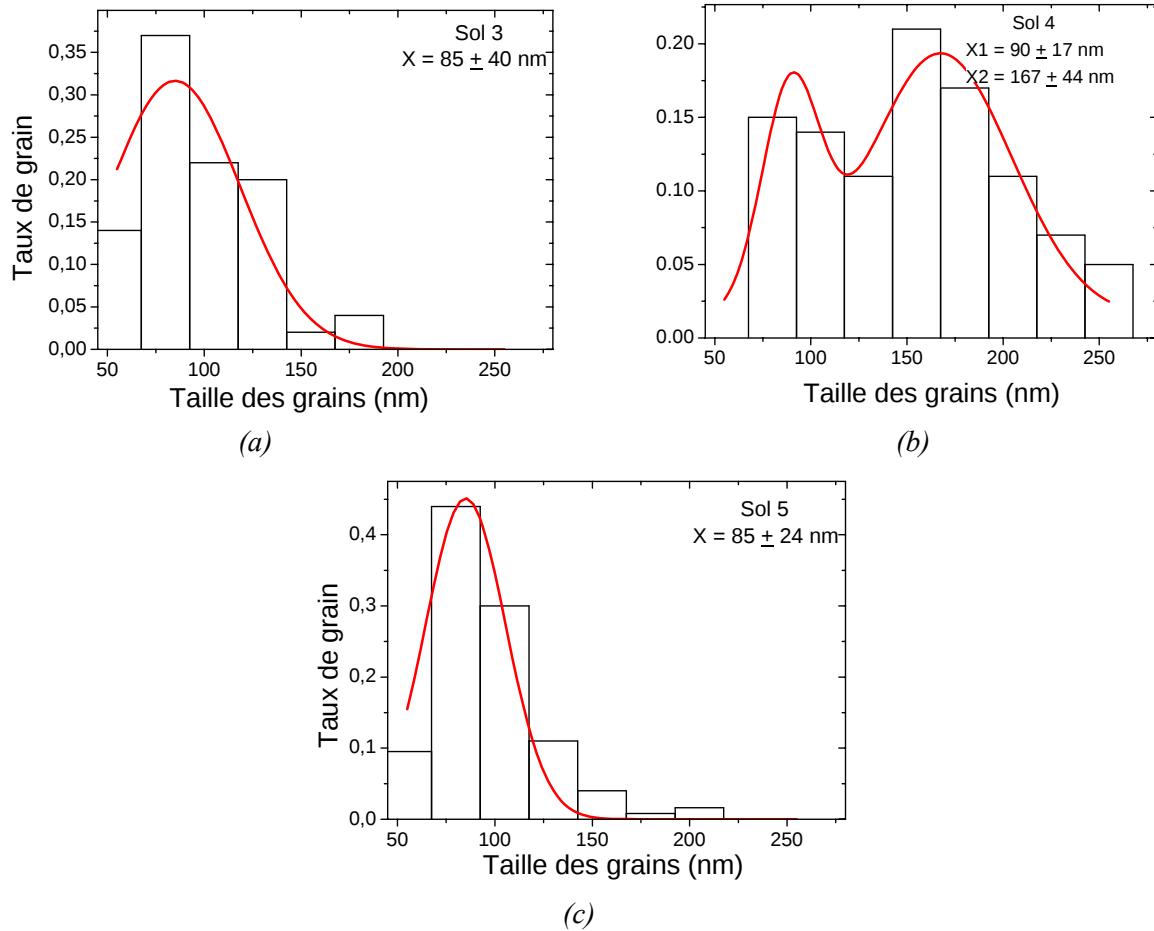


**Figure 3.13 :** Images MEB de couches minces de BTO électrodéposées à partir des sols 3 à 5 à 10 V pendant 10 min.

La taille des nanoparticules a été analysée à partir des images à fort grandissement (faite sur au moins 100 grains). La figure 3.14 montre la distribution en taille pour les solutions 3 à 5 ainsi qu'une modélisation de ces distributions.

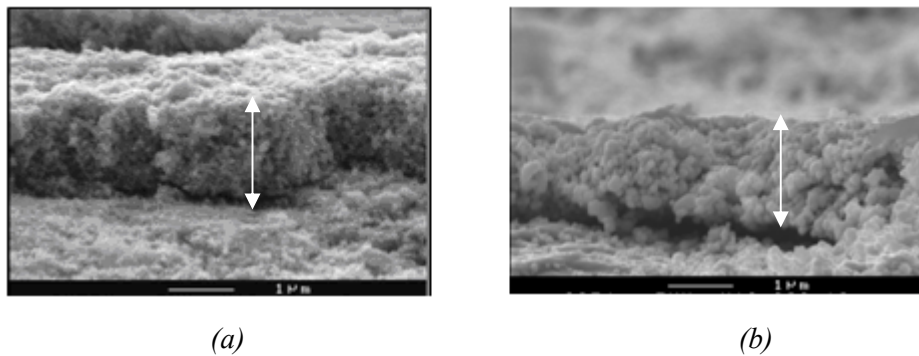
Les couches électrodéposées à partir des sols 3 et 5 présentent une population centrée à 85 nm. Le dépôt obtenu avec la solution 4 comporte également deux populations centrées sur  $90 \pm 17$  nm (46%) et  $167 \pm 44$  nm (54%).

Si ces résultats confirment ceux obtenus par spectroscopie de corrélation de photons (SCP) quant à la taille des populations les plus petites, l'accord pour les grosses particules diffère notablement. Cet écart, 140-200 nm par MEB comparé à 300-500 nm par SCP, ne peut être imputé aux couches de solvation, inhérentes à la mesure du diamètre hydrodynamique, puisqu'elles sont de l'ordre de quelques nanomètres. Il faut admettre que les grosses particules mesurées par SCP résultent vraisemblablement de l'agrégation de cristallites plus petites. Le sol 4 contient la plus forte proportion de cristallites de grande taille aussi bien en MEB qu'en SCP. Ainsi, les nanoparticules de 167 nm observés par MEB peuvent former des agrégats de 500 nm observés par SCP. Cette agrégation peut s'expliquer par une diminution de la densité de charge par unité de surface. La charge de surface des cristallites les plus grosses est en effet plus faible en raison de la diminution du rapport surface sur volume et par suite la valeur du potentiel zêta diminue. C'est ce qui a été observé pour le sol 4 dont la valeur du potentiel zêta est inférieure de 10 à 20 mV de celles des sols 3 et 5.



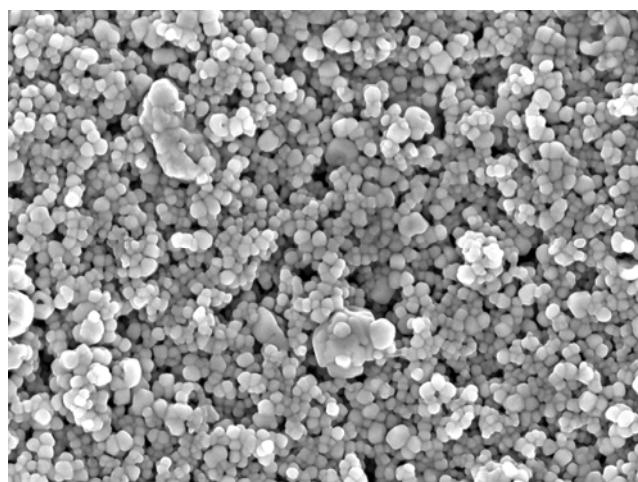
**Figure 3.14 :** Distributions en taille des nanoparticules obtenues par traitement des images MEB prises avec un grandissement de 70000 de la figure 3.13 (échelle 100 nm) pour les dépôts effectués à partir des solutions a) 3, b) 4 et c) 5

L'épaisseur des dépôts, estimée à partir des coupes transverses présentées sur la figure 3.15, est d'environ 1,6  $\mu$ m. Les images MEB montrent que les couches sont poreuses ; l'effet de la porosité sur les propriétés diélectriques des films sera discuté dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

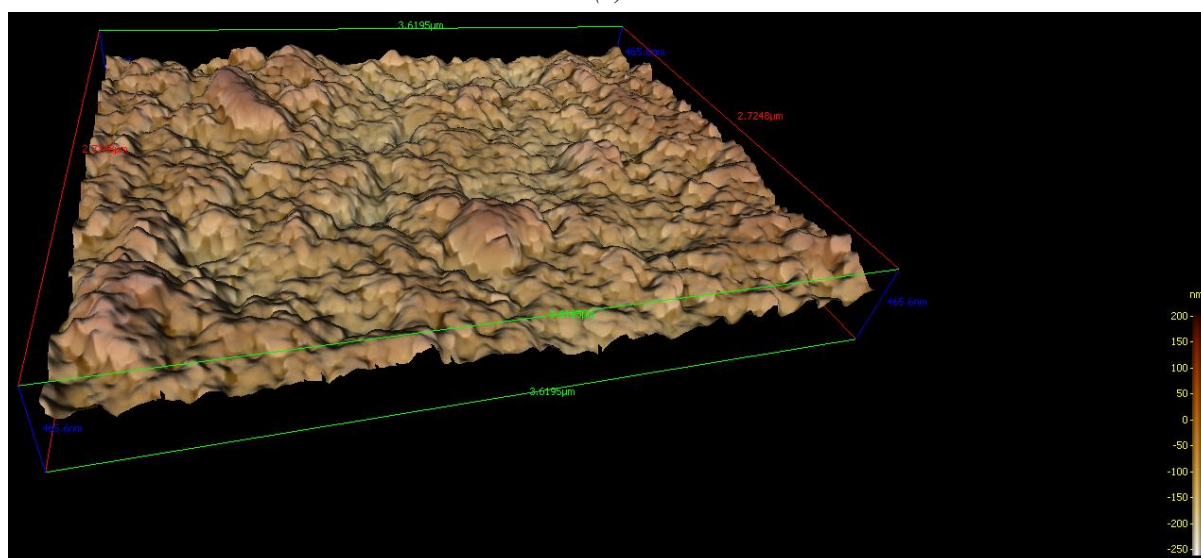


**Figure 3.15 :** Coupes transversales représentatives de couches minces de BTO électrodéposées à 10 V pendant 10 min à partir a) du sol 2 et b) du sol 5. L'épaisseur du dépôt est environ 1,6  $\mu$ m.

L'acquisition d'une image 3D sur une surface d'environ  $2,7 \times 3,6 \mu\text{m}^2$  (figure 3.16a) à l'aide du logiciel MEX de la société ALICONA, a permis de qualifier le dépôt réalisé à partir de la solution 2. La surface topographique du film est représentée sur la figure 3.16b avec une échelle verticale allant de -265 nm à +200 nm. La rugosité moyenne de l'aire explorée est voisine de 63 nm avec une hauteur de pic maximale de 204 nm et une profondeur de vallée maximale de 261 nm. L'analyse de la surface topographique permet également d'exprimer le volume de matériau ( $V_{mc} = 0,0566 \text{ mL/m}^2$ ) et le volume de vide ( $V_{vc} = 0,0795 \text{ mL/m}^2$ ). Cette analyse montre que les surfaces sont rugueuses et que les dépôts présentent également une porosité certaine.



(a)

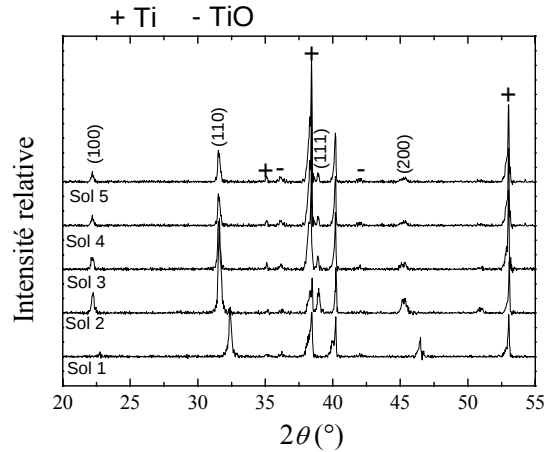


(b)

**Figure 3.16 :** a) Image MEB du dépôt fait à partir de solution 2 obtenue avec un agrandissement de 30000 b) Surface topographique d'un film électrodéposé à partir de la solution 2 (l'échelle vertical varie de +200 nm à -265 nm)

Une analyse par diffraction des rayons X montre, à côté des phases attendues de BTO

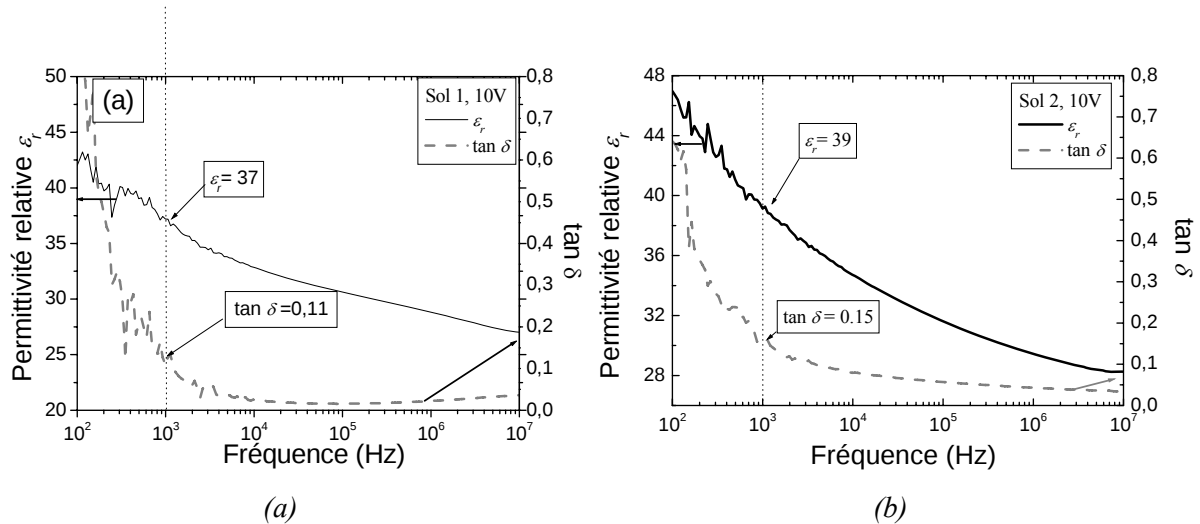
et STO et du substrat de titane, des pics de faible intensité situés à  $2\theta = 36.2^\circ$  et  $2\theta = 42.06^\circ$  (figure 3.17) attribuables à une variété cubique distordue de monoxyde de titane ( $\text{TiO}$ ) déjà reportée par Yu et al [34]. Nous avons identifié ces raies de  $\text{TiO}$  par DRX également sur le substrat de titane sans dépôt, montrant que ces dernières ne proviennent pas de l'électrodéposition mais d'une probable préoxydation partielle du substrat.



**Figure 3.17 :** Diffractogramme RX de couches minces de STO et BTO électrodéposées à partir des sols 1-5 à 10 V pendant 10 min.

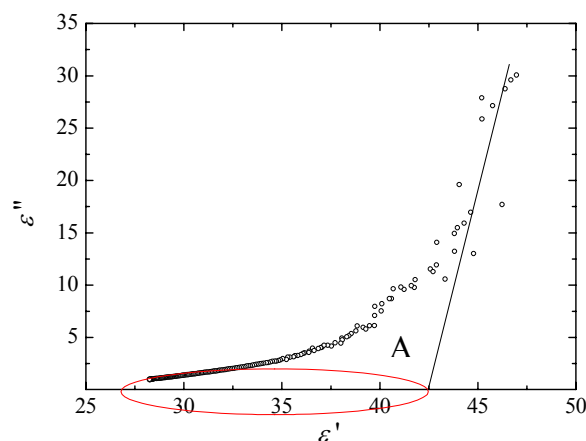
### 3.5.3 Propriétés diélectriques et modélisation de la permittivité

Sur la figure 3.18 sont représentées la permittivité relative et les pertes diélectriques des films de STO et de BTO obtenus respectivement à partir des solutions 1 et 2 par un dépôt à 10 V pendant 10 minutes. Dans les 2 cas, on remarque une permittivité relativement faible qui varie peu dans une gamme de fréquences allant de 1 kHz à 10 MHz ( $\epsilon_r$  évolue de 40 à 30). A température ambiante, STO présente une forte permittivité (matériau « *high-k* ») bien que paraélectrique. BTO est, quant à lui, ferroélectrique dans une phase quadratique. Nous avons cependant observé dans notre poudre la présence d'une deuxième phase cubique, donc a priori paraélectrique. En outre, la porosité de nos dépôts est estimée à 30%. La faible valeur expérimentale observée de la permittivité peut ainsi s'expliquer d'une part par le fait que les mesures effectuées sur les films ne reflètent pas uniquement les propriétés du matériau mais tiennent également compte de la porosité du dépôt et, d'autre part, dans le cas de BTO, que la présence de la phase cubique diminue également la permittivité effective du matériau. Celle-ci est alors considérablement plus faible que celle des matériaux purs.



**Figure 3.18 :** Evolutions de a) la permittivité relative  $\epsilon_r$  et b) des pertes  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence des couches électrodéposées à partir des sols 1 et 2 à 10 V pendant 10 min.

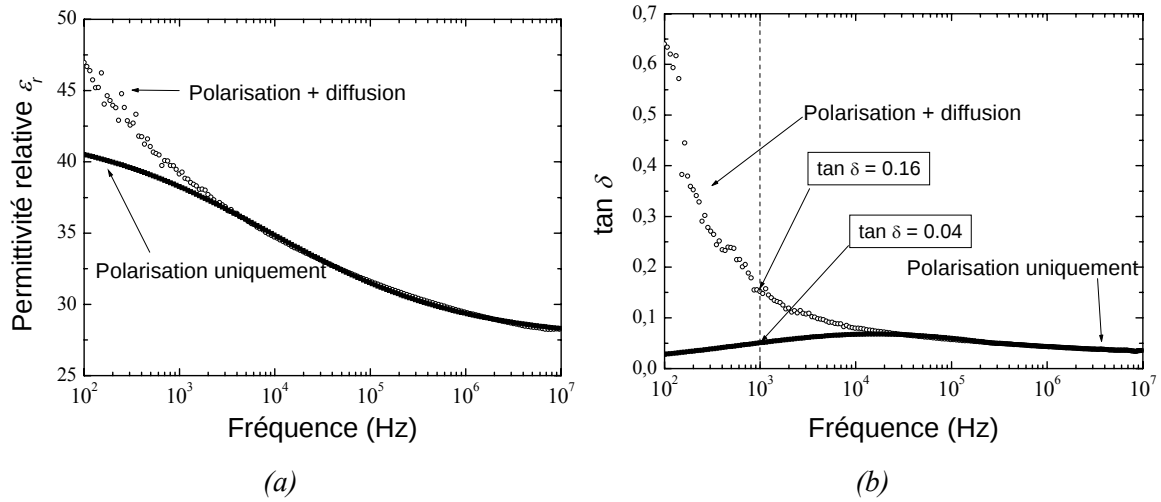
Aux basses fréquences, une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques est observée. Des pertes élevées à basses fréquences indiquent la présence d'un courant de fuite dû à la diffusion dans le matériau, courant sans doute lié à la présence de la porosité importante dans les couches. Le diagramme d'Argand ( $\epsilon''(\omega)$  en fonction de  $\epsilon'(\omega)$ ) permet d'estimer la contribution de la diffusion comme indiqué en annexe 1. En effet, sur le diagramme de la figure 3.19, la ligne d'asymptote traduit les pertes par diffusion et l'ellipse la contribution de la diffusion. Cependant, les valeurs expérimentales de  $\epsilon''$  décrochent de l'ellipse pour des valeurs faibles de  $\epsilon'$  et rejoignent l'asymptote pour des pertes élevées. Dans la zone A, les valeurs de  $\epsilon''$  élevées indiquent des phénomènes autres que la contribution de la diffusion et de la polarisation.



**Figure 3.19 :** Diagramme d'Argand  $\epsilon''$  (permittivité imaginaire) en fonction de  $\epsilon'$  (permittivité réelle) des mesures de permittivité de la couche électrodéposée à partir de la solution 2.

Une meilleure visibilité sur les propriétés diélectriques est obtenue après élimination de la contribution de la diffusion à la permittivité complexe (figure 3.20). Les parties réelles

de la permittivité avec et sans contribution de la diffusion, présentées sur la figure 3.20a, montrent que la diffusion ne joue plus un rôle notable au delà de 10 kHz. La figure 3.20b montre les pertes diélectriques en distinguant également la contribution due à la diffusion. Ainsi, si l'on prend uniquement en compte les effets de la polarisation, les pertes sont maximales à 25 kHz ( $\tan \delta \approx 0.07$ ). A 1 kHz,  $\tan \delta$  passe de 0,16 avec diffusion à 0,04 sans diffusion.



**Figure 3.20 :** Evolutions a) de la permittivité relative  $\epsilon_r$  et b) des pertes diélectriques  $\tan \delta$ , avec et sans contribution de la diffusion, en fonction de la fréquence pour un film de BTO déposé à partir de la solution 2.

Afin de remonter à la permittivité relative de la phase quadratique de BTO, une modélisation de la permittivité du dépôt a été effectuée. Nous prenons en compte :

- la présence des deux phases BTO quadratique et BTO cubique,
- le pourcentage obtenu par affinement Rietveld (65% quadratique et 35% cubique, cf. chapitre 2),
- une permittivité  $\epsilon_c = 5,24$  de la phase cubique [36] et
- une porosité estimée à 30%.

La formule de Lichtecker permet a priori de remonter à la permittivité effective  $\epsilon_{eff}$  d'un matériau composite. Pour la mettre en application, nous avons suivi l'approche de Bouzit *et al* [37] :

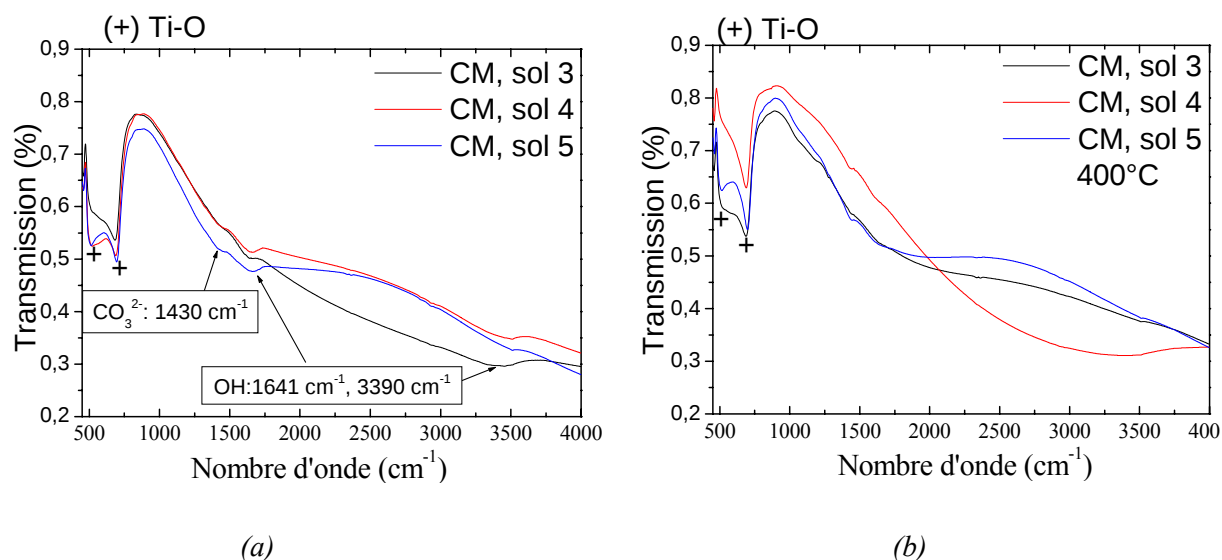
$$\ln \epsilon_{eff} = \sum_i p_i \ln \epsilon_i$$

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \text{la permittivité relative du matériau } i \\ p_i &= \text{la fraction volumique} \end{aligned} \quad (3.15)$$

En tenant compte d'une fraction volumique de 0,3 pour l'air, de 0,245 pour BTO cubique et de 0,455 pour BTO quadratique, et en considérant la permittivité effective  $\epsilon_{eff} = 30$  à 1 MHz, la modélisation conduit à une permittivité relative  $\epsilon_t = 700$  pour BTO quadratique. Il n'est

cependant pas évident de comparer cette valeur avec des données de la littérature car la permittivité de la phase quadratique dépend entre autres de la taille des nanoparticules. Cependant, le travail effectué par Zhao *et al.* indique une valeur de  $\varepsilon_i$  entre 700 et 1000 pour des particules de taille de l'ordre de 100 nm [38] ce qui concorde donc avec notre observation. Des mesures de la masse déposée effectuées à l'aide d'une balance de haute précision pourraient compléter notre étude afin de remonter à la loi cinétique relative à notre dépôt et à une meilleure estimation de la porosité.

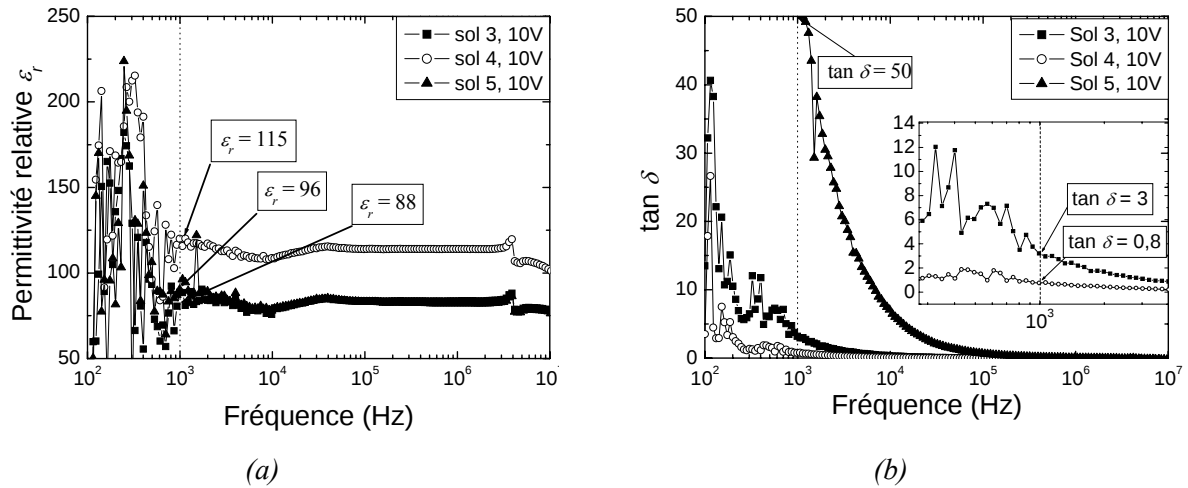
Les mesures diélectriques des dépôts réalisés à partir des solutions 3 à 5 ont révélé des pertes très élevées (avant traitement thermique supplémentaire). La présence de groupements carbonates et hydroxyles liés au matériau pourrait être à l'origine d'un courant de diffusion dans la couche et donc des pertes élevées. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude par spectroscopie infrarouge sur l'effet d'un traitement thermique à 400°C pendant 2 h a été effectuée (Figure 3.21).



**Figure 3.21 :** Spectres infrarouge des couches minces électrodéposées a) avant recuit et b) après recuit à 400°C, respectivement pour les sols 3 à 5.

Les spectres IR avant traitement thermique (figure 3.21a) montrent la présence de groupements carbonates à 1430 cm<sup>-1</sup> et de groupements OH à 1641 cm<sup>-1</sup> et 3390 cm<sup>-1</sup> [39]. Après traitement thermique à 400°C (figure 3.21b), les pics relatifs à ces groupements sont à peine visibles, montrant ainsi une élimination quasi-complète de ces groupements.

La figure 3.22 représente les propriétés diélectriques des couches de BTO déposées à partir des solutions 3 à 5 et ayant subi un recuit à 400°C.



**Figure 3.22 :** a) Permittivité relative  $\epsilon_r$  et b) pertes diélectriques  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence (avec un insert permettant de voir mieux les pertes à  $10^3$  Hz) pour des couches électrodéposées à partir des sols 3 à 5 après recuit à  $400^\circ\text{C}$

Pour des fréquences supérieures à 1 kHz, la permittivité relative varie peu (figure 3.32a) autour de  $\epsilon_r = 85$  dans le cas des solutions 3 et 5 et de  $\epsilon_r = 115$  pour la solution 4. Le dépôt obtenu dans le cas de cette dernière solution montre une taille plus élevée des particules (cf. figures 3.24 et 3.25) ce qui pourrait être à l'origine de cette différence, comme déjà rapporté par Hoffmann et Waser [40].

Les pertes diélectriques présentées sur la figure 3.22b montrent des valeurs élevées aux basses fréquences ce qui laisse supposer un courant de diffusion. Bien que les groupements hydroxyles et carbonates aient été réduits par le traitement thermique, des groupes résiduels ou d'autres pourraient être localisés aux joints de grains et contribuer ainsi à la diffusion. Une augmentation du nombre de joints de grains dans la couche (effet à rapprocher de celui d'une diminution de la taille des cristallites) et l'augmentation de la quantité du solvant (favorisant l'apparition de groupements hydroxyles) seraient ainsi reliées à une augmentation du courant de diffusion. En ce sens, le sol 4 semble présenter un bon compromis. Cependant, une étude plus poussée devrait être menée afin d'éclaircir l'origine des pertes importantes à basses fréquences.

### 3.6 Conclusion

L'électrodéposition est une technique permettant de déposer des couches minces à basses températures. La cinétique du dépôt a été largement étudiée par Sarkar et Nicholson [18] et par Hamaker [3] avant eux. Ces travaux permettent de prédire la masse électrodéposée en fonction du temps, si on connaît la mobilité électrophorétique, la surface du dépôt, le champ appliqué ainsi que la concentration de la solution. Bien qu'il s'agisse d'une technique connue, plusieurs paramètres, indispensables pour la réussite du dépôt, sont à maîtriser. La

réalisation par électrophorèse demande une solution colloïdale stable. Ainsi, nous avons développé plusieurs solutions (tableau 3.2) en modifiant, dans la technique de synthèse de poudres, la quantité de solvant ajouté et la nature du précurseur de titane. La concentration en poudre au niveau de toutes les solutions a été maintenue constante.

Une élaboration à  $\text{pH} = 2$  a été retenue qui est le milieu le plus favorable pour la stabilité de la solution colloïdale, car le potentiel zéta atteint une valeur supérieure à 30 mV pour toutes les solutions. A ce pH, la neutralisation des carbonates, identifiés au niveau des poudres (cf. chapitre 2), est favorisée. Une étude par spectroscopie de corrélation de photons a été effectuée sur les différentes solutions permettant ainsi de conclure que les solutions 1 et 2 sont polydisperses avec deux (sol 2) ou trois (sol 1) populations équivalentes dont la taille moyenne est de 70 nm et 130 nm (sol 2) et de 34 nm, 76 nm et 139 nm (sol 1). Ces deux solutions ont été élaborées à partir des poudres synthétisées sans ajout de solvant.

Afin d'étudier l'influence éventuelle sur la taille de grains (dans l'objectif d'obtenir une solution monodisperse) une élaboration des poudres en milieu aqueux a été choisie dans le cas des solutions 3 à 5. Ces solutions présentent deux populations non équivalentes bien séparées en taille et dont les proportions varient : la première population possède un diamètre hydrodynamique moyen compris entre 80 nm et 90 nm représentant 60%, 40% et 75% de la distribution volumique respectivement dans le cas des sols 3, 4 et 5 et la deuxième possède une distribution de diamètre plus large qui s'étend entre 300 et 1200 nm avec un maximum entre 300 nm et 500 nm ayant une distribution volumique de 30%, 50% et 10% pour les sols 3, 4 et 5. La solution 5 tend vers une monodispersité avec une taille moyenne des particules majoritaires (en distribution volumique) de 90 nm et la solution 4 est la plus riche en particules de grande taille (en distribution volumique) avec une taille moyenne centrée sur 150 nm (cf. figure 3.10). Quant au sol 3, les deux populations coexistent mais elles restent plus concentrées en particules de petite taille. L'aggrégation de nanoparticules, observée dans différents cas par spectroscopie à corrélation de photons, cependant, ne semble pas se reproduire lors du dépôt des films.

Afin de trouver les conditions de dépôt par électrophorèse, permettant le meilleur recouvrement des substrats, une étude préalable sur les solutions 1 et 2 a été menée. Ces conditions ( $U_{\text{DC}} = 10 \text{ V}$ , appliqué pendant 10 minutes) ont été utilisées ultérieurement pour la réalisation des dépôts à partir des solutions 3, 4 et 5.

Les caractérisations structurales par MEB de couches électrodéposées montrent une morphologie granulaire et une porosité élevée des films. Une analyse de la taille de grains des dépôts obtenus a permis de démontrer que les couches obtenues à partir des solutions 3 et 5 sont formées essentiellement de particules de petit diamètre de 85 nm avec une proportion de 90% alors que la couche obtenue avec la solution 4 est constituée de deux populations de particules (une de petit diamètre, 85 nm, avec une proportion de 46% et une, de plus grand diamètre, 160 nm, avec une proportion de 54%). L'analyse 3D de la topographie du film a permis de déterminer la rugosité de la surface (typiquement 65 nm).

Les caractérisations diélectriques montrent tout d'abord une permittivité qui apparaît, à

première vue, très faible. Cependant, si l'on prend en compte une porosité des dépôts d'environ 30% et, dans le cas de BTO, la co-existence de deux phases (dont une est cubique et donc paraélectrique), il est clair que la permittivité effective des couches doit fortement chuter. Ceci est confirmé par les mesures effectuées ( $\epsilon_{r,\text{STO}} = 30$  à  $40$  et  $\epsilon_{r,\text{BTO}} = 40$  à  $115$  pour les différentes solutions). De plus, la modélisation selon le formalisme de Bouzit *et al.* [37] d'un composé à trois constituants permet de remonter à la permittivité relative de la phase quadratique de BTO. Nous obtenons une valeur d'environ  $700$ , ce qui est cohérent avec les résultats de ZHAO *et al.* qui indiquent une valeur de  $\epsilon_r$  entre  $700$  et  $1000$  pour des particules de taille approximative égale à  $100$  nm.

La présence aux basses fréquences de pertes diélectriques élevées indique un courant de diffusion important. Ainsi, basé sur le diagramme d'Argand, nous avons essayé de séparer les contributions de la polarisation et du courant de diffusion à la permittivité complexe. Il paraît que d'autres phénomènes non encore identifiés contribuent aux pertes à basses fréquences.

Compte tenu du procédé de synthèse des poudres, des groupements hydroxyles et carbonates sont susceptible d'apparaître dans les couches déposées. Ces groupements, mis en évidence par IR, peuvent être éliminés par un traitement thermique post-dépôt. Nous avons ainsi procédé à un tel traitement à  $400^\circ\text{C}$  dans le cas des solutions 3 à 5. Parmi ces couches, les propriétés diélectriques du film obtenu à partir de la solution 4 présentent les plus faibles pertes ( $\tan \delta = 0,86$ ) à  $1\text{kHz}$  avec une permittivité relative à cette fréquence de  $115$ . Une étude plus poussée sera nécessaire pour mieux cerner l'influence des propriétés morphologiques et structurales des dépôts sur la permittivité complexe du matériau.

## Bibliographie

- [1] F. F. Ruess., *Mem. Sc. Imp. Natur. Moscou*, 2, p. 327, **1809**.
- [2] E. Harsanyi, *U.S. Patent N° 1897, 902*, **1933**.
- [3] B. Ferrari, R. Moreno, "EPD Kinetics: A review", *Journal of European Ceramic Society*, 20,p.1069-1078, **2010**
- [4] J.-P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde", *InterEditions/CNRS Editions*, **1994**
- [5] H. Helmholtz, "Studien über elektrische Grenzsichten". *Ann. Phys.*, 7, p. 337, **1879**.
- [6] M. J. Rosen, "Surfactants and interfacial phenomena", *Wiley and Sons*, **2004**
- [7] G. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte". *Ann. Phys.*, 7, p. 129, **1917**
- [8] D. L. Chapman, "Contribution to the theory of electrocapillarity". *Phyl. Mag.*, 25, p. 475, **1913**
- [9] O. Stern, "Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht". *Z. Electrochem.*, 30, p. 508. **1924**
- [10] R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science",: *Oxford university press*, Second ed. **2001**
- [11] Ling, Z., Z. Jiwei, et al. "Dielectric Properties of Electrophoretically Deposited and Isothermally Pressed BaTiO<sub>3</sub> Thick Films" *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6), p. 2075-2077, **2008**
- [12] Song, H.-J. and Y.-J. Park "Fabrication of BaTiO<sub>3</sub> films on titanium by microarc oxidation method and improvement of bioactivity by electric poling treatment." *Materials Letters*, 61(16), p. 3473-3476, **2007**
- [13] Wu, Y. J., J. Li, et al. "Preparation of nano-structured BaTiO<sub>3</sub> thin film by electrophoretic deposition and its characterization." *Journal of the European Ceramic Society* 25(12), p. 2041-2044, **2005**.
- [14] Wu, Y., J. Li, et al. "Low-temperature synthesis of barium titanate thin films by nanoparticles electrophoretic deposition." *Journal of Electroceramics*, 21(1): 189-192., p.189-192, **2008**.
- [15] R.-F. Louh, Y.-H. Hsu, "Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique", *Materiels Chemistry and Physics*, 79, p. 226-229, **2003**.
- [16] H. Kollmans, *Philips Res.Rep.*, 10, p. 161-193, **1955**
- [17] Y. Hirata, A.Nishimoto and Y. Ishisara, "Forming of alumina powder by electrophoretic deposition", *Journal of Ceram.Soc.Jpn.Int.Ed.*, 99, p.105-109, **1991**

- [18] P. Sarkar and P.S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): mechanism, kinetics and application", *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8), p. 1897-2002, **1996**
- [19] F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin, *Journal of Mater.Sci.Lett.*, 11, p.272-275, **1992**
- [20] M. Shimbo, K. Tanzawa, M. Miyakawa, T. Emoto, *Journal of Electrochem.Soc.*, 132, p.393-398, **1985**
- [21] E. Sluzky, K. Hesse, *Journal of Electrochem. Soc.*, 136, p.2724-2727, **1989**
- [22] P.E. Pierce, *Journal of Coat. Techn.*, 53(672), p.52-67, **1981**
- [23] M.N. Patel, R.D. Williams, R.A. May, H. Uchida, K.J. Stevenson, K.P. Johnston, "Electrophoretic deposition of Au nanocrystals inside perpendicular mesochannels of TiO<sub>2</sub>", *Cem.Mater.*, 20(19), p.6029-6040, **2008**
- [24] J. Will, M. K. M. Hruschka, L. Gubler and L. J. Gauckler, "Electrophoretic deposition of zirconia on porous anodic substrates", *Journal of American Ceramic Society*, 84(2), p.328-332, **2001**
- [25] C.Y. Chen, S. Y. Chen, and D. M. Liu, "Electrophoretic deposition forming alumina membranes" *Acta.Mater.*, 47(9), p.2717-2726, **1999**
- [26] H. Yaseen, S. Baltianski, et al. "Cathodic electrophoretic deposition of barium titanate films from aqueous solution." *Journal of Materials Science*, 42(23), p. 9679-9683, **2007**
- [27] J. Zhao, X. Wang, et al. "Electrophoretic deposition of BaTiO<sub>3</sub> films from aqueous suspensions." *Materials Chemistry and Physics*, 99(2-3), p. 350-353, **2006**
- [28] L. Zhang, J. Zhai, et al. "Dielectric properties of barium strontium titanate thick films prepared by electrophoretic deposition." *Materials Research Bulletin*, 44(5), p. 1058-1061, **2009**
- [29] R.-F. Louh, and Y.-H. Hsu. "Fabrication of barium titanate ferroelectric layers by electrophoretic deposition technique." *Materials Chemistry and Physics*, 79(2-3), p. 226-229, **2003**
- [30] J. Zhang and B. I. Lee. "Electrophoretic Deposition and Characterization of Micrometer-Scale BaTiO<sub>3</sub> Based X7R Dielectric Thick Films." *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10): 2417-2422, **2000**
- [31] Y. Wu, J. Li, et al. "Fabrication and characterization of micropatterned barium titanate ceramics." *Journal of Electroceramics*, 21(1), p. 67-71, **2008**
- [32] J. Wang, and M. Kuwabara "Moldless micropatterning of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via electrophoretic deposition: A simple and feasible method." *Journal of Electroceramics*, 24(2), p. 104-109, **2010**.
- [33] E. Gileadi *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials*

Scientists, p. 172, *Publisher: (VCH, New York, N. Y.)* **1993**

[34] T.-H. Yu, S.-J. Lin, P. Chao, C.-S. Fang, C.-S. Huang, *Acta Geol.Sinica*, 2, 202, **1974**

[35] R. Coelho, B. Aladenize « Les diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants » *Hermès, Paris* **1993**

[36] T. Trautmann, C. Falter, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, p. 5955–5977, **2004**

[37] N. Bouzit, J.M. Forniés-Marquina, A. Benhamouda, N. Bourouba, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38, p.147–152, **2007**.

[38] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, and P. Nanni, *Phys. Rev. B* 70 024107-1-8, **2004**.

[39] Vicki H. Grassian, *Surface Science*, 602, p.2955, **2008**

[40] S. Hoffmann and R. Waser, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, p.1339-1343, **1998**

## Chapitre 4 : Croissance par voie solvothermale d'oxydes de titane et titanates, in-situ sur substrat de titane

## Table des matières

|                                                                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre 4 : Croissance par voie solvothermale d'oxydes de titane et titanates, in-situ sur substrat de titane                                                                         | 111        |
| <b>4.1 Introduction</b>                                                                                                                                                                | <b>113</b> |
| <b>4.2 Elaboration de couches de <math>\text{TiO}_2</math> par voie solvothermale et réactivité avec une solution de <math>\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}</math></b> | <b>113</b> |
| 4.2.1 Elaboration de $\text{TiO}_2$ en milieu basique ( $\text{NaOH}$ ) et réactivité avec $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                                          | 114        |
| 4.2.2 Elaboration de $\text{TiO}_2$ en milieu oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et réactivité avec $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                                 | 118        |
| <b>4.3 Elaboration in-situ sur substrat de titane d'une couche de BTO à basse température par voie solvothermale</b>                                                                   | <b>122</b> |
| 4.3.1 Caractérisation structurale des couches minces de BTO                                                                                                                            | 125        |
| 4.3.2 Propriétés diélectriques des couches minces de BTO                                                                                                                               | 132        |
| <b>4.4 Conclusion</b>                                                                                                                                                                  | <b>135</b> |
| Bibliographie                                                                                                                                                                          | 137        |

## **4.1 Introduction**

Si l'électrodéposition de nanoparticules de BTO et STO présentée lors du chapitre précédent, permet l'obtention de couches à basse température, le procédé mis en œuvre nécessite de nombreuses améliorations afin d'accéder à des films denses. Le contrôle des paramètres température, temps, proportion des espèces et nature du solvant gouvernent la qualité cristallographique et la taille/morphologie des nanoparticules lors de l'étape solvothermale. L'obtention de solutions colloïdales stables impose un ajustement du pH. Enfin, le procédé de dépôt par électrophorèse nécessiterait un contrôle de la cinétique de croissance du dépôt par une optimisation de la viscosité du milieu. Afin de s'affranchir de ces différentes contraintes et d'obtenir des couches denses, une des voies envisagées consiste à faire croître les nanoparticules de BTO et STO directement sur substrat de titane. Au cours de ce chapitre nous présentons les résultats obtenus lors de la synthèse par voie solvothermale de couches minces de BTO et STO in-situ sur substrat de titane. Deux voies sont explorées :

- la première, indirecte, consiste à élaborer des couches de  $\text{TiO}_2$  à basse température puis à préparer la perovskite par réaction avec des solutions de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  de différentes concentrations,
- la deuxième consiste à traiter à basse température une feuille de titane en présence d'un large excès d'une solution de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

## **4.2 Elaboration de couches de $\text{TiO}_2$ par voie solvothermale et réactivité avec une solution de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$**

L'élaboration, en particulier par voie électrochimique (traitement anodiques), de couches de  $\text{TiO}_2$  a fait l'objet de nombreuses publications [1,2,3,4,5]. Récemment, certaines relatent l'obtention, à partir de substrats de titane, de nanotubes d'oxyde de titane amorphes qui, après recuit à température modérée (400-600°C), conduisent à la formation d'anatase. Les dépôts peuvent être réalisés en milieu aqueux (acide, neutre ou basique) [6], en présence d'électrolytes [7], soit en milieu non aqueux avec une faible quantité d'ions fluorure [8, 9]. D'autres approches comme des synthèses par voie hydrothermale/solvothermale [10, 11, 12] permettent l'obtention de différentes morphologies de  $\text{TiO}_2$  : nanofils ou nanotubes. Les réactions se produisent généralement soit en milieu basique [13,14] avec une solution d'hydroxyde de sodium soit en milieu acide [15] par ajout d'acide chlorhydrique. Différents substrats peuvent être utilisés comme le titane ou des oxydes transparents conducteurs (OTC), mis en œuvres pour la réalisation de cellules solaires de type Grätzel.

Les couches minces de  $\text{TiO}_2$ , présentées lors de ce chapitre, résultent d'une oxydation chimique de feuilles de titane par un traitement solvothermal à basse température (150°C à 200°C) en milieu basique,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  et/ou oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La formation de la couche perovskite  $\text{SrTiO}_3$  pourrait être obtenue, dans un second temps, par réaction (solvothermale)

de  $\text{TiO}_2$  avec une solution d'hydroxyde de strontium.

#### 4.2.1 Elaboration de $\text{TiO}_2$ en milieu basique (NaOH) et réactivité avec $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) indiquant que le titane métallique est instable en milieu basique, nous avons procédé, dans un premier temps, à son oxydation à l'aide d'une solution de NaOH. Par ailleurs, il a été observé, lors des études antérieures [16,17,18] que la variété anatase pouvait être stabilisée à basse température ( $T < 150^\circ\text{C}$ ) pour un rapport particulier  $(\text{OH})/\text{Ti} = 0,8$  soit dans un domaine étroit de pH proche de 11,5.

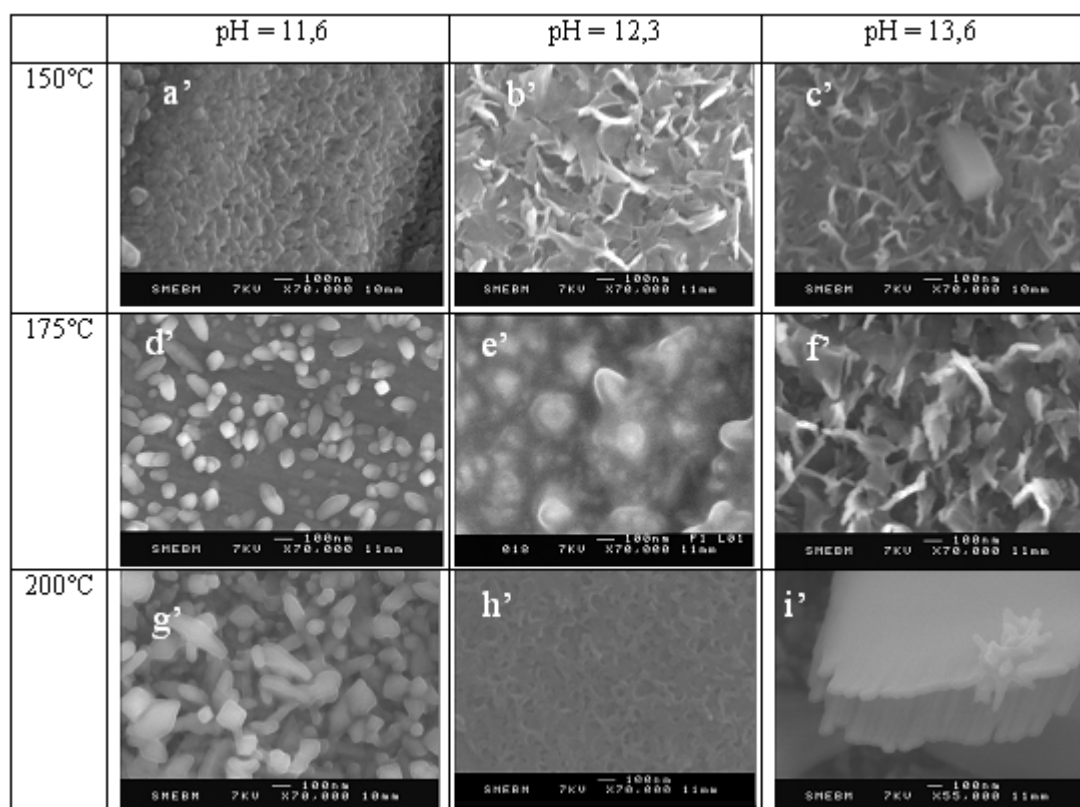
##### Elaboration de $\text{TiO}_2$ en milieu basique

Différentes valeurs de pH [ $\text{pH}_{\text{mes}} = 11,6$ ,  $\text{pH}_{\text{mes}} = 12,3$ ,  $\text{pH}_{\text{mes}} = 13,6$ ] et de température ( $150^\circ\text{C}$ ,  $175^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ) ont été explorées, comme le montre le tableau 4.1, afin de tester l'effet de la température et du pH sur la morphologie ainsi que sur la taille des particules de  $\text{TiO}_2$ . Les valeurs de pH des solutions NaOH ont été mesurées avant réaction et avant contact avec le substrat de titane (pastille de titane de 1 mm d'épaisseur). Après réaction, les substrats ont été séchés à  $T = 70^\circ\text{C}$ , sous air sans subir aucun lavage. Les valeurs de pH des solutions de NaOH n'ont pas été relevées.

**Tableau 4.1 :** Récapitulatif des conditions de préparation des différentes solutions de NaOH permettant d'obtenir les différentes valeurs de pH.

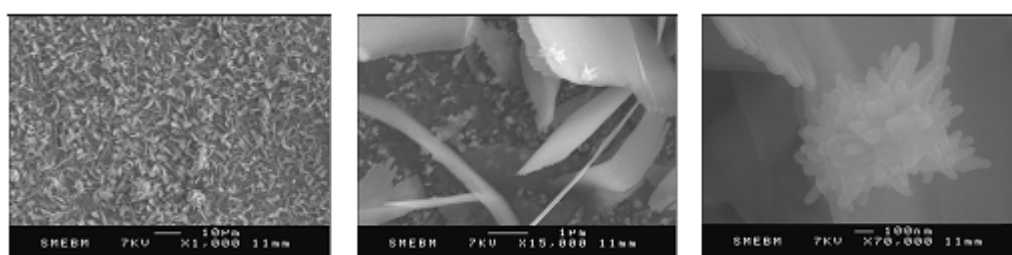
| $T = 150^\circ\text{C}, 175^\circ\text{C} \text{ et } 200^\circ\text{C}$ | $\text{pH}_{\text{mesuré}} = 11,6$ | $\text{pH}_{\text{mesuré}} = 12,3$ | $\text{pH}_{\text{mesuré}} = 13,6$ |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $C_{\text{NaOH}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$                       | $8,4 \cdot 10^{-4}$                | $2,6 \cdot 10^{-3}$                | $6,5 \cdot 10^{-3}$                |
| $V_{\text{NaOH}} (\text{mL})$                                            | 35                                 | 40                                 | 45                                 |

Les images MEB des substrats de titane après réaction avec l'hydroxyde de sodium, représentés sur la figure 4.1, montrent que la morphologie des particules de  $\text{TiO}_2$  évolue de manière spectaculaire en fonction du pH et de la température de traitement. Ainsi, des cristallites de forme allongée croissent sur le substrat lorsque  $\text{pH} = 11,6$  et leur taille augmente avec la température de  $150^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  (figures 4.1 : a', d', g'). Pour  $\text{pH} = 12,3$  et  $13,6$ , des morphologies variées ont été obtenues allant de nanofeuillets (figures 4.1 : b', c', f', h') plus ou moins développés, à de larges plaquettes micrométriques lorsque  $T = 200^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 13,6$  (figure 4.1 : i'). Des figures supplémentaires de ce dernier dépôt sont présentées dans la figure 4.2. Un examen attentif révèle que les plaquettes, de largeur 1 à  $2,5 \mu\text{m}$  et d'épaisseur 50 à 70 nm, sont formées de plusieurs nanorubans (largeur 100 nm, épaisseur 50 nm) accolés parallèlement.



**Figure 4.1 :** Images MEB montrant la croissance de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de titane dans trois solutions de  $\text{Na}(\text{OH})$  à pH = 11,6, 12,3 et 13,6 pendant 8h à différentes températures.

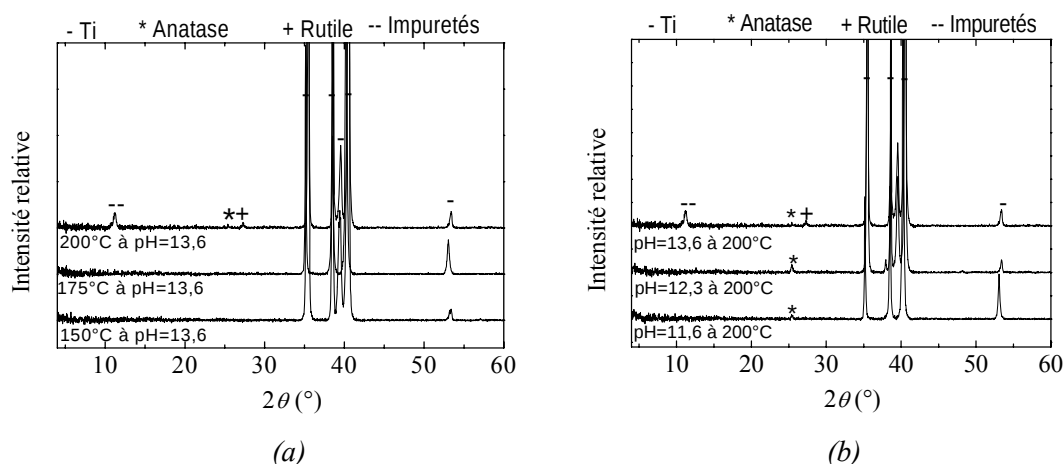
Ainsi, malgré le domaine étroit de température et pH exploré, il apparaît que ces deux paramètres influent de manière conséquente sur la morphologie des couches.



**Figure 4.2 :** Images MEB, à différents grossissements, montrant la croissance de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de titane à 200°C pendant 8h en présence de  $\text{Na}(\text{OH})$  à pH = 11,8.

Les diagrammes de diffraction de rayons X (figure 4.3b) des dépôts révèlent la présence principalement des pics de titane (substrat) ainsi que des pics de  $\text{TiO}_2$  anatase et en moindre proportion de  $\text{TiO}_2$  rutile pour les trois valeurs de pH, à 200°C. A côté de ces pics subsiste un pic relativement large à  $2\theta = 11^\circ$  qui pourrait être attribuable au titanate de sodium de type pseudolepidocrocite. En effet, les conditions opératoires sont très proches de

celles qui conduisent à la formation de nanofeuillets, nanotubes et nanorubans de titanates de sodium, explorées lors des travaux de thèse de Peng-Chih Wei [19,20,21,22] puis de Thomas Beuvier [23,24, 25, 26].



**Figure 4.3 :** Diagrammes de diffraction de rayons X du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de Ti mis en présence de NaOH, a) à différentes températures et à  $\text{pH} = 11,8$  et b) à différents pH pour une température de  $200^\circ\text{C}$  (\* :  $\text{TiO}_2$  anatase, + :  $\text{TiO}_2$  rutile, - : Ti, -- : impuretés)

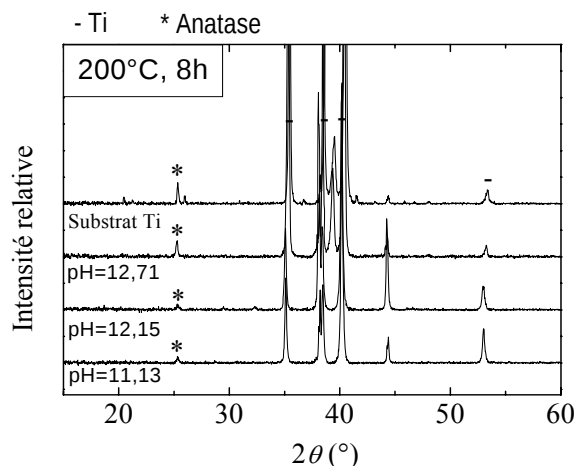
#### Réaction de $\text{TiO}_2$ avec $\text{Sr}(\text{OH})_2$

Afin d'obtenir une couche de STO, les substrats de titane (pastille de titane :  $\varnothing$  1cm, épaisseur 1mm), oxydés avec NaOH à  $200^\circ\text{C}$  et à différents pH comme décrit dans le paragraphe précédent, ainsi qu'un substrat de titane non oxydé ont été mis en présence d'une solution aqueuse de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . La réaction de synthèse s'effectue dans un réacteur en téflon, hermétiquement fermé et sous pression autogène (synthèse solvothermale). Le temps de réaction a été fixé à 8h. Le tableau 4.2 indique le volume et la concentration de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  ainsi que les valeurs de pH mesurées.

**Tableau 4.2 :** Conditions opératoires pour la réaction de  $\text{TiO}_2$  avec la solution de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$

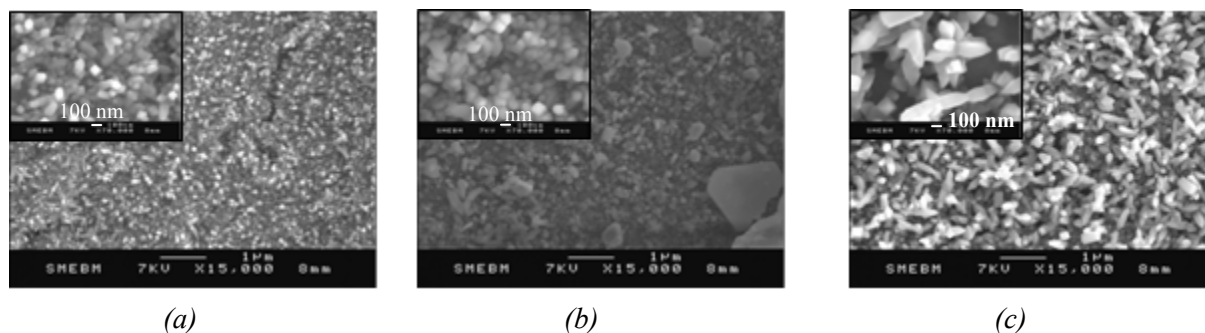
|                                                        | Substrat Ti oxydé |                |                | Substrat Ti    |
|--------------------------------------------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| NaOH ( $\text{pH}_{\text{mesuré}}$ )                   | 11,13             | 12,15          | 12,71          | -              |
| $\text{Sr}(\text{OH})_2$ : $C$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | $0,67.10^{-3}$    | $0,67.10^{-3}$ | $0,67.10^{-3}$ | $0,67.10^{-3}$ |
| $V$ (mL)                                               | 10                | 10             | 10             | 10             |

Les diagrammes de diffraction de rayons X des différents substrats après réaction pendant 8h sont montrés sur la figure 4.4. Ils révèlent la présence de  $\text{TiO}_2$  de variété anatase et de titane (substrat), mais aucun pic relatif à la phase STO n'est observable, que le substrat ait été préalablement oxydé ou non.



**Figure 4.4 :** Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de Ti mis en présence de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  à  $200^\circ\text{C}$  pendant 8h

Les images MEB de la figure 4.5 montrent des particules aciculaires, caractéristiques de la phase anatase quelle que soit la valeur du pH. Le taux de recouvrement du substrat est plus important et les couches sont plus homogènes par rapport aux dépôts obtenus sur Ti avec uniquement NaOH (Figure 4.2). Le dépôt obtenu avec le substrat de Ti non présenté dans la figure 4.5 ressemble à ceux présenté ci-dessous. Un examen attentif révèle que la taille des cristallites augmente lorsque le pH croît. Alors que la longueur des particules est proche de 100-150 nm à pH 11,13 ; celle-ci avoisine les 200-300 nm à pH 12,71.



**Figure 4.5 :** Images MEB du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de Ti mis en présence de  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  à  $200^\circ\text{C}$  pendant 8h et à a) pH = 11,13, b) pH = 12,15 et c) pH = 12,71

Pour conclure, la couche de  $\text{TiO}_2$  obtenue en milieu basique (NaOH) n'a pas réagi avec la quantité de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  ajouté pour former une couche perovskite de STO. Par suite, plusieurs modifications, concernant principalement la nature des réactifs et/ou leur concentration, vont être apportées à nos conditions opératoires afin d'accroître l'épaisseur de la couche de  $\text{TiO}_2$  et obtenir une couche perovskite.

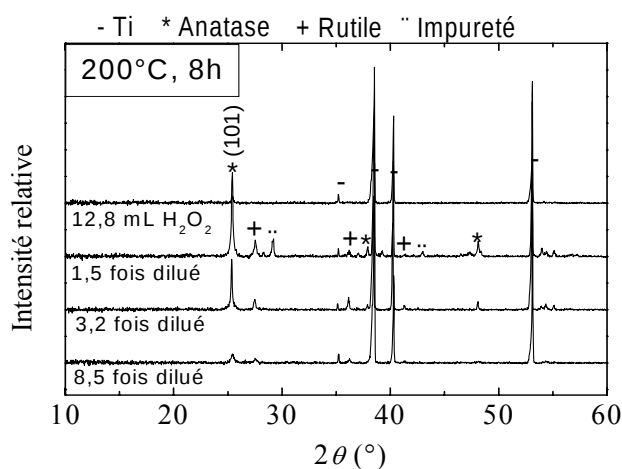
### 4.2.2 Elaboration de $\text{TiO}_2$ en milieu oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et réactivité avec $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Afin d'accroître l'épaisseur de la couche de  $\text{TiO}_2$ , l'oxydation du substrat de titane a été réalisée en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seul puis, pour obtenir la couche de STO, une solution de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  est ajoutée directement à cet agent oxydant.

#### Oxydation du titane en présence d'eau oxygénée seule

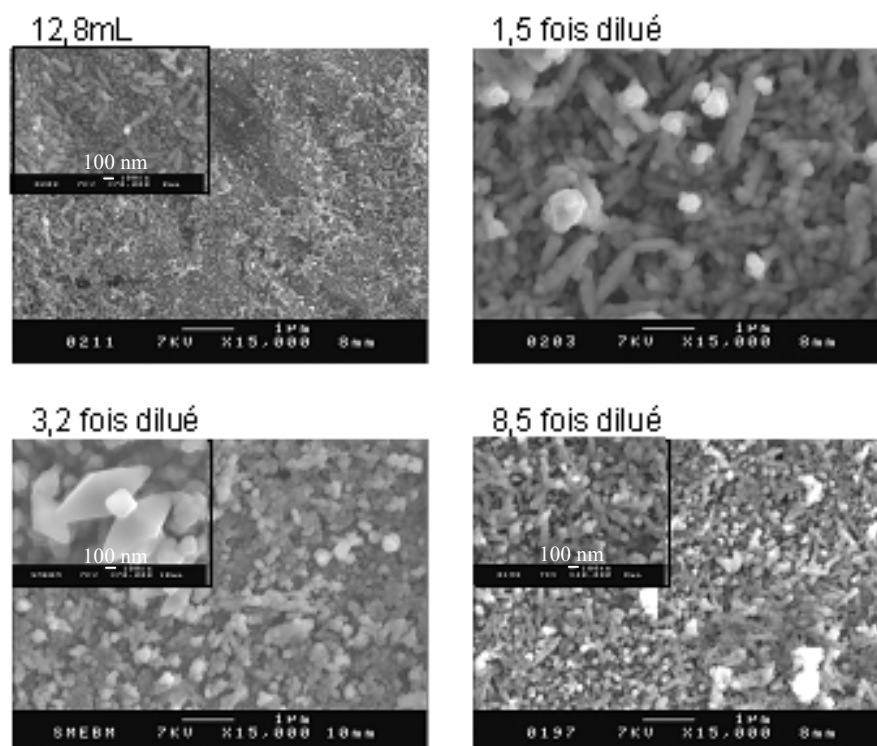
Afin d'étudier son oxydation, des feuillets de titane, d'épaisseur 1 mm pur à 99,6%, ont été mis en présence de 4 solutions d'eau oxygénée à 30% diluées à l'eau distillée. Le volume total des 4 solutions est fixé à 13 mL, la quantité d'eau oxygénée varie ainsi de 12,8 mL à 1,5 mL en diluant 1,5 fois, 3,2 fois et 8,5 fois. Le substrat de titane ainsi que les solutions correspondantes sont chauffés à 200°C pendant 8h dans une enceinte en téflon.

La figure 4.6 montre les diagrammes de rayons X des feuillets après oxydation. Une évolution de l'intensité de la réflexion (101) à  $2\theta = 25,5^\circ$  de l'anatase est observée. Lorsque la solution d'eau oxygénée diluée 8,5 fois réagit avec le substrat de titane, seule une faible intensité du pic (101) de l'anatase est visible. Le dépôt d'anatase augmente avec la quantité d'eau oxygénée dans la solution jusqu'à atteindre un maximum pour la solution diluée 1,5 fois. Dans le cas de l'eau oxygénée 30%, l'intensité de la réflexion (101) est plus faible.



**Figure 4.6 :** Diagrammes de diffraction des rayons X du substrat de Ti mis en présence de différentes solutions de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

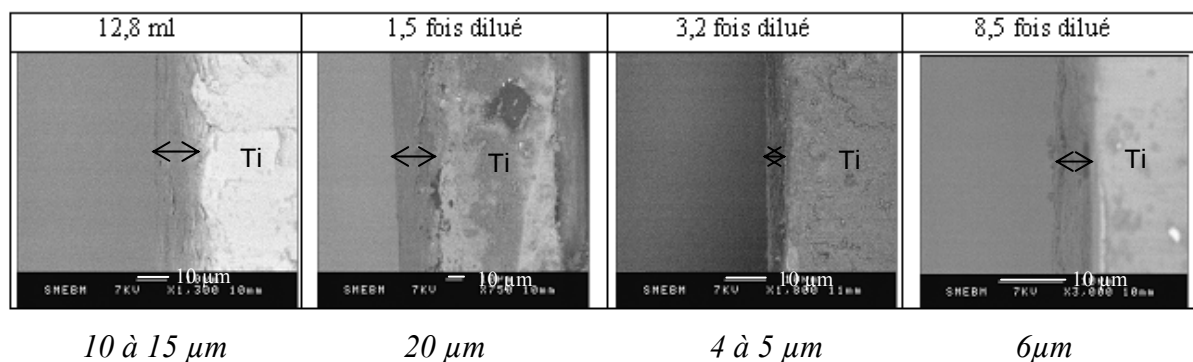
Les images MEB de la surface des couches obtenues en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figure 4.7) montrent une morphologie similaire à celle des dépôts effectués précédemment en présence de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (cf. figure 4.7).



**Figure 4.7 :** Images MEB du substrat de Ti mis en présence de différentes solutions de  $H_2O_2$

Le dépôt obtenu avec la dilution de 8,5 fois est constitué de particules en bâtonnets de longueur 0,5  $\mu m$  et de diamètre compris entre 50 nm et 100 nm. Pour le dépôt obtenu à partir de la solution diluée 3,2 fois, il est remarquable de noter que la morphologie des particules est tout à fait conforme à la symétrie quadratique des particules d'anatase. En effet, les particules se présentent sous forme d'octaèdres allongés selon une seule direction. Lorsque la solution est deux fois plus concentrée (diluée 1,5 fois) en eau oxygénée, le substrat est quasiment recouvert de particules en forme de bâtonnets de longueur 1,5 - 2  $\mu m$  et de diamètre 200 - 400 nm. Pour la solution la plus concentrée en  $H_2O_2$  la présence des aiguilles ayant comme longueur 200 nm à 250 nm et comme largeur 50 nm est observée.

Des images en coupe transverse des différents dépôts, pris en mode rétrodiffusé, ont été effectuées pour estimer l'épaisseur des couches. La figure 4.8 permet d'estimer l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  pour les différents volumes de  $H_2O_2$  ajoutés ; ainsi il semble qu'elle augmente avec la concentration de  $H_2O_2$  (environ 4 à 6  $\mu m$  pour les solutions plus diluées en  $H_2O_2$  et entre 10 et 20  $\mu m$  pour la solution diluée 1,5 fois et  $H_2O_2$  à 30%).



**Figure 4.8 :** Images MEB du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de Ti mis en présence de différentes solutions de  $\text{H}_2\text{O}_2$

#### Réaction du substrat de Ti avec une solution de $(\text{Sr}(\text{OH})_2$ et de $\text{H}_2\text{O}_2$

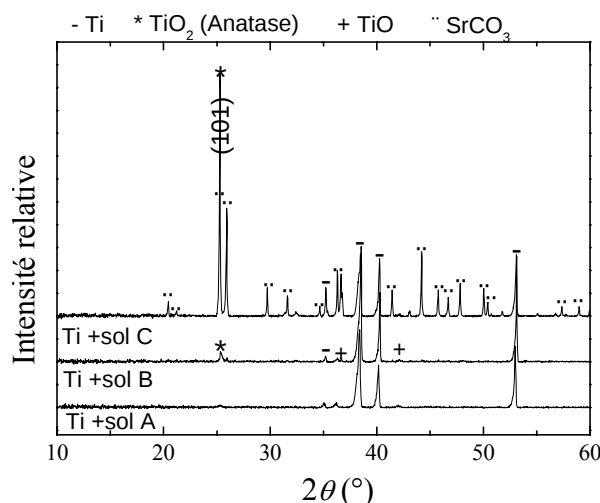
Après avoir étudié l'influence de l'eau oxygénée seule sur le substrat de titane, nous avons examiné la réactivité de ce dernier vis-à-vis de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pour cela, les substrats de titane sont placés dans 3 solutions (solutions A, B et C) contenant chacune un mélange d'eau oxygénée à 30% et de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  de différentes proportions. Le rapport des espèces est indiqué dans le tableau 4.1. La quantité d'eau oxygénée correspond à la quantité minimale nécessaire à l'oxydation significative du substrat de titane. Sa valeur a été déduite de l'étude précédente et maintenue constante au cours des trois synthèses. La quantité d'hydroxyde de strontium varie en fonction de chaque solution comme détaillé dans le tableau 4.3. Ces solutions de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sont obtenues en ajoutant  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sous forme solide (pureté 95%) à de l'eau distillée. Afin de ne pas modifier le taux de remplissage des bombes, le volume total des 3 solutions a été fixé à 10 mL. Le substrat de titane ainsi que les solutions correspondantes sont chauffés à  $200^\circ\text{C}$  pendant 8h dans une enceinte en téflon.

**Tableau 4.3 :** Récapitulatif des conditions de synthèse

| Référence de la solution | Volume et nombre de moles de $\text{H}_2\text{O}_2$ ajoutées (30% en volume de $\text{H}_2\text{O}_2$ ) | Volume d'eau ajouté et concentration massique de la solution initiale de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Nombre de moles et concentration molaire de OH                                           |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| A                        | 1,5 mL<br>$n = 0,0156 \text{ mol}$                                                                      | 8,5 mL<br>$1,7 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL}$                                                                                  | $n = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$<br>$[\text{OH}] = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ |
| B                        | 1,5 mL<br>$n = 0,0156 \text{ mol}$                                                                      | 8,5 mL<br>$3,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL}$                                                                                  | $n = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$<br>$[\text{OH}] = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ |
| C                        | 1,5 mL<br>$n = 0,0156 \text{ mol}$                                                                      | 8,5 mL<br>$10,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL}$                                                                                 | $n = 6,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$<br>$[\text{OH}] = 6,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ |

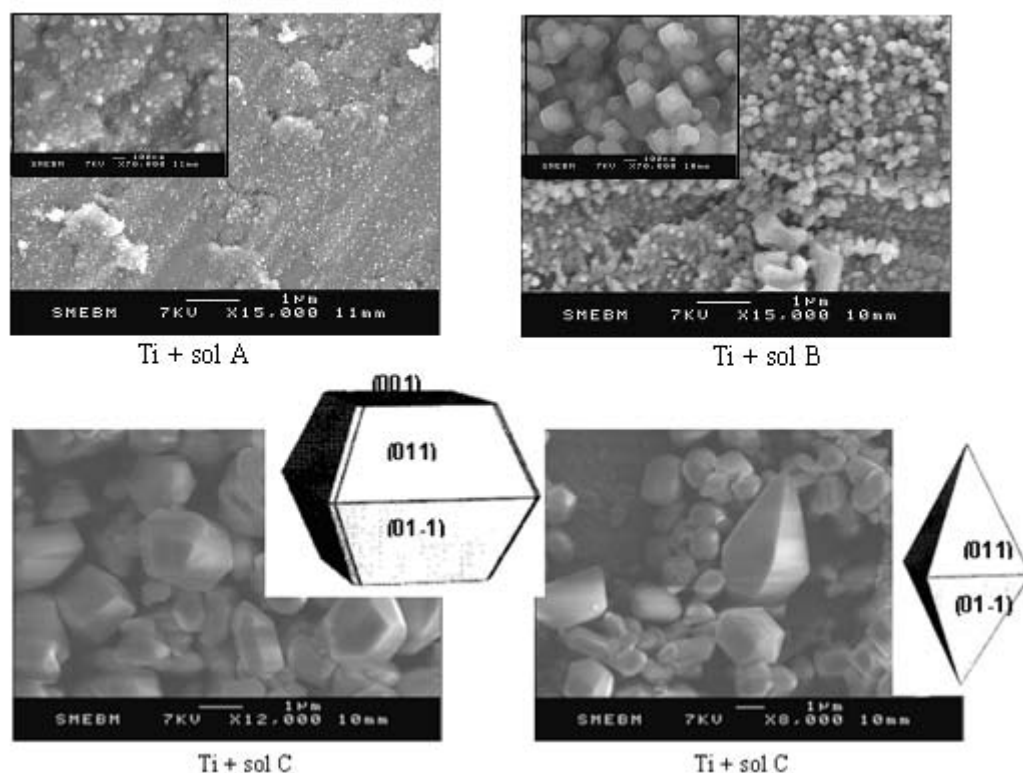
Les diagrammes de rayons X des substrats après réaction (figure 4.9) montrent la présence du pic le plus intense caractéristique de l'anatase aux côtés des pics caractéristiques

de  $\text{TiO}$  à  $2\theta = 36.2^\circ$  et  $2\theta = 42.06^\circ$ , ainsi que des pics relatifs au substrat de titane. Le diagramme de la couche obtenue à partir de la solution C présente de plus des pics caractéristiques de  $\text{SrCO}_3$  trahissant une carbonatation importante de la solution la plus concentrée en  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . Par contre, aucun pic relatif à la structure perovskite STO n'a été détecté. L'intensité du pic (101) de  $\text{TiO}_2$  anatase augmente lorsque la concentration en  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  augmente, soit de la solution A à la solution C.



**Figure 4.9 :** Diagrammes de diffraction de rayons X des couches obtenues par voie solvothermale en présence de différentes solutions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Sr}(\text{OH})_2$

Les images MEB présentées sur la figure 4.10, montrent différentes morphologies en fonction de la quantité de strontium ajoutée. De petites particules aciculaires à section carrée se forment à la surface du substrat de Ti traité par les solutions A et B tandis que le taux de recouvrement augmente avec la concentration de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (solution B). La couche réalisée à partir de la solution C ne contient que des particules micrométriques ayant un faciès caractéristique de l'anatase. Les particules adoptent la forme d'octaèdres, soit allongés développant la famille de plan (011), soit tronqués et contenant en plus les plans (001) (inserts figure 4.10).



**Figure 4.10 :** Images MEB du dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur substrat de Ti mis en présence de différentes solutions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Sr}(\text{OH})_2$

En conclusion, il n'a pas été possible, dans nos conditions opératoires (voie solvothermale : concentrations de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  utilisées,  $T = 200^\circ\text{C}$ , 8h), d'obtenir des couches cristallisées de STO aussi bien par réaction de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sur des plaques de titane préalablement oxydées en  $\text{TiO}_2$  ou lors de l'oxydation in situ par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les résultats obtenus sur le substrat de titane en présence de solutions d'hydroxyde de Sr ou Ba, plus concentrées sans ajout d'un agent oxydant ni d'une synthèse préalable d'une couche de  $\text{TiO}_2$ .

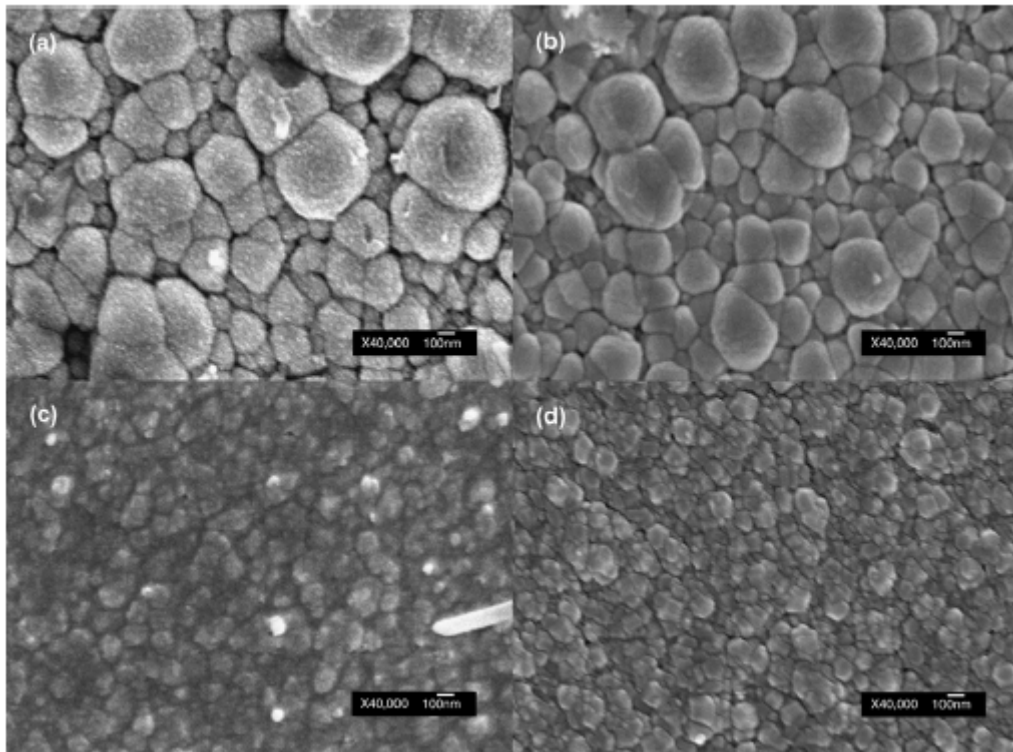
### 4.3 Elaboration in-situ sur substrat de titane d'une couche de BTO à basse température par voie solvothermale

Ce procédé de synthèse, appelé « synthèse *in-situ* », s'inspire des travaux de Tan *et al.* réalisés en 2007 [27]. Avant de présenter nos résultats sur la synthèse *in-situ* de BTO sur substrat de titane, nous rappelons brièvement les travaux de Tan *et al.*

#### Synthèse de BTO par voie solvothermale de Tan *et al.* [27]

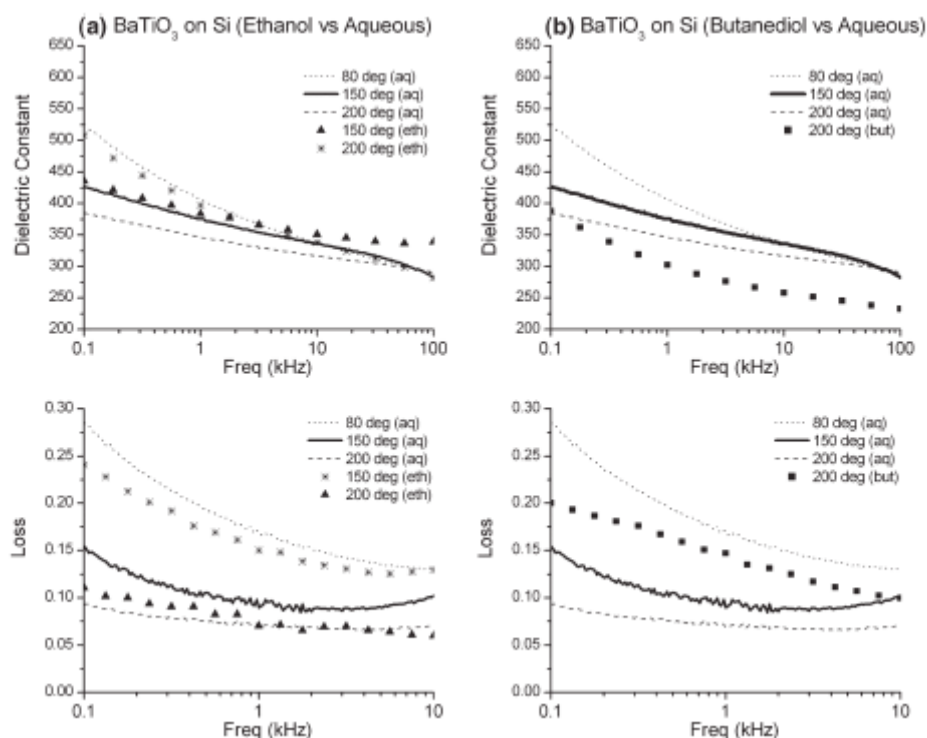
Différents types de solvant (eau distillée, éthanol et butanediol) ont été utilisés ; les films ont été synthétisés à différentes températures ( $80^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ ) pendant 24 h sur un substrat de silicium passivé, recouvert d'une couche de titane d'épaisseur  $1\mu\text{m}$ . Un dépôt

dense de BTO de symétrie pseudo-cubique est obtenu (figure 4.11 [27]) avec des particules granulaires dont la taille dépend du solvant et de la température de synthèse. Les auteurs relient la réduction de la taille des grains à l'augmentation de la température de traitement, permettant une densification des sites de nucléation ainsi qu'à une solubilité de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  moindre dans les solvants organiques que dans l'eau.



**Figure 4.11 :** Images MEB de particules de BTO pseudo-cubique issues d'une synthèse solvothermale pendant 24h avec une concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dissous dans a) eau distillée à  $T = 80^\circ\text{C}$ , b) eau distillée à  $T = 200^\circ\text{C}$ , c) éthanol à  $T = 200^\circ\text{C}$  et d) butanediol à  $T = 200^\circ\text{C}$  [27].

Tan *et al.* remarquent une diminution de la permittivité et des pertes quand la température de traitement thermique augmente (figure 4.12). Cela serait dû à la diminution du nombre de protons incorporés dans les couches, compte tenu du fait qu'une dehydroxylation complète peut avoir lieu à plus haute température. De plus, les auteurs remarquent que les pertes sont élevées quand le solvant utilisé au cours du procédé solvothermal est l'eau alors qu'une faible incorporation des protons est obtenue avec les solvants organiques, conduisant à de plus faibles pertes. Cet effet influencerait aussi la constante diélectrique surtout aux basses fréquences.



**Figure 4.12 :** a) Evolution de la permittivité relative et des pertes en fonction de la fréquence pour les couches de BaTiO<sub>3</sub> synthétisées dans a) l'éthanol à 150°C et 200°C, b) le butanediol à 200°C, en comparaison avec les couches de BTO synthétisées dans l'eau distillée à 80°C, 150°C et 200°C [27].

L'étude de Tan *et al.* est proche du procédé de synthèse solvothermale mis en œuvre lors de ce travail et diffère par la nature du solvant. Dans notre étude, un seul type de solvant est utilisé : l'eau distillée. Les effets de la concentration de la solution de Ba(OH)<sub>2</sub> et de la température de synthèse sont examinés. Un traitement thermique post-dépôt (recuit) des couches minces a également été effectué afin de vérifier son influence sur les propriétés diélectriques des films.

#### Synthèse in-situ de BTO sur substrat de titane par voie solvothermale

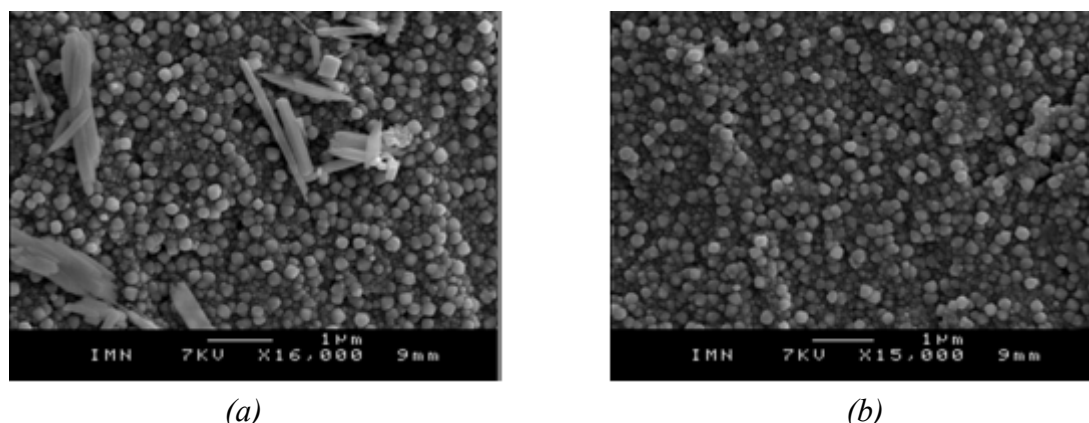
Le procédé *in-situ* porte sur la croissance directe de BTO sur un substrat de titane pur à 99,6%. Nous avons procédé à une dissolution de Ba(OH)<sub>2</sub> dans l'eau distillée afin d'obtenir une solution contenant l'un des précurseurs de BTO alors que l'autre est fourni par le substrat de titane. Ainsi, les deux précurseurs sont enfermés dans un tube en téflon dont l'étanchéité est assurée par serrage d'une enceinte externe métallique (bombe), puis le tout est introduit dans un autoclave (bloc chauffant). Aucun gaz inerte n'a été introduit au cours de la réaction. Aucune régulation de pression n'a été faite, seul un régulateur de température externe conditionne la température de l'autoclave et la durée de réaction (8h). Trois températures (150°C, 175°C et 200°C) et trois concentrations de Ba(OH)<sub>2</sub> (0,5 mol·L<sup>-1</sup>, 1 mol·L<sup>-1</sup>, 2 mol·L<sup>-1</sup>) ont été étudiées afin d'examiner leurs effets sur la cristallisation en BTO perovskite et sa microstructure, ainsi que sur les propriétés diélectriques des couches minces obtenues. Le

tableau 4.4 résume les conditions expérimentales du procédé de synthèse. A chaque couche mince un nom a été attribué qui commence par CM (Couche Mince) et qui termine par une lettre de A à I, selon le domaine de concentration et de température.

**Tableau 4.4 :** Récapitulatif des conditions de synthèse *in-situ* de couches minces de BTO par voie solvothermale sur substrat de titane.

| Concentration de Ba(OH) <sub>2</sub> | 0,5 mol·L <sup>-1</sup> |       |       | 1 mol·L <sup>-1</sup> |       |       | 2 mol·L <sup>-1</sup> |       |       |
|--------------------------------------|-------------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| Température de synthèse              | 150°C                   | 175°C | 200°C | 150°C                 | 175°C | 200°C | 150°C                 | 175°C | 200°C |
| Nom                                  | CM-A                    | CM-B  | CM-C  | CM-D                  | CM-E  | CM-F  | CM-G                  | CM-H  | CM-I  |

La figure 4.13a montre une image MEB du substrat après synthèse. On reconnaît une structure granulaire assez compacte, dont la taille des grains est d'environ 100 nm, sur laquelle des cristallites allongées en forme de bâtonnets sont déposées. La morphologie de ces particules, déjà observée lors de la synthèse de poudres de BTO (cf. chapitre 2), est attribuée au carbonate de baryum (BaCO<sub>3</sub>).



**Figure 4.13 :** Images MEB du dépôt de BTO élaboré *in-situ* sur substrat de Ti par voie solvothermale a) avant et b) après traitement acide (0,5 mol·L<sup>-1</sup> HCL ; 150°C).

Afin d'éliminer ces carbonates, formés à la surface, les substrats sont immergés dans une solution 0,05 mol·L<sup>-1</sup> d'HCl. Comme le montre la figure 4.13b, après traitement acide, les bâtonnets à la surface ne sont plus présents. Les caractérisations structurales et morphologiques des couches minces synthétisées *in-situ* à 150°C, 175°C et 200°C sont présentées dans le paragraphe suivant.

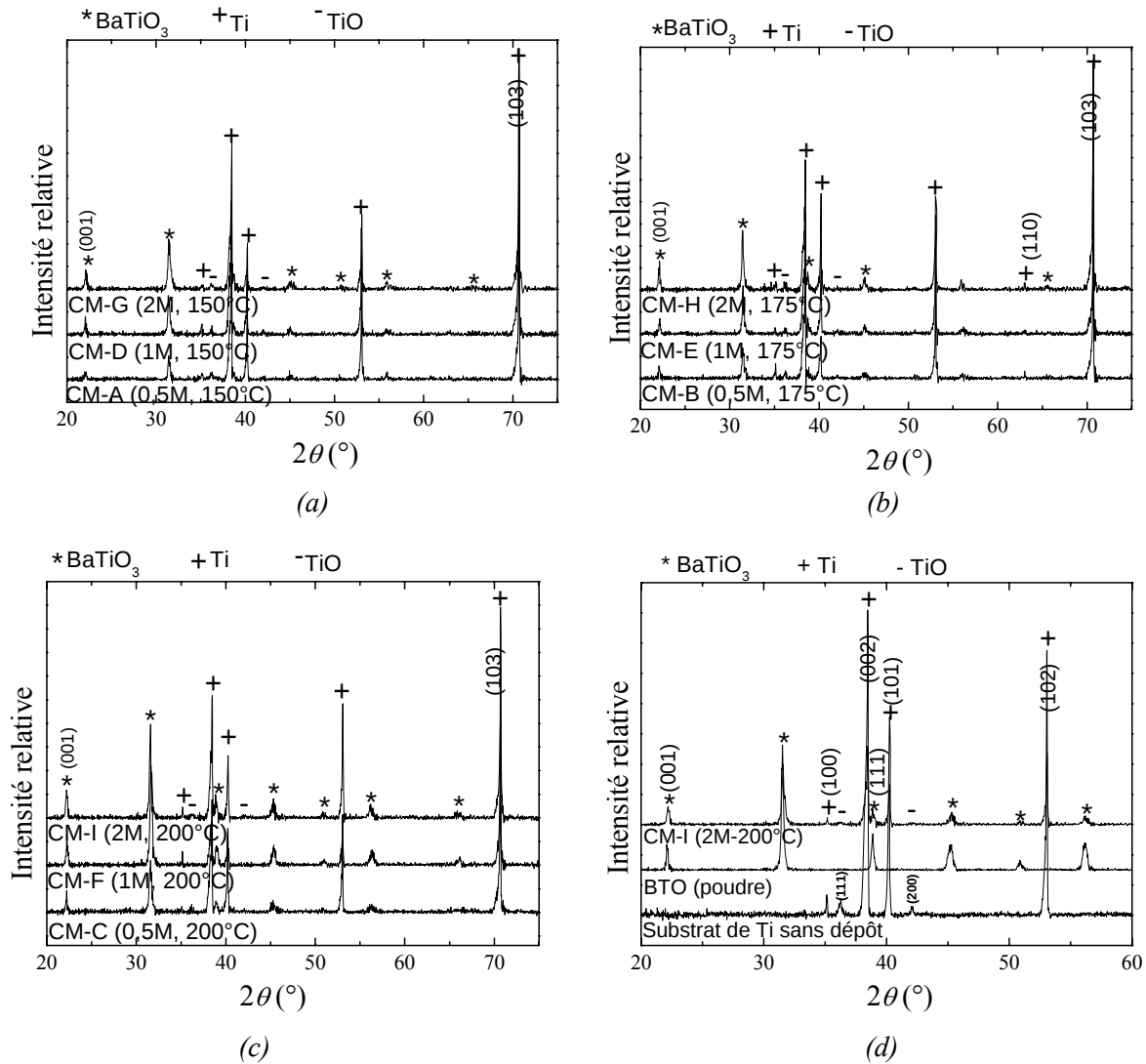
#### 4.3.1 Caractérisation structurale des couches minces de BTO

Les dépôts de BTO obtenus par synthèse solvothermale *in-situ* ont été caractérisés par

diffraction des rayons X ainsi que par microscopie électronique à balayage.

#### Diffraction de Rayons X

Quelles que soient la température de synthèse et la concentration de  $\text{Ba(OH)}_2$ , les diagrammes de rayons X, regroupés sur les figures 4.14a, 4.14b et 4.14c, montrent des pics caractéristiques de BTO avec des pics relatifs au substrat de titane. Un examen attentif révèle la présence supplémentaire de deux pics à  $2\theta = 36.2^\circ$  et  $2\theta = 42.06^\circ$  attribuables à la variété hongquite du monoxyde de titane [28]. Cette structure, déjà identifiée sur les dépôts de BTO et STO électrodéposés sur titane (chapitre 3), possède des paramètres de maille  $a = b = c = 4,29 \text{ \AA}$ , supérieurs à ceux de  $\text{TiO}$  habituel où  $a = b = c = 4,18 \text{ \AA}$ . Les intensités des pics de BTO augmentent lorsque la température et la concentration croissent en raison de l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. L'analyse DRX à  $2\theta = 45^\circ$  qui permet, en effectuant un affinement Rietveld (cf. Chapitre 2), de trancher entre la phase cubique et quadratique ne peut pas être utilisée. La faible quantité de matière déposée dans le cas de nos couches minces résulte en un rapport signal/bruit trop élevé dans ce domaine de  $\theta$ .

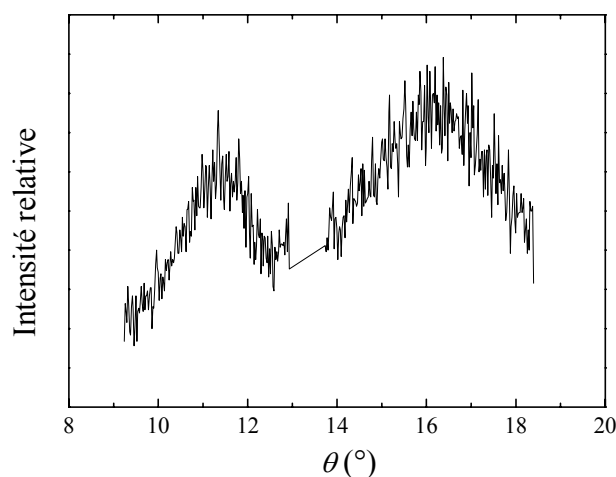


**Figure 4.14 :** Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt in-situ par voie solvothermale de BTO sur substrat de Ti a) à 150°C, b) à 175°C et, c) à 200°C, pour des concentrations de 0,5 mol·L<sup>-1</sup>, 1 mol·L<sup>-1</sup> et 2 mol·L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub> et d) substrat de titane avant synthèse, BTO pulvérulent synthétisé par voie solvothermale après traitement acide et dépôt de BTO in-situ sur titane (CM-I)

L'intensité relative des pics de BTO de la couche mince diffère de celle de la poudre, comme le montre la figure 4.14d. Ainsi, le rapport des intensités couches mince/poudre du pic (001) est supérieur au rapport des intensités du pic (111). Ceci traduit une orientation préférentielle suivant la direction (001) du matériau. Il en est de même de la variété TiO hongquite. La raie (200) située à 42.06° possède une intensité très faible tandis que la raie (111) à 2θ = 36.2° est exaltée. Quant au substrat de titane (hexagonal), sa raie la plus intense (101), situé à 2θ = 38,42° (figure 4.14d), possède une intensité faible tandis que les raies (002), (102) et (103) (figures 4.14a, b et c) sont exaltées. De plus, les raies (100) et (110) ont une intensité moindre par rapport aux raies ayant un  $l > 1$  alors qu'elles devraient avoir une intensité relative proche. Ceci traduit une orientation préférentielle suivant les directions (00l)

ou  $(10l)$  autrement dit suivant l'axe  $c$ .

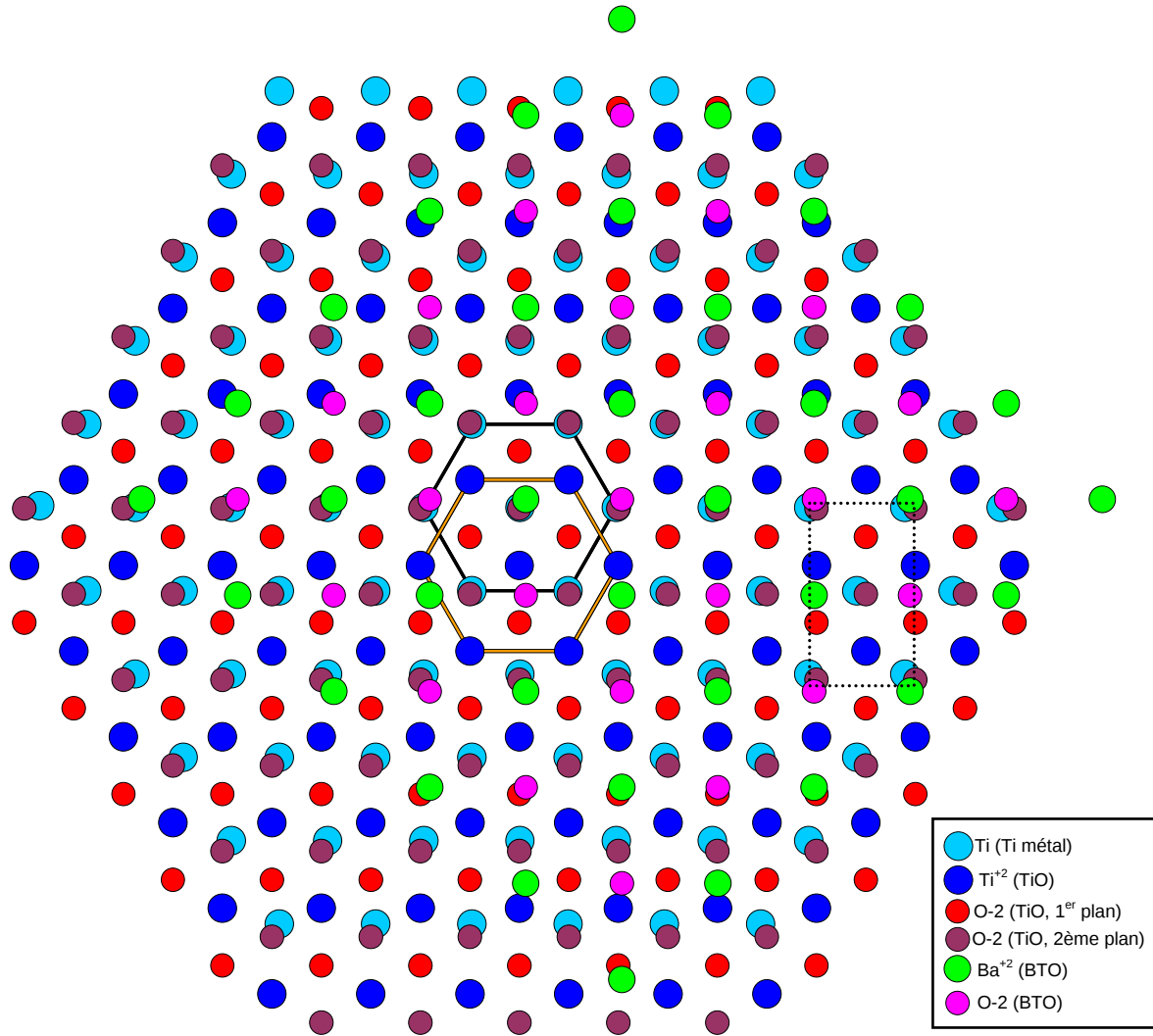
Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à une analyse par Rocking curve de la couche de BTO synthétisée à  $200^{\circ}\text{C}$  avec  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Cette étude, réalisée sur un diffractomètre D5000, consiste à effectuer un balayage suivant un angle  $2\theta$  avec une amplitude en  $\theta$  de  $\delta$  où  $\delta = \theta/3$ . Les mesures de Rocking curve ont été réalisées respectivement aux angles  $\theta = 11,09^{\circ}$  et  $15,76^{\circ}$  (figure 4.15) correspondant aux pics  $(001)_{\text{BTO}}$  et  $(111)_{\text{BTO}}$  observés sur le diagramme de diffraction Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ).



**Figure 4.15 :** Rocking curve obtenue sur la couche mince CM-I ( $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ ).

Bien que les raies soient larges, l'existence de pics traduit la présence d'une légère orientation préférentielle qui est plus marquée selon la direction  $(001)$  que  $(111)$  comme en témoigne l'étroitesse du pic associé à la première direction.

La figure 4.16 permet de visualiser le réseau hexagonal du Ti métallique (bleu clair) puis celui du TiO cubique selon la direction  $(111)$  où trois plans sont présents : i) un plan d'oxygène inférieur (rouge) qui repose sur le plan de Ti métallique, ii) un plan de titane (bleu foncé), iii) et un plan d'oxygène supérieure (mauve foncé). Le réseau quadratique de BTO en projection selon la direction  $(001)$  est représenté en épitaxie sur celui du TiO avec le plan BaO (Ba : vert, et O : rose). La sélection de ces directions se réfère aux analyses par Rayons X présentées dans la figure 4.15. Le meilleur accord entre les réseaux BaO et TiO est obtenu lorsque les atomes de baryum et d'oxygène de BaO se superposent aux atomes d'oxygène de la couche supérieure (mauve foncé) du TiO. Le rectangle représenté sur la figure dessine les contours de la maille commune aux réseaux BaO et TiO.

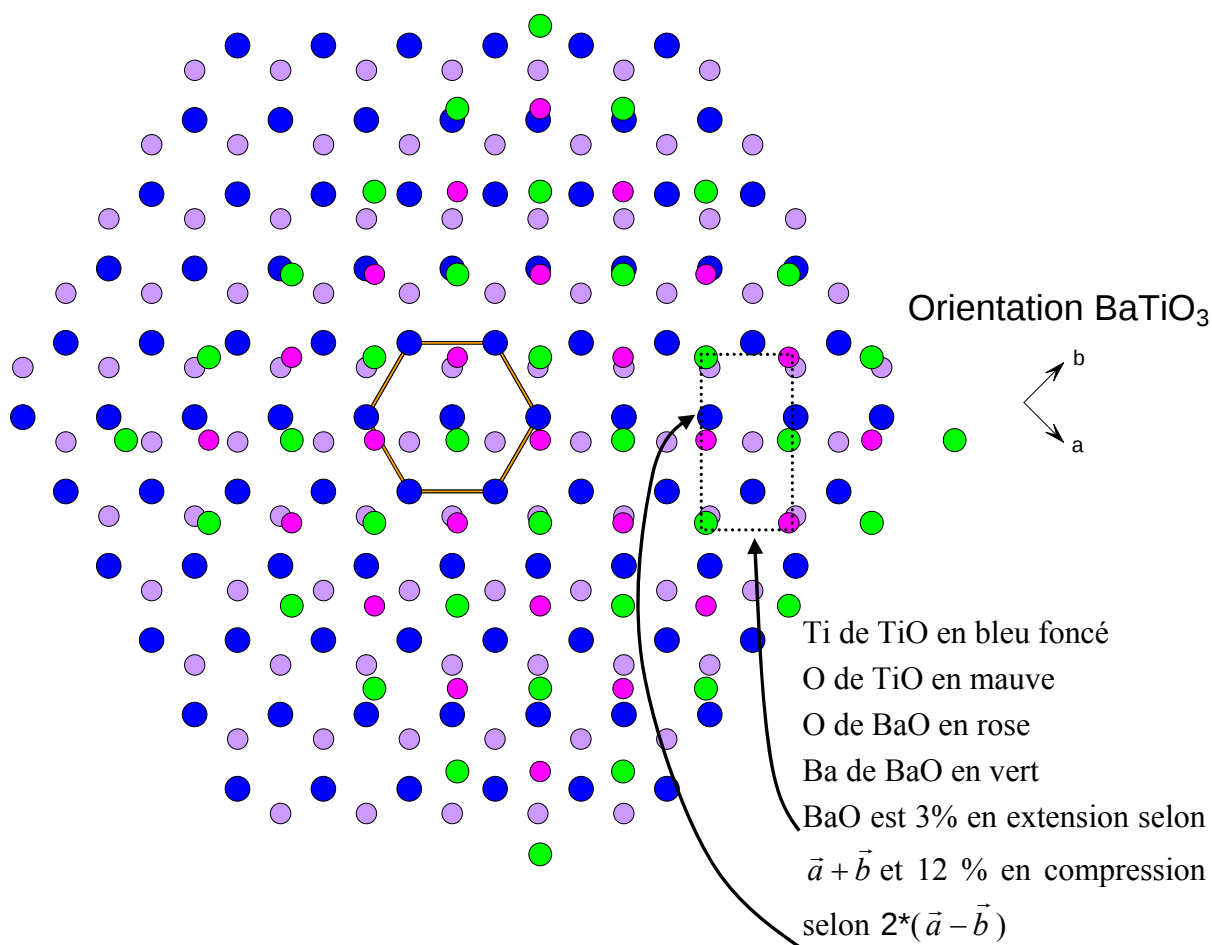


**Figure 4.16 :** Représentation schématique des plans atomiques en projection selon les directions (001) Ti, (111) TiO puis (001) BTO en épitaxie.

Afin d'estimer le désaccord de maille (« misfit ») entre les réseaux cubique du TiO et quadratique de BTO, nous avons reporté, sur la figure 4.17, les plans atomiques de BaO superposés à ceux de TiO. A l'aide des paramètres de maille de BTO quadratique ( $a = 3,99$  et  $c = 4,165$ ) et de TiO hongquite ( $a = 4,29$ ) il apparaît que suivant le vecteur  $\vec{a} + \vec{b}$ , le réseau de BaO est en extension de 3% (distance inter-atomique O-O (mauve) = 3,035 et distance interatomique Ba-O = 2,95) alors qu'il est en compression de 12% suivant le vecteur  $2*(\vec{a} - \vec{b})$  (distance inter-atomique O-O (mauve) = 5,26 et distance interatomique Ba-O = 5,89). Les faibles valeurs de misfit suggèrent qu'une orientation de BTO suivant la direction (001) est probable.

Une analyse analogue entre les réseaux Ti (distance inter-atomique Ti-Ti = 2,950) et TiO (distance inter-atomique Ti-O = 3,033) conduit à un misfit négatif de 3% indiquant que le

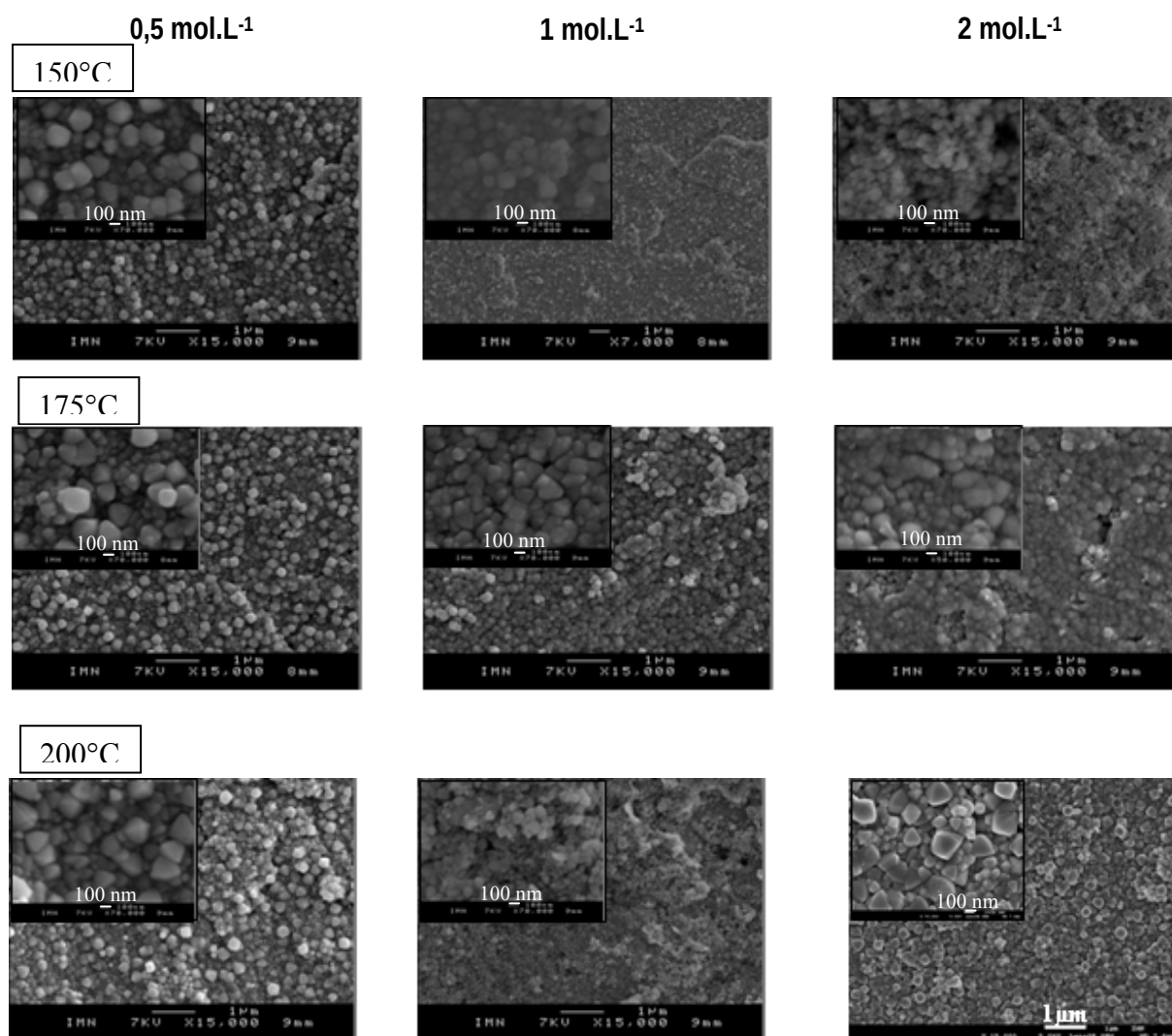
réseau de TiO est en compression sur celui du Ti.



**Figure 4.17 :** Schéma explicatif de l'orientation préférentielle de BTO suivant la direction (001) sur TiO orienté suivant la direction (111) (TiO-BTO)

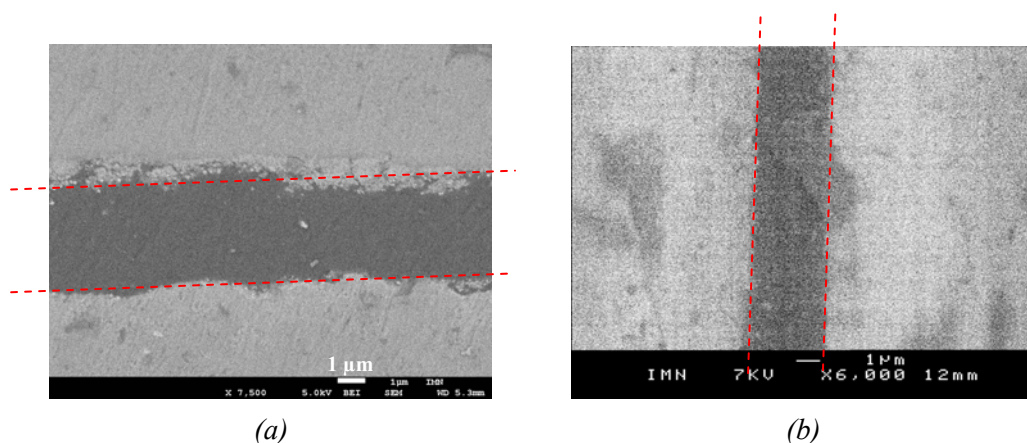
#### Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les couches obtenues par voie solvothermale présentent des morphologies différentes (figure 4.18) en fonction de la température de synthèse et/ou de la concentration de la solution d'hydroxyde de baryum utilisée. Les films sont majoritairement constitués de nanoparticules de BTO d'environ 200-300 nm de diamètre. Si la morphologie des films obtenus avec la solution 0,5 mol·L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub> ne présente pas d'évolution significative en fonction de la température, l'augmentation de celle-ci et une concentration plus élevée semblent favoriser la densification de la couche. Ainsi, à T = 175°C, la taille des cristallites est comparable dans tout le domaine de concentration tandis que l'agglomération des cristallites augmente lorsque la concentration augmente.



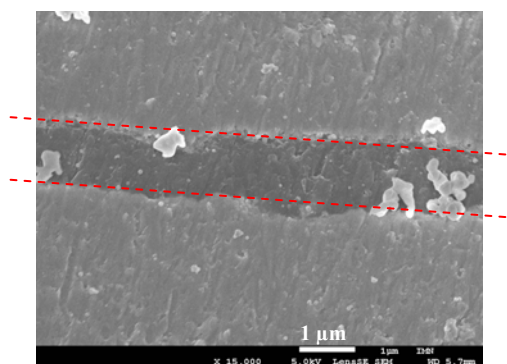
**Figure 4.18 :** Images MEB de BTO réalisé in-situ sur substrat de Ti par voie solvothermale à 150°C, 175°C et 200°C pour des concentrations de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> ; 1 mol.L<sup>-1</sup> et 2 mol.L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub>.

Afin d'acquérir une mesure de l'épaisseur des dépôts, des sections transverses ont été réalisées de la manière suivante. Deux plaquettes du même échantillon sont placées face contre face puis incluses dans une résine avant de subir un polissage selon une séquence bien définie. Malgré les précautions prises lors du polissage des sections, certains dépôts sont décrochés ou arrachés, partiellement ou totalement. Cela tient principalement à la différence de dureté entre la couche de BTO et le substrat en titane. Malgré plusieurs essais, aucune solution n'a pu être trouvée à ce problème d'arrachement. C'est pourquoi seules sont présentées sur les figures 4.19 et 4.20 quelques images MEB en mode rétrodiffusé de coupes transverses. Les dépôts, synthétisés à 200°C avec des solutions à 2 mol.L<sup>-1</sup> et 1 mol.L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub> possèdent des doubles épaisseurs estimées respectivement à 3,7 µm et 3 µm, soit des épaisseurs moyennes de dépôt d'environ 1,85 µm et 1,5 µm.



**Figure 4.19 :** Images MEB en mode rétrodiffusé de coupes transverses de couches synthétisées à 200°C : a) solution à 2 mol·L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub> et b) solution à 1 mol·L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub>. Les épaisseurs moyennes de dépôts sont de 1,85 et 1,5 μm.

A 175°C et avec une solution à 2 mol·L<sup>-1</sup>, l'épaisseur de la double couche vaut 1,2 μm, soit une épaisseur de dépôt de  $0,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$  (figure 4.20).



**Figure 4.20 :** Image MEB d'une section transversale obtenue par rétrodiffusion des couches synthétisées à 175°C avec une solution de 2 mol·L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub>.

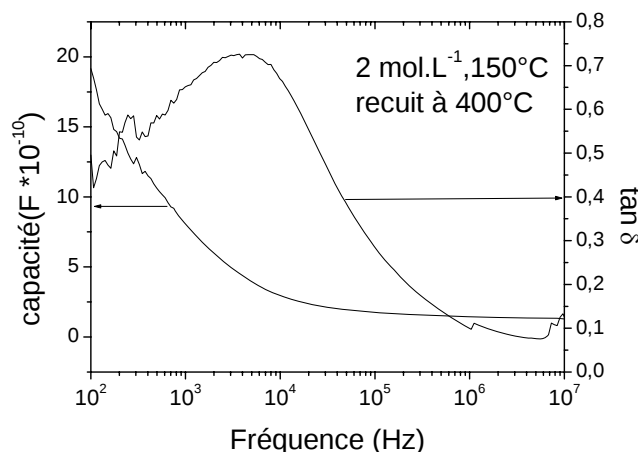
Il apparaît clairement que l'augmentation de la température et de la concentration favorisent la formation de couches plus épaisses.

#### 4.3.2 Propriétés diélectriques des couches minces de BTO

La permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) ont été déterminées pour les couches dont l'épaisseur a pu être estimée. Pour les échantillons dont l'épaisseur est inconnue, seule la capacité et les pertes sont présentées. Certains échantillons ont subi un traitement thermique post-synthèse à 400°C afin d'étudier l'évolution de leur propriétés diélectriques et de pouvoir ainsi les comparer aux propriétés des couches électrodéposées présentées dans le chapitre 3.

Avant recuit, les échantillons synthétisés à 150°C (échantillons CM-A, CM-D et CM-G) possèdent des pertes très élevées. Les échantillons CM-A et CM-D conservent ces pertes élevées malgré un traitement thermique post-synthèse à 400°C. Dans le cas de l'échantillon

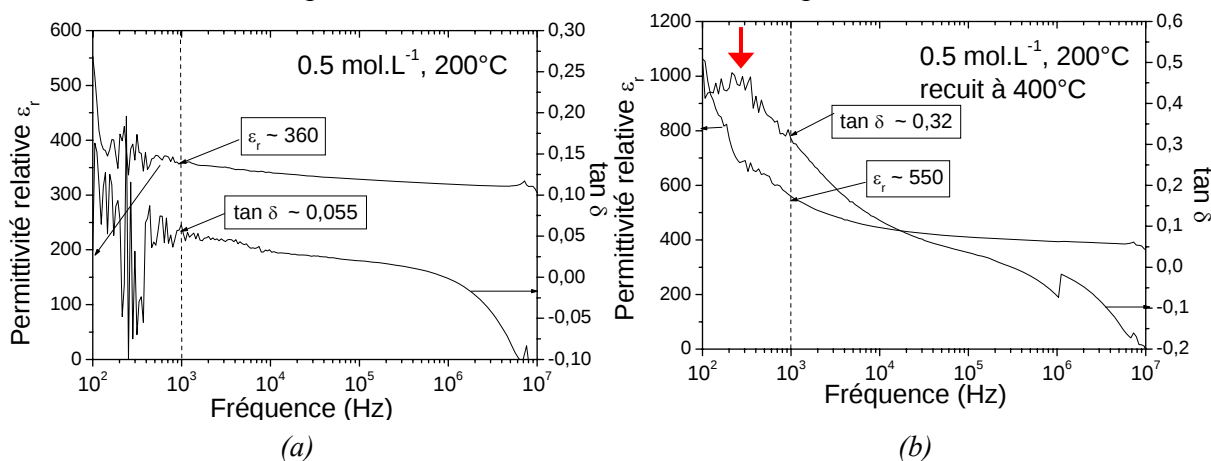
synthétisé avec  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (CM-G), le même recuit permet de réduire les pertes. Ainsi, nous présentons sur la figure 4.21 la capacité et les pertes diélectriques de cette dernière couche. Le maximum des pertes apparaît à environ 5 kHz indiquant une relaxation diélectrique autour de cette fréquence.



**Figure 4.21 :** Evolutions de la capacité et des pertes  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence de la couche CM-G, après traitement thermique post-synthèse à  $400^\circ\text{C}$

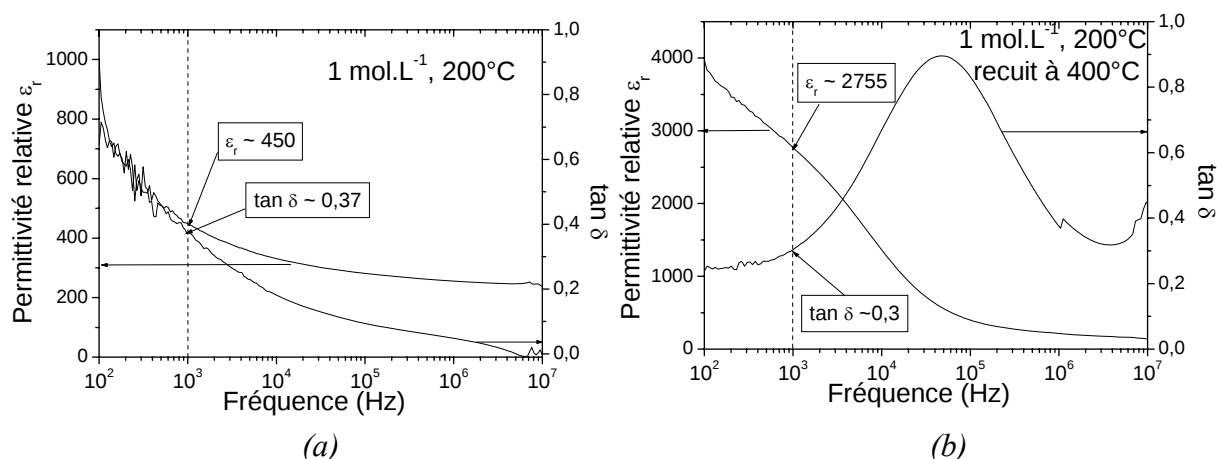
Les couches synthétisées à  $175^\circ\text{C}$  possèdent des pertes très élevées, aussi bien lorsque les échantillons ont subi un traitement thermique post-synthèse ou non. Nous ne représentons pas ces mesures, ces films ne présentant pas les caractéristiques d'un diélectrique.

Lorsque la synthèse solvothermale est effectuée à  $200^\circ\text{C}$ , les mesures diélectriques montrent des propriétés plutôt classiques pour un diélectrique. Les figures 4.22 à 4.24 indiquent l'évolution de la permittivité et des pertes en fonction de la fréquence avant et après traitement thermique post-synthèse, respectivement pour une synthèse avec  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . La gamme de fréquences exploitable est limitée à environ 1 MHz. La chute des pertes au-delà de 1 MHz vers des valeurs négatives résulte de problèmes de mesure venant de la pointe ou du contact de l'électrode évaporée.



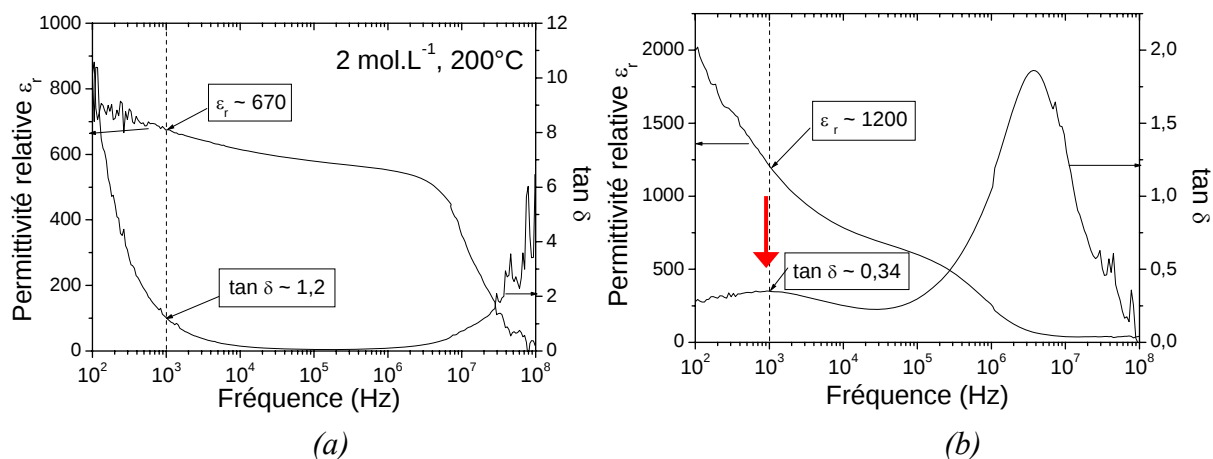
**Figure 4.22 :** Evolutions de la permittivité relative  $\epsilon_r$  et des pertes  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence de la couche CM-C a) avant et b) après traitement thermique post-synthèse à  $400^\circ\text{C}$

Pour les échantillons qui n'ont pas été soumis à un traitement thermique post-synthèse (figure 4.22a, 4.23a et 4.24a), on observe une augmentation des pertes diélectriques aux faibles fréquences. Ce phénomène, déjà observé dans le cas de dépôts par électrophorèse, indique l'existence d'un courant de diffusion et impliquerait une permittivité effective plutôt faible. Cependant, on remarque également une augmentation de la permittivité pour des solutions plus concentrées en  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ce qui est en accord avec la densification des couches observée par microscopie électronique à balayage (figure 4.18).



**Figure 4.23 :** Evolutions de la permittivité relative  $\epsilon_r$  et des pertes  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence de la couche CM-F a) avant et b) après traitement thermique post-synthèse à  $400^\circ\text{C}$

Le traitement thermique post-synthèse à  $400^\circ\text{C}$  permet d'éliminer des groupements carbonates et hydroxo qui peuvent être retenus à la surface de la couche. Le caractère isolant n'étant plus masqué par des phénomènes de conduction, on remarque une augmentation considérable de la permittivité relative des couches. Ainsi, la valeur de  $\epsilon_r$  évolue de 360 à 550 pour la synthèse avec  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , de 450 à 2750 pour la synthèse avec  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de 670 à 1200 dans le cas de la synthèse avec  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Ces fortes valeurs de la permittivité témoignent du caractère ferroélectrique des couches et indiquent ainsi une cristallisation en phase quadratique de BTO (bien que cette phase n'ait pas pu être détectée sans ambiguïté à partir des images MET à haute résolution ni par DRX)



**Figure 4.24 :** Evolutions de la permittivité relative  $\epsilon_r$  et des pertes  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence de la couche CM-I a) avant et b) après traitement thermique post-synthèse à 400°C

Le comportement ferroélectrique est également visible à partir de l'évolution en fréquence de la permittivité et des pertes. Deux types de relaxation apparaissent : à environ 200 Hz (figure 4.22b) et à 1 kHz (Figure 4.24b). Une chute importante de la permittivité est accompagnée d'un maximum des pertes diélectriques, correspondant probablement à la relaxation des charges d'espace interfaciales au niveau des joints de grains. Une chute correspondante à de très basses fréquences est visible dans le cas de la figure 4.23b, cependant un maximum de pertes diélectriques ne peut pas être identifié sur la figure. Les maxima de pertes situés à environ 50 kHz dans le cas de la couche synthétisée avec 1 mol·L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub> (figure 4.23b) et à environ 4 MHz pour une synthèse avec 2 mol·L<sup>-1</sup> de Ba(OH)<sub>2</sub> (figure 4.24b) peuvent probablement être attribués au phénomène de relaxation des parois de domaines. Une analyse plus détaillée de la contribution serait à mener.

#### 4.4 Conclusion

La formation préalable sur le substrat de titane, d'une couche intermédiaire de TiO<sub>2</sub> en milieu basique ou oxydant n'a pas permis, dans nos conditions opératoires, l'obtention d'une couche perovskite en raison de l'absence de réactivité vis-à-vis de la solution d'hydroxyde de strontium. Bien que la mise en œuvre de TiO<sub>2</sub> en présence d'hydroxydes alcalino-terreux ait permis la synthèse de nanoparticules à structure perovskite (chapitre 2), le transfert de cette réaction sur le substrat de titane n'apparaît pas adapté à la réalisation de couches perovskite. L'étape de dissolution du TiO<sub>2</sub> en milieu basique est indispensable à la croissance de la structure perovskite. Cette étape rapide lors de la synthèse des poudres, puisque les précurseurs étaient des précipités amorphes ou des liquides, apparaît beaucoup plus lente dès lors que les cristallites atteignent des dimensions micrométriques. Cela explique probablement l'absence de particules de perovskite. Par contre, la synthèse solvothermale mettant en œuvre un substrat de titane dans une solution d'hydroxyde de baryum de

concentrations plus élevées ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) que lors de l'étude précédente, a permis l'obtention d'une couche perovskite de  $\text{BaTiO}_3$  à des températures relativement basses :  $150^\circ\text{C}$ ,  $175^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ . Ces couches sont constituées de nanoparticules de BTO d'environ 200-300 nm de diamètre avec une légère orientation préférentielle suivant la direction (001). L'épaisseur des dépôts comprise entre 0,6 et  $1,85 \mu\text{m}$ , augmente avec la concentration et la température de traitement.

Comme dans le cas des films élaborés par électrodéposition, les pertes diélectriques sont très élevées à basses fréquences, indiquant des phénomènes de conduction. Un traitement thermique post-synthèse à  $400^\circ\text{C}$  permet d'éliminer certains groupements de conduction révélant ainsi le caractère ferroélectrique des couches. Les valeurs élevées de la permittivité à basses fréquences et les relaxations observées confirment l'existence de la phase quadratique de  $\text{BaTiO}_3$ . Une identification de la contribution de différents mécanismes à la permittivité complexe reste cependant à faire.

En conclusion, bien que les différents paramètres d'élaboration ne soient pas encore optimisés et bien que nombre de questions restent ouvertes, notamment concernant l'interprétation des caractéristiques diélectriques de nos couches, nous avons pu démontrer la synthèse *in-situ* sur substrat de titane à basse température de films ferroélectriques de  $\text{BaTiO}_3$  par voie solvothermale.

## Bibliographie

- [1] Y. Shin, and S. Lee "Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes" *Nano Letters*, 8(10), p. 3171-3173, **2008**
- [2] H.-H. Huang, S.-J. Pan, et al. "Surface electrochemical impedance in situ monitoring of cell-cultured titanium with a nano-network surface layer" *Scripta Materialia*, 53(9), p. 1037-1042, **2005**
- [3] N. K. Allam, and C. A. Grimes "Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), p. 1468-1475, **2008**
- [4] N. Wang, X. Li, et al. "Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO<sub>2</sub> nanotube fabricated by anodic oxidation method" *Chemical Engineering Journal*, 146(1), p. 30-35; **2009**
- [5] J. Zhang, B. Zhou, et al. "Photoelectrocatalytic COD determination method using highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array." *Water Research* 43(7, p.: 1986-1992, **2009**
- [6] X. Feng, J. M. Macak, P. Schmuki, *Chem.Mater.*, 19, p.1534, **2007**
- [7] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr.Opin.Solid State Mater. Sci.*, 11, p.3, **2007**
- [8] J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew.Chem.Int..Ed.*, 44, p.2100, **2005**
- [9] R. Hahn, J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochem.commun.*, 9, 947, **2007**
- [10] M.-H. Seo, M. Yuasa, et al. "Gas sensing characteristics and porosity control of nanostructured films composed of TiO<sub>2</sub> nanotubes." *Sensors and Actuators B: Chemical* 137(2), p. 513-520, **2009**
- [11] S. Yang, Y. Liu, et al.. "Preparation of anatase TiO<sub>2</sub>/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution" *Applied Catalysis A: General*, 301(2), p. 284-291, **2006**
- [12] S. Wu, X. Liu, et al. "A Biomimetic Hierarchical Scaffold: Natural Growth of Nanotitanates on Three-Dimensional Microporous Ti-Based Metals" *Nano Letters* 8(11), p. 3803-3808, **2008**
- [13] X. Dong, J. Tao, et al. "Oriented single crystalline TiO<sub>2</sub> nano-pillar arrays directly grown on titanium substrate in tetramethylammonium hydroxide solution" *Applied Surface Science* 256(8), p. 2532-2538, **2010**

- [14] W. Dong, T. Zhang, et al. "Multifunctional Nanowire Bioscaffolds on Titanium" *Chemistry of Materials*, 19(18), p.4454-4459, **2007**
- [15] X. Feng, K. Shankar, et al.. "Vertically Aligned Single Crystal TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications" *Nano Letters*, 8(11), p. 3781-3786, **2008**
- [16] C.-E. Liu, A. Rouet, H. Sutrisno, E. Puzenat, H. Terrisse, L. Brohan and M. Richard-Plouet, "Low Temperature Synthesis of Nanocrystallized Titanium Oxides with Layered or Tridimensional Frameworks, from [Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>]Cl<sub>8</sub> • HCl • 7H<sub>2</sub>O Hydrolysis", *Chem. Mater.* 20, p. 4739–4748, **2008**.
- [17] A. Rouet, « De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie », *Thèse de l'Université de Nantes*, **2005**
- [18] C. E. Liu, « Synthèse et caractérisation de nano-cristallites de TiO<sub>2</sub> à basse température : stabilisation de solutions colloïdales et dépôts par voie chimique », *Thèse de l'université de Nantes*, **2008**
- [19] C.-W. Peng, T.-Y. Ke, L. Brohan, M. Richard-Plouet, J.-C. Huang, E. Puzenat, H.-T. Chiu, and C.-Y. Lee, "(101)-Exposed Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets", *Chem. Mater.*, , 20, p. 2426-2428, **2008**.
- [20] C.-W. Peng, M. Richard-Plouet, M.-C. Tsai, C.-Y. Lee, H.-T. Chiu, P.-E. Petit, H.-S. Sheu, S. Lefrant, L. Brohan, "Interconversion of Rutile TiO<sub>2</sub> and Layered Ramsdellite-Like Titanates: New Route to Elongated Mesoporous Rutile Nanoplates", *Crystal Growth & Design*, 8(10), p. 3555-3559, **2008**.
- [21] C.-W. Peng, M. Richard-Plouet, T.-Y. Ke, C.-Y. Lee, H.-T. Chiu, C. Marhic, E. Puzenat, F. Lemoigno and L. Brohan, "Chimie-Douce route to Sodium Hydroxo Titanate Nanowires with Modulated Structure and Conversion to Highly Photoactive Titanium Dioxides", *Chem. Mater.*, 20(23), p. 7228-7236, **2008**
- [22] Chih Wei PENG, « TiO<sub>2</sub> : nanowires, nanotubes, nanolayers », *Thèse de l'Université de Nantes /Taiwan*, 2006).
- [23] M. Ben Yahia, F. Lemoigno, T. Beuvier, J.-S. Filhol, M. Richard-Plouet, L. Brohan, and M.-L. Doublet, "Updated references for the structural, electronic, and vibrational properties of TiO<sub>2</sub> (B) bulk using first-principles density functional theory calculations", *The journal of chemical physics*, 130, Note(s): 204501.1-204501.11, **2009**.
- [24] T. Beuvier; M. Richard-Plouet, L. Brohan "Accurate methods for quantifying the relative ratio of anatase and TiO<sub>2</sub> (B) nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, 113 (31), p. 13703–13706, **2009**

- [25] T. Beuvier, M. Richard-Plouet and L. Brohan, "Ternary Morphological Diagram for Nano(tube–ribbon–sphere) Sodium Titanate Deduced from Raman Spectra Analysis", *J. Phys. Chem. C*, 114 (17), p. 7660–7665, **2010**
- [26] T. Beuvier, « Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanométrique pour accumulateur lithium-ion », *Thèse de l'Université de Nantes*, **2009**
- [27] C. K. Tan, and G. K. L. Goh "Growth and dielectric properties of solvothermal  $\text{BaTiO}_3$  polycrystalline thin films" *Thin Solid Films*, 515(16), p. 6572-6576, **2007**
- [28] T.-H. Yu, S.-J. Lin, P. Chao, C.-S. Fang, C.-S. Huang, *Acta Geol.Sinica*, 2, 202, **1974**



## Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail concernait le développement de procédés de synthèse permettant d'élaborer des couches minces ferroélectriques compactes et denses à basse température (voire température ambiante) compatibles avec des applications industrielles.

L'analyse bibliographique montre que la plupart des procédés chimiques mis en œuvre pour l'obtention de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , BTO, STO, est basée sur des transformations en solution impliquant des voies sol-gel ou des synthèses hydrothermales et solvothermales. Les principaux avantages des techniques sol-gel pour la préparation de nanomatériaux sont la température du procédé proche de l'ambiante, l'homogénéité et la flexibilité de leurs propriétés rhéologiques. Appliqué aux oxydes de titane et titanates, le procédé sol-gel conduit à des matériaux amorphes qui ne deviendront cristallisés qu'après traitement thermique. Les précurseurs communément utilisés sont des alcoxydes de titane  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  (R = groupe organique saturé ou insaturé, alkyl ou aryl), les acétylacétonates de titane, ou des sels de titane  $\text{TiX}_4$  (X=Cl, Br,  $\text{NO}_3$ ), et oxosels  $\text{TiOSO}_4$ . Les précurseurs alcoxydes étant coûteux et sensibles à l'humidité, nous avons limité notre étude à des précurseurs inorganiques et des solvants aqueux afin de réduire le coût des matériaux et leur impact environnemental.

Deux procédés de synthèse de couches minces ont été explorés puis optimisés. Le premier est basé sur une électrodéposition à température ambiante de nanoparticules, synthétisés par voie solvothermale, puis stabilisés dans des solutions colloïdales. Le deuxième porte sur la synthèse directe, *in-situ*, sur substrat de titane par voie solvothermale à basse température.

Afin de séparer les étapes de nucléation et de croissance, nous avons choisi, dans un premier temps, de synthétiser par voie solvothermale des nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) et  $\text{SrTiO}_3$  (STO), de les stabiliser dans des solutions colloïdales puis de les déposer par électrophorèse. Les structures, composition chimique et morphologie des nanoparticules, obtenues par voie solvothermale, sont analysées par DRX, MET, MEB, spectroscopies FTIR et Raman, ATG / SM, densité, BET, en fonction de la nature, de la concentration des précurseurs et du traitement thermique. Si la synthèse solvothermale en milieu aqueux permet l'obtention de phases perovskite à basse température ( $150^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$ ), quelle que soit la nature des précurseurs de titane inorganiques, précipité amorphe ou  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , l'emploi de solutions aqueuses d'hydroxyde alcalino-terreux favorise la formation de carbonate en raison de la grande solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau. Ceux-ci apparaissent soit adsorbés à la surface de l'oxyde sous forme monodentate, soit libres et cristallisés en forme de plaquette micrométriques. Le post-traitement acide permet l'élimination quasi-totale des carbonates sans

modification apparente de la morphologie des nanoparticules. Après traitement acide et sans préjuger de la nature aquo ou hydroxo des espèces adsorbées sur la surface des oxydes, les perovskites adoptent les formulations suivantes : BTO  $0,15\text{H}_2\text{O}$  et STO  $0,36\text{H}_2\text{O}$ . La présence des groupements aquo ou hydroxo introduit vraisemblablement une mobilité ionique, détectée lors de l'étude des propriétés diélectriques. La phase STO est pure et de symétrie cubique tandis que  $\text{BaTiO}_3$  contient un mélange de phases quadratique et cubique, dont les proportions respectives sont 65% et 35% (affinement Rietveld).

Si l'étude bibliographique montre que le procédé solvothermal autorise l'obtention de cristallites de BTO et STO à basse température et que « l'Electrophoretic Powder Deposition » EPD, permet la réalisation d'un dépôt à température ambiante, il restait à stabiliser les solutions colloïdales. Les techniques de spectroscopie de corrélation de photons (SCP) et zétamétrie ont été mises en œuvre pour préciser les tailles des nanoparticules de BTO et STO et leurs domaines de stabilité. A  $\text{pH} = 2$ , des solutions quasi-monodisperses ont été obtenues avec une taille moyenne des particules de 90 nm. A partir de solutions colloïdales stables, des couches minces ont été réalisées par électrophorèse puis caractérisées et leurs propriétés diélectriques analysées. Les couches électrodéposées adoptent une morphologie granulaire et présentent une porosité élevée. Les films constitués à 90% de nanoparticules de diamètre 85 nm, possèdent également une forte rugosité de l'ordre de 65 nm.

Les caractérisations diélectriques montrent tout d'abord une permittivité qui apparaît très faible. Cependant, si l'on prend en compte une porosité des dépôts d'environ 30% et, dans le cas de BTO, la co-existence de deux phases (dont une est cubique et donc paraélectrique), il est clair que la permittivité effective des couches doit fortement chuter. Ceci est confirmé par les mesures effectuées ( $\epsilon_{r,\text{STO}} = 30$  à 40 et  $\epsilon_{r,\text{BTO}} = 40$  à 115 pour les différents solutions). De plus, la simulation selon le formalisme de Bouzit *et al.*<sup>7</sup>[1] d'un composé à trois constituants conduit à une permittivité de la phase quadratique de BTO d'environ 700, ce qui est cohérent avec les résultats de ZHAO *et al.* qui indiquent une valeur de  $\epsilon_r$  entre 700 et 1000 pour des particules de taille approximativement égale à 100 nm. En ce qui concerne les pertes diélectriques, une forte augmentation aux basses fréquences indique un courant de diffusion important. Compte tenu du procédé d'élaboration des films minces, des groupements hydroxyles et carbonates sont susceptibles d'apparaître dans les couches déposées. Après traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$ , les propriétés diélectriques des films présentent des pertes plus faibles ( $\tan \delta = 0,86$ ) à 1kHz avec une permittivité relative à cette fréquence de 115.

Le deuxième procédé a porté sur la synthèse directe, *in-situ*, sur substrat de titane par

---

<sup>7</sup> N. Bouzit, J.M. Forniés-Marquina, A. Benhamouda, N. Bourouba, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38, p.147–152, **2007**.

voie solvothermale à basse température. La formation préalable sur le substrat de titane, d'une couche intermédiaire de  $\text{TiO}_2$  en milieu basique ou oxydant n'a pas permis, dans nos conditions opératoires, l'obtention d'une couche perovskite en raison de l'absence de réactivité vis-à-vis de la solution d'hydroxyde de strontium. Il apparaît que l'étape de dissolution du  $\text{TiO}_2$  en milieu basique est indispensable à la croissance de la structure perovskite. La mise en œuvre de solutions d'hydroxyde de baryum de concentrations plus élevées a permis l'obtention à  $150^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$  de couches denses et uniformes de BTO et STO. Ces couches sont constituées de nanoparticules de BTO d'environ 200-300 nm de diamètre avec une légère orientation préférentielle suivant la direction (001). L'épaisseur des dépôts, comprise entre 0,6 et 1,85  $\mu\text{m}$ , augmente avec la concentration et la température de traitement.

Comme dans le cas des films électrodéposés, les pertes diélectriques sont très élevées à basses fréquences, indiquant des phénomènes de conduction par diffusion. Un traitement thermique post-synthèse à  $400^\circ\text{C}$  afin d'éliminer certains groupements de conduction permet de révéler le caractère ferroélectrique des couches. Les valeurs élevées de la permittivité à basses fréquences et les relaxations observées confirment l'existence de la phase quadratique de  $\text{BaTiO}_3$ . Une identification de la contribution de différents mécanismes à la permittivité complexe reste cependant à faire.

Ce travail a permis de développer des procédés d'élaboration de films minces de BTO et STO à basse température et de valider leurs propriétés diélectriques. Toutefois, plusieurs points mériteraient des approfondissements, tant dans la mise en forme des films que dans l'analyse de leurs propriétés. La mise en œuvre de solutions plus diluées lors de la synthèse solvothermale, devrait permettre d'accéder à une meilleure monodispersité des nanoparticules. Un contrôle de la viscosité des solutions colloïdales et un ajustement des conditions de dépôt par électrophorèse doivent aussi favoriser la formation de films denses. Cette étape pourrait nécessiter l'emploi de solvants et/ou d'agents dispersants organiques. La synthèse directe sur substrat de titane apparaît prometteuse mais l'optimisation de la morphologie/densité des dépôts nécessite des études complémentaires. Concernant les propriétés diélectriques, une étude plus poussée du courant de diffusion sera nécessaire pour mieux cerner l'influence des propriétés morphologiques et structurales des dépôts sur la permittivité complexe du matériau.

Les procédés développés pour l'obtention à basse température de couches minces de nanoparticules de BTO et STO ouvrent de nouvelles perspectives qui pourraient être étendues à d'autres oxydes de métaux de transition.



# Annexe 1 : Quelques techniques de caractérisation et diagramme d'Argand

## Affinement Rietveld

### Analyse de phase quantitative

Dans un diagramme de rayons X, l'intensité diffractée par une phase cristalline est proportionnelle à la quantité de matière irradiée. L'affinement de structure par la méthode de Rietveld prend en considération l'ensemble du diagramme afin de minimiser les effets de texture et d'orientation préférentielle ce qui permet une approche plus fiable de l'analyse quantitative.

Le facteur d'échelle  $S_\Phi$  de chaque phase présente apparaît dans l'expression de l'intensité calculée  $I_{cx}$ , lors de l'affinement du profil de diagrammes multiphasés.

$$I_{cx} = y_{bx} + \sum_{\Phi=1}^N S_\Phi \sum_{k=k_1}^{k_n} j_{\Phi,k} \cdot Lp_{\Phi,k} \cdot O_{\Phi,k} \cdot M \cdot |F_{\Phi,k}|^2 \cdot \Omega_{x,\Phi,k}$$

où  $y_{b,x}$  : L'intensité du bruit de fond au point  $x$  (position  $2\theta_x$ )

$S_\Phi$  : Le facteur d'échelle de la phase  $\Phi$

$j_{\Phi,k}$  : La multiplicité de la réflexion  $k$

$Lp_{\Phi,k}$  : Le facteur de Lorentz-polarisation

$O_{\Phi,k}$  : Effet de l'orientation préférentielle sur la réflexion  $k$

$M$  : Fonction de correction de l'absorption et/ou de la microabsorption

$F_{\Phi,k}$  : Facteur de structure

$\Omega_{x,\Phi,k}$  : Fonction de profil de raie

(A1.2)

Il permet de remonter à la fraction volumique de chaque phase à travers l'expression A1.3 :

$$S_\Phi = C' \cdot \left( \frac{V}{\mu \cdot V_C^2} \right)_\Phi$$

(A1.3)

où  $\mu$  : coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon multiphasé

$V$  : la fraction volumique de la phase  $\Phi$

et par suite à leurs fractions massiques avec l'équation A1.4 :

$$S_{\Phi} = C' \cdot \frac{1}{(\mu / \rho)} \left( \frac{W}{\mu \cdot V_C^2} \right)_{\Phi}$$

où  $W$  est la fraction massique de la phase  $\Phi$

$\mu / \rho$  son coefficient d'absorption massique égal à  $\frac{\mu}{\rho} = \sum_{\Phi=1}^N \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\Phi} \cdot W_{\Phi}$  ( $W_{\Phi}$  est ainsi proportionnelle à  $S_{\Phi} \cdot (\rho V_C^2)_{\Phi}$ ) (A1.4)

Ces expressions [1,2,3] sont relatives à la géométrie de Bragg-Brentano que nous avons utilisée lors de l'enregistrement de nos diagrammes.

### Diagramme d'Argand

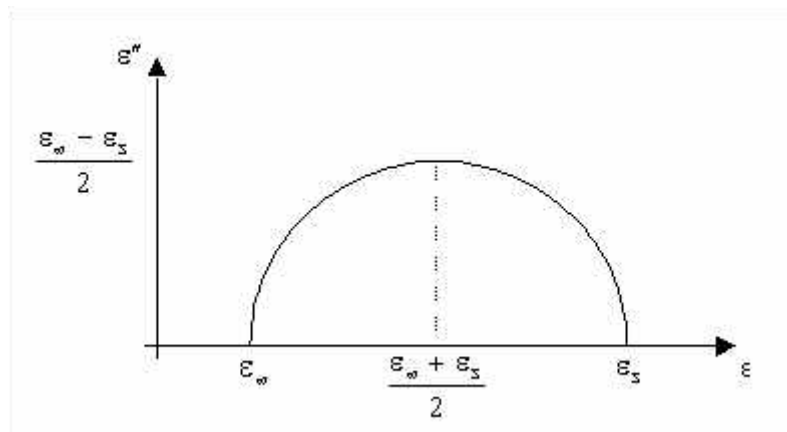
Le diagramme d'Argand ( $\varepsilon''(\omega)$  en fonction de  $\varepsilon'(\omega)$ ), figure A1.1, permet d'estimer la contribution de la diffusion dans la permittivité en utilisant la relation A1.1 :

$$\left( \frac{\sigma}{i\omega} \right)^{\beta} [4] \quad (A1.1)$$

$\sigma$  = coefficient de diffusion.

$\beta$  = paramètre de dispersion

Ce diagramme ayant la forme d'un demi cercle et traduisant l'évolution des composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe, déduite du model de Debye, possède un rayon égal à  $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})/2$  et l'abscisse du centre est égale à  $(\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty})/2$ .



**Figure A1.1 :** Diagramme d'Argand  $\varepsilon''$  (permittivité imaginaire) en fonction de  $\varepsilon'$  (permittivité réelle) avec  $\varepsilon_{\infty}$ , la permittivité relative lorsque  $\omega$  tend vers l'infini et  $\varepsilon_s$  la permittivité statique lorsque  $\omega$  tend vers 0.

## Bibliographie

- [1] R. J. Hill, C. J. Howard, « Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method », *J. Appl. Cryst.*, 20, p.467-474, **1987**.
- [2] D. L. Bish, S. A. Howard, « Quantitative phase analysis using the Rietveld method », *J. Appl. Cryst.*, 21, p.86-91, **1988**.
- [3] R. J. Hill, « Expanded use of the Rietveld method in studies of phase abundance in multiphase mixtures », *Powder Diffraction*, 6, p.74-77, **1991**.
- [4] R. Coelho, B. Aladenize « *Les diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants* » Hermès, Paris, **1993**.



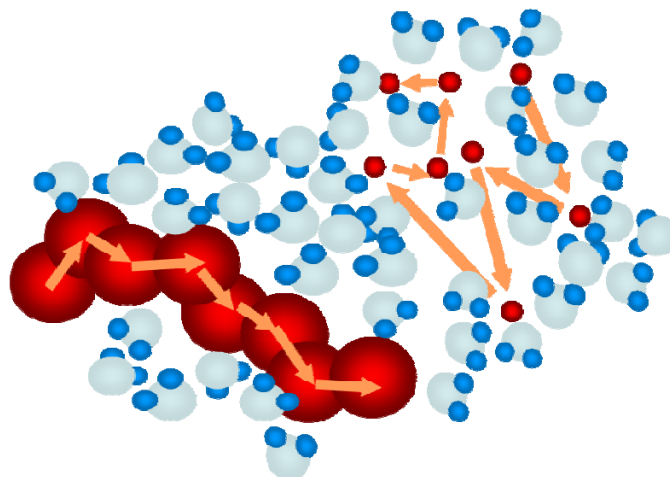
## Annexe 2 : Méthodes de caractérisation de solutions colloïdales \*

### Mesure du diamètre hydrodynamique des particules colloïdales (Extrait des cours de M1 et M2 de Hélène Terrisse, maître de conférence à l'IMN)

Les particules colloïdales sont suffisamment petites pour ne pas être affectées par la gravité, mais elles sont soumises à un mouvement permanent et incohérent, sous l'effet du bombardement incessant des molécules du solvant qui les maintient en suspension.

#### a. Le mouvement brownien et le diamètre hydrodynamique des colloïdes

**Le mouvement brownien** est le mouvement aléatoire d'une particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les molécules du fluide environnant. Ce mouvement est encore appelé agitation thermique (figure A2.1).



**Figure A2.1 :** Mouvement brownien d'une « grosse » et d'une « petite » particules dans l'eau

La particule, se déplaçant à une vitesse  $v=X/t$ , parcourt une distance moyenne  $X$  (équation A2.1) qui s'exprime à l'aide du coefficient de diffusion  $D$  :

---

\* Extrait de cours de Dr Hélène Terrisse des Master 1 et 2 chimie, université de Nantes

$$X^2 = Dt$$

où D – le coefficient de diffusion de translation  
(m<sup>2</sup>/s)  
t - le temps(s) (A2.1)

La fréquence et l'amplitude du mouvement brownien dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant, donc de la température du milieu. Plus la viscosité du solvant est basse, plus le mouvement brownien est rapide.

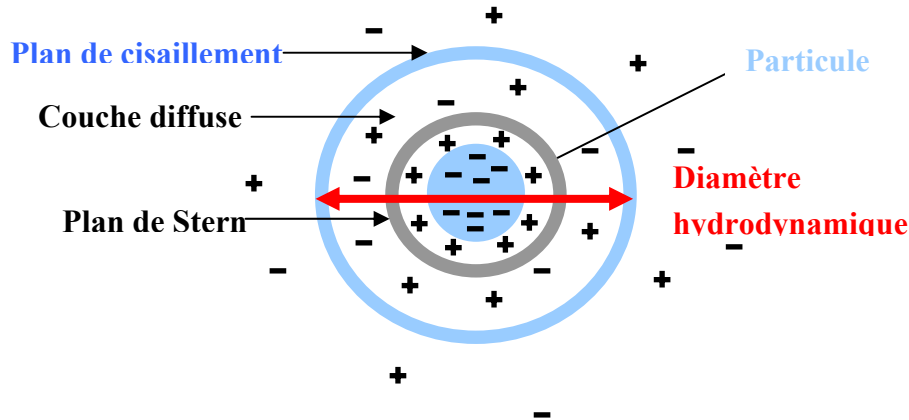
La loi de Stockes - Einstein établit la relation entre le coefficient de diffusion D d'une particule sphérique et son diamètre d, dans un fluide de viscosité  $\eta$  à une température T [1] :

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d}$$

où D - le coefficient de diffusion de translation  
k – la constante de Boltzmann (J.K<sup>-1</sup>)  
T-la température (K)  
 $\eta$ -la viscosité du milieu(Pa.s)  
d-le diamètre hydrodynamique(m) (A2.2)

La détermination du coefficient de diffusion de translation permet ainsi la mesure du diamètre hydrodynamique.

**Le diamètre hydrodynamique** représente le cœur de la particule entouré de sa double couche de contre-ions (couche de solvation) et se réfère à la notion de mouvement de la particule dans la phase liquide (figure A2.2). Il correspond en fait au plan de cisaillement, où est mesuré le potentiel zêta. Ce diamètre hydrodynamique est lié au coefficient de diffusion de translation, qui ne dépend pas seulement de la taille de la particule mais aussi de la forme de la surface, ainsi que de la nature et de la concentration des ions présents dans le milieu. Cela signifie que le diamètre hydrodynamique des colloïdes peut être différent de celui mesuré par exemple en microscopie électronique en transmission, où la particule n'est plus dispersée dans une solution.



**Figure A2.25 :** Schématisation du diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension dans un liquide

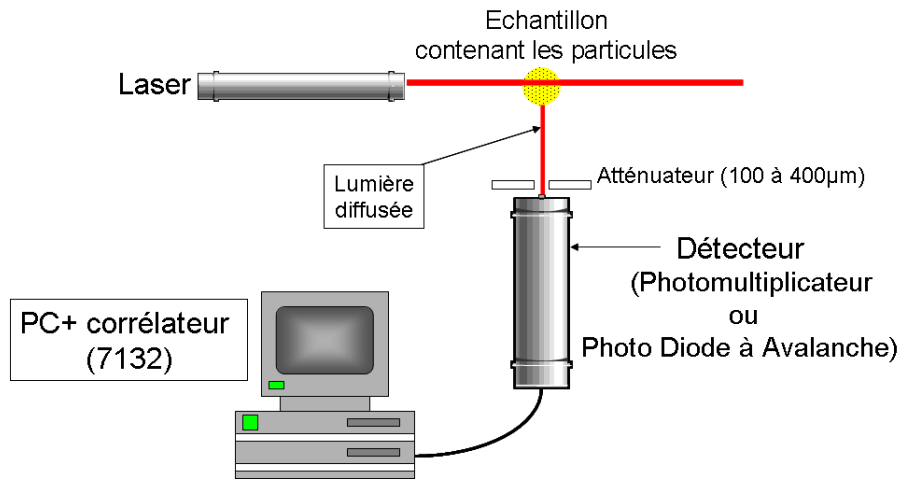
b. Spectroscopie de Corrélation de Photons ou Diffusion Dynamique de la Lumière et taille de nanoparticules

La Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) [2] ou encore appelée Spectroscopie de Corrélation de Photons est reconnue comme une technique très utile pour la mesure *in situ*, de la taille des nanoparticules dans un liquide [2-4]. La diffusion de la lumière est due à la différence d'indice de réfraction entre les particules et leur milieu de dispersion. L'indice de réfraction est un nombre complexe avec une partie réelle représentant le rapport de la vitesse de la lumière entre la particule et le vide, et une partie imaginaire caractérisant l'absorption optique du matériau. L'intensité de la lumière diffusée dépend des dimensions des particules diffusantes et croît rapidement avec celles-ci.

D'après la théorie de Lord Rayleigh, pour des particules de taille nettement inférieure à celle de la longueur d'onde de la lumière incidente ( $d = \lambda/10$ ), la diffusion de la lumière sera isotrope, donc égale dans toutes les directions.

La vitesse des particules sous l'effet du mouvement brownien est mesurée par diffusion de la lumière laser par les particules. Il est ainsi possible d'avoir accès au coefficient de diffusion de translation, puis au diamètre hydrodynamique des particules grâce à la relation de Stokes-Einstein (équation (3.2)). La distribution du diamètre hydrodynamique dans l'échantillon analysé est exprimée en fonction de l'intensité de la lumière diffusée par les particules, mais elle peut être transformée en une distribution en volume ou en masse par la théorie de Mie [5].

Un appareil classique comprend une source laser, une cellule de mesure, un photomultiplicateur qui permet de mesurer de faibles intensités de lumière diffusée par des particules de très petite taille, et un autocorrélateur (A2.3).



**Figure A2.3 :** Schéma d'un appareillage classique pour des mesures en DLS

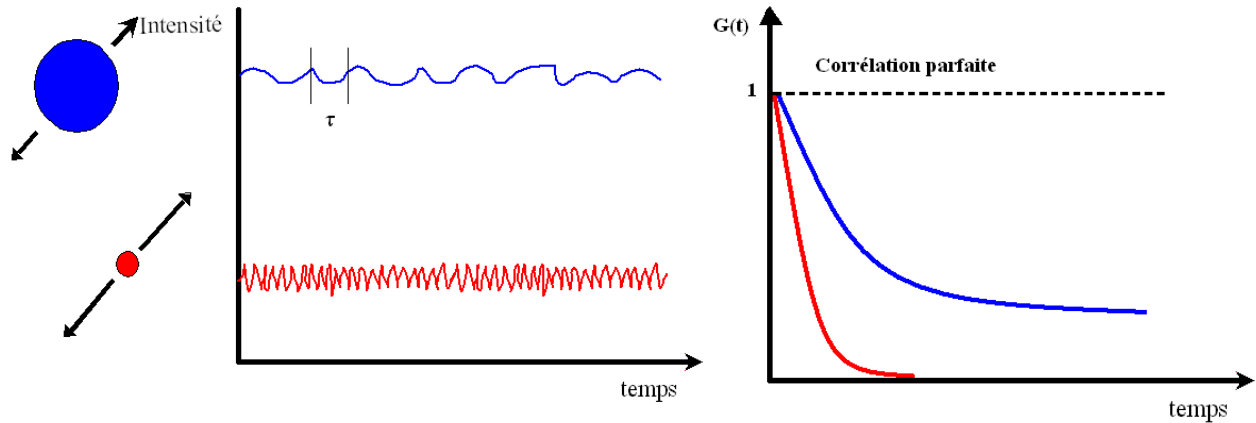
Le photomultiplicateur mesure, par effet Doppler, les fluctuations de la lumière diffusée par les particules en mouvement brownien. Ces fluctuations de la lumière subissent ensuite un traitement mathématique par l'autocorrélateur, qui compare les intensités reçues par le détecteur à des intervalles de temps croissants, pour les transformer en une fonction d'autocorrélation  $G(\tau)$  [4, 6], équation A2.3.

$$G(\tau) = \int_0^{\infty} I(t)I(t+\tau)dt \quad (\text{A2.3})$$

avec  $I(t)$  l'intensité à l'instant  $t$ ,  $I(t+\tau)$  l'intensité à l'instant  $t+\tau$  et  $\tau$  le temps d'échantillonnage.

Cette fonction d'autocorrélation représente la probabilité de retrouver une particule à l'instant  $t+\tau$  au même point où elle se trouvait à l'instant  $t$ .

Si les particules sont de grande taille, le signal va varier lentement et la corrélation va persister pendant un temps important (figure 3.9). Si les particules sont petites et donc se déplacent plus vite, alors la corrélation va disparaître rapidement. La probabilité que la particule reste à la même place se traduit par une exponentielle décroissante (figure A2.4).



**Figure A2.4 :** Fonction d'auto corrélation obtenue pour une petite et une grosse particule

Le taux de décroissance de la fonction d'auto-corrélation dépend du coefficient de diffusion  $D$  des particules, équation A2.4:

$$G(\tau) = B + Ae^{-2q^2 D \tau} \quad (\text{A2.4})$$

avec  $A$  - amplitude et  $B$  la ligne de base de la fonction d'auto-corrélation.

$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ , le vecteur de diffusion,  $n$  l'indice de réfraction du solvant,  $\lambda_0$  la longueur d'onde du laser dans le vide et  $\theta$  l'angle de diffusion.

La méthode la plus simple pour obtenir la taille des particules est le modèle des cumulants, qui consiste en la transformation de la fonction d'autocorrélation par un polynôme dans un repère semi-logarithmique du type, équation A2.5 :

$$\text{Log } G(t) = a + bt + ct^2 \quad (\text{A2.5})$$

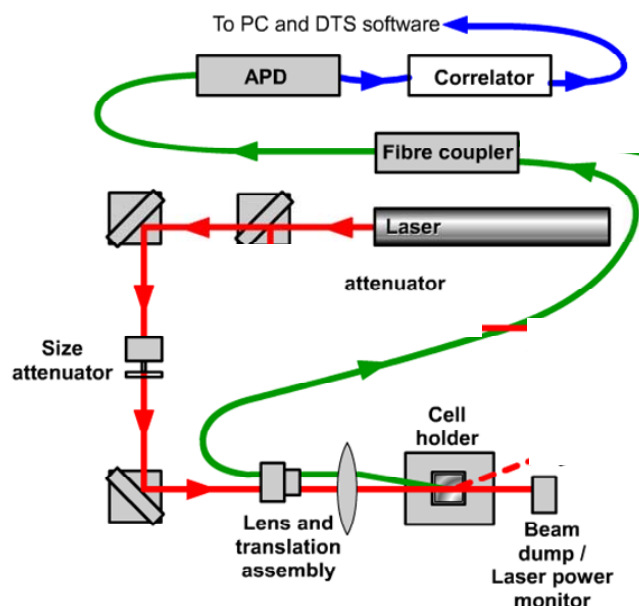
Où  $b$  représente la taille moyenne des particules et  $2c/b^2$  donne la variance de la distribution ou bien la polydispersité de l'échantillon.

Le modèle des cumulants est applicable aux systèmes monomodaux, mais il n'est pas approprié aux systèmes multimodaux.

Un autre modèle d'analyse de cette fonction d'autocorrélation est le modèle NNLS (Non Negative Least Squares), qui compare la fonction d'autocorrélation avec une fonction d'autocorrélation simulée mathématiquement à partir des points discrets obtenus pendant la mesure.

Les appareils de DLS couramment utilisés sont souvent limités à la détection de particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres. Le Zêtasizer Nano ZS

(Malvern) que nous avons utilisé pour nos études permet de mesurer la taille de particules dans un liquide jusqu'à moins d'un nanomètre. La figure A. 2.5 montre le schéma de principe du Zétasizer ZS. Le système comprend un laser He-Ne avec une longueur d'onde de 633 nm, un atténuateur, un détecteur à  $173^\circ$  et un corrélateur. L'échantillon est placé dans une cuve en quartz Suprasil d'épaisseur 10 mm pour les mesures de la taille des particules qui sont toujours réalisées en rétrodiffusion, c'est-à-dire avec un détecteur à  $173^\circ$ .



**Figure A2.5 :** Schéma de principe du Zétasizer ZS (Malvern Instruments Ltd., UK)

Dans ce cas le faisceau incident ne traverse pas l'échantillon entier, ce qui permet de réduire la détection de la lumière diffusée par des impuretés et grosses particules, et surtout de s'affranchir en grande partie du phénomène de diffusion multiple, ce qui rend possible la mesure de taille sur des échantillons dont la concentration en particules dans le milieu de dispersion est relativement importante.

## **Mesure de la mobilité électrophorétique des colloïdes**

### **c. Phénomènes électrocinétiques**

L'électrophorèse correspond au mouvement des particules colloïdales chargées sous l'application d'un champ électrique. La charge au niveau du plan de cisaillement d'une particule détermine directement sa mobilité électrophorétique au sein d'un électrolyte. La densité de charge au niveau du plan de cisaillement, notée  $Q$ , est fonction du pH isoélectrique de la particule noté  $pH_i$  et du pH du solvant. Ainsi la différence de  $pH - pH_i$  détermine le

signe de la charge d'une particule :

Si  $pH > pH_i$  charge nette négative  $\rightarrow$  migration vers l'anode

Si  $pH < pH_i$  charge nette positive  $\rightarrow$  migration vers la cathode

Si  $pH = pH_i$  charge nette nulle  $\rightarrow$  pas de migration

La différence  $pH - pH_i$  détermine également l'intensité de la charge  $Q$  d'une particule : plus cette différence est grande en valeur absolue, plus la charge est importante.

La mobilité électrophorétique  $\mu_E$  est fonction de la charge et de la géométrie de la particule. Une particule de charge électrique  $Q$  placée dans un champ électrique  $E$  est soumise à une force  $F=Q.E$  qui l'entraîne vers l'électrode de signe opposé à la charge  $Q$  [7].

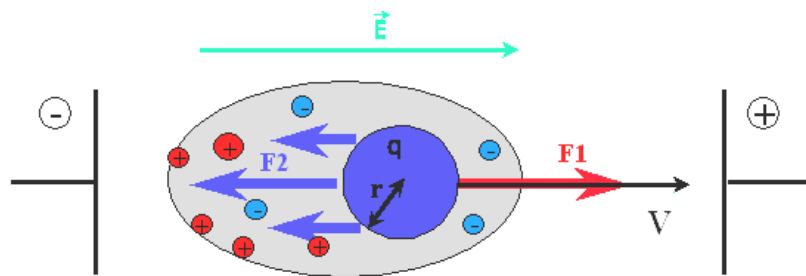
A cette force d'attraction s'opposent des forces de frottement (équation A2.6) dues à la viscosité du milieu, d'autant plus importantes que la particule est grosse et que la vitesse de migration est grande (figure A2.6)

$$f=6.\Pi.\eta.r.v$$

où  $r$  : rayon de la particule (m)

$\eta$  : viscosité du milieu liquide (dépendant de la température) (Pa.s) (A2.6)

$v$  : la vitesse de migration ( $m.s^{-1}$ )



**Figure A2.6 :** Forces agissant sur une particule chargée en mouvement sous l'effet du champ électrique appliqué

La mobilité électrophorétique pour chaque particule est définie par l'équation A2.7:

$$\mu_E = \frac{v}{E}, \quad (A2.7)$$

avec  $v$  : vitesse finale de la particule  
( $m.s^{-1}$ ),

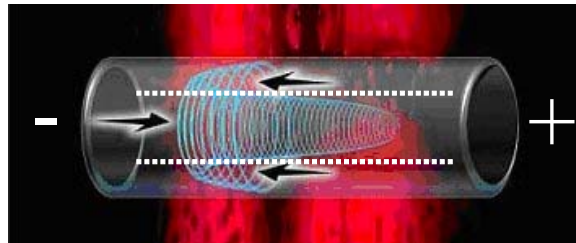
$E$  : champ électrique appliqué ( $V.m^{-1}$ )

L'unité SI de la mobilité électrophorétique est définie comme ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) [2], mais elle est souvent mesurée en ( $\mu m.cm.V^{-1}.s^{-1}$ ) par les techniques habituellement utilisées.

La mobilité électrophorétique dépend de la charge au niveau du plan de cisaillement, de la viscosité, donc de la température, et du rayon des particules.

#### d. Electro-osmose

L'électro-osmose est un phénomène qui résulte du mouvement d'un fluide en contact avec une surface chargée lorsqu'on applique un champ électrique aux bornes du capillaire. Elle se produit parce que les parois du capillaire ont un potentiel électrique différent de celui du fluide. Cette différence de potentiel électrique conduit à une distribution non uniforme des charges dans la solution : les ions positifs sont attirés par la surface du capillaire qui est chargée négativement, et le centre du capillaire s'enrichit en ions négatifs (voir figure A2.7).



**Figure A2.7 :** Schéma du mouvement d'un liquide en contact avec une surface chargée

Il en résulte que le potentiel du fluide dans le capillaire n'est pas constant et dépend de la distance à la surface des parois. Quand un champ électrique est appliqué, le fluide se déplace dans le capillaire avec une vitesse et une direction dépendante du potentiel électrique, donc dépendante de la position à l'intérieur du capillaire.

La vitesse de chaque particule est la somme de la vitesse de la particule sous l'action du champ électrique (électrophorèse) et de la vitesse du solvant (électro-osmose).

Le profil de vitesse des particules est une parabole dans le plan contenant l'axe de la cellule de mesure. Il est caractérisé par deux plans stationnaires où la vitesse d'électro-osmose est

nulle et où la mobilité électrophorétique peut donc être mesurée. Ces plans stationnaires sont utilisés par les méthodes classiques pour les mesures de la mobilité électrophorétique. Une représentation graphique de l'évolution de la vitesse des particules en fonction de la position de la cellule de mesure par rapport au faisceau laser permet d'évaluer la mobilité électrophorétique à partir de l'équation de la parabole  $y=ax^2 + bx + c$ .

#### e. La loi de Henry

Le potentiel zêta peut être déduit de la mobilité électrophorétique par la loi de Henry [8], équation A2.8:

$$u_E = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\xi}{3\eta} f(\kappa a)$$

(A2.8)

où  $\xi$  : potentiel zêta (V)  
 $\mu_E$  : mobilité électrophorétique  
 $(m^2.V^{-1}.s^{-1})$   
 $\eta$  : viscosité (Pa.s)  
 $\varepsilon\varepsilon_0$  : constante diélectrique du fluide  
 $(C^2.J^{-1}.m^{-1})$   
 $\kappa a$  : facteur correspondant au rapport entre le  
rayon de la particule ( $a$ ) et l'épaisseur de la double  
couche électrique ( $\kappa^{-1}$ )

Quand  $\kappa a < 1$

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - 5 \frac{(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} \dots$$

(A2.9)

Quand  $\kappa a > 1$

$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3}$$

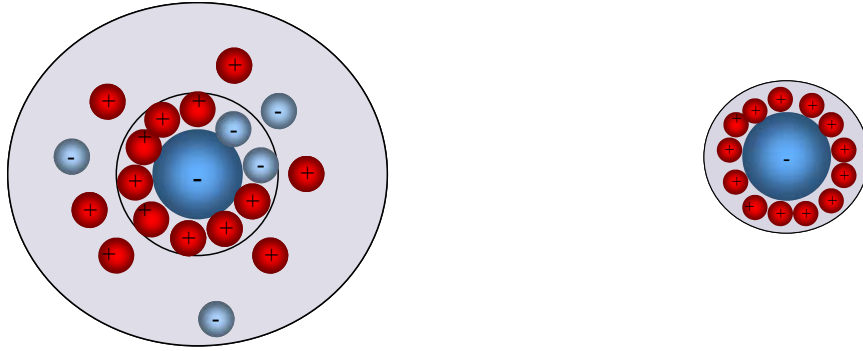
(A2.10)

Pour des valeurs de  $\kappa a$  faibles, la fonction  $f(\kappa a)$  tend vers 1 : c'est le cas lorsque la particule est beaucoup plus petite que la double couche électrique (approximation de Huckel, figure A2.8.a)). Dans ce cas la mobilité électrophorétique est donnée par la relation :

$$u_E = (2\varepsilon\varepsilon_0 / 3\eta) \cdot \zeta \quad (\text{A2.11})$$

Pour des valeurs de  $\kappa a$  élevées, la fonction  $f(\kappa a)$  tend vers 1,5 : cette valeur correspond au cas où la particule est beaucoup plus grosse que la double couche électrique (approximation de Smoluchowski, figure A2.8.b)). Dans ce cas la mobilité électrophorétique est égale à :

$$u_E = (\varepsilon\varepsilon_0 / \eta) \cdot \zeta \quad (\text{A2.12})$$



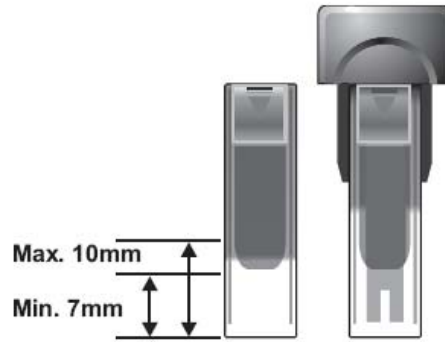
(a) Relation de Huckel  
 $a \ll 1/\kappa$

(b) Relation de Smoluchowski  
 $a \gg 1/\kappa$

**Figure A2.8 :** Approximation de Huckel dans le cas de particules de petite taille avec une force ionique faible (a) et approximation de Smoluchowski pour de grosses particules avec une force ionique élevée (b)

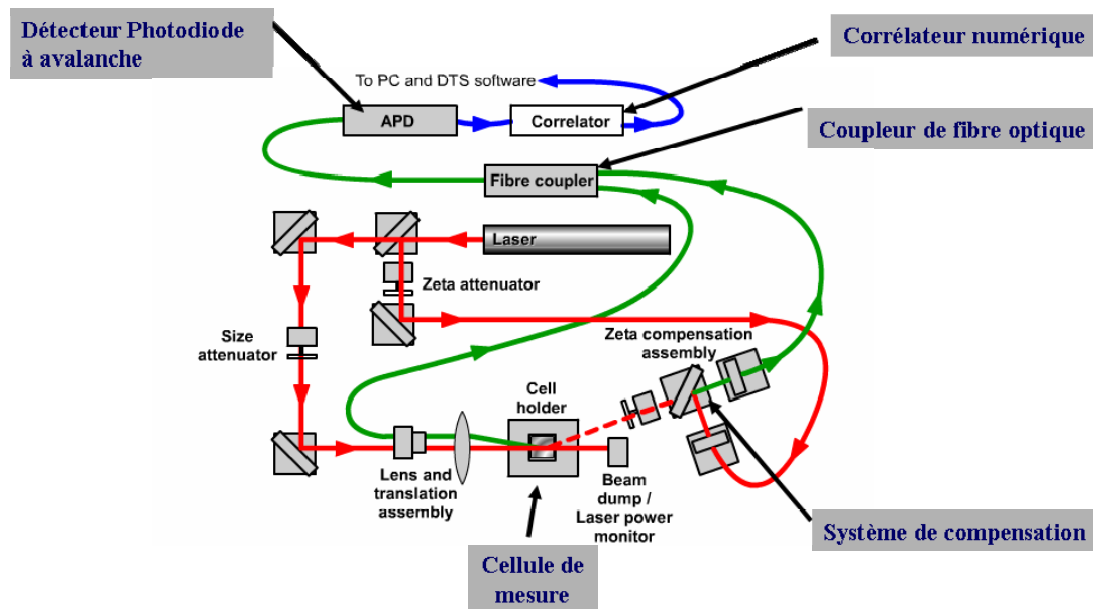
#### f. Nouvelle méthode pour s'affranchir du phénomène d'électro-osmose

La société Malvern a développé un instrument, le Zêtasizer NanoZS, permettant de s'affranchir du phénomène d'électro-osmose, et donc de l'alignement de la cellule au plan stationnaire. Un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes en Palladium qui sont plongées dans l'échantillon. (Voir Fig A.2.9)



**Figure A2.9 :** Cellule pour mesure de potentiel zêta dans des milieux non aqueux - Malvern

Le faisceau laser est séparé en deux faisceaux de même fréquence et phase, l'un passe à travers la cellule, le deuxième est détourné en dehors de la cellule (Fig. A2.10)



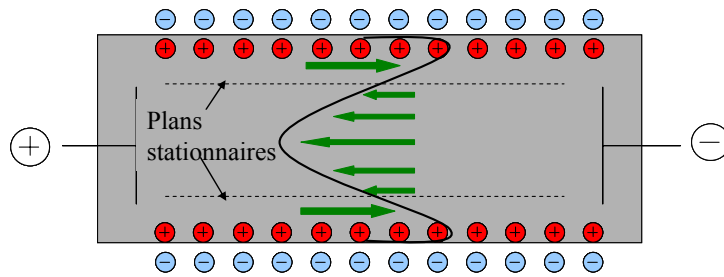
**Figure A2.10 :** Principe de la mesure de la mobilité électrophorétique par le Zetasizer NanoZS

La mesure s'obtient par comparaison de la différence de fréquence entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. La lumière diffusée par une particule en mouvement a une fréquence supérieure à celle du laser incident. Cette lumière est combinée avec le faisceau de référence pour créer des variations d'intensité avec une fréquence proportionnelle au déphasage. Ces fluctuations sont focalisées sur un détecteur et la valeur de la mobilité électrophorétique est déterminée par le décalage en fréquence [9].

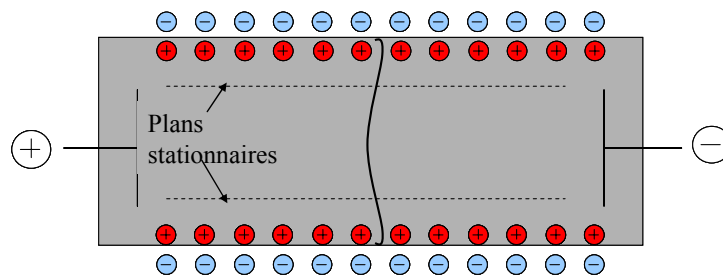
Pour limiter la polarisation des électrodes, le champ électrique est périodiquement inversé au cours de l'acquisition. La mesure sur le Zetasizer est effectuée en mode mixte (Mixed Mode Measurement - M3) qui, par comparaison à la méthode classique, mesure la mobilité électrophorétique au centre de la cellule et comprend deux modes :

- mesure par application d'un champ lent (Slow Field Reversal - SFR) – mesure classique effectuée également au centre de la cellule, qui fournit une bonne résolution (le

pic a la bonne largeur). Cependant la valeur de mobilité est décalée par l'effet électro-osmotique (voir *Figure A2-11*).

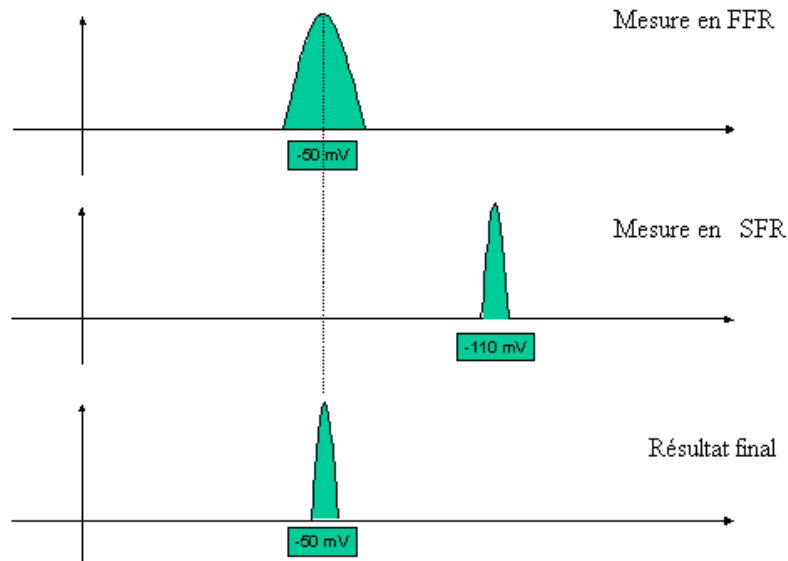


- mesure par application d'un champ électrique inversé rapide (Fast Field Reversal - FFR). Dans ce cas la mobilité électro-osmotique des particules est imperceptible à cause de l'inversion très rapide du champ, donc la mobilité mesurée n'est due qu'au mouvement électrophorétique des particules et la position de la cellule n'est pas critique pour la mesure. Cependant le temps d'acquisition de l'analyse est faible, il diminue la statistique et par suite la résolution de la distribution obtenue (le pic est trop large).



Par contre la valeur moyenne est exacte (voir *Figure A2-11*)

Les deux valeurs sont combinées et le résultat final se repositionne à la bonne valeur avec la résolution maximale.



**Figure A2.11** : Mesure de potentiel zêta en Mixed Mode Measurement (M3)

D'autre part, la détermination de la vitesse des particules est effectuée par la méthode PALS (Phase Analysis Light Scattering) pendant la mesure FFR. Elle s'appuie sur la différence de phase entre faisceau de référence et faisceau diffusé, plutôt que sur leur différence de fréquence. La moyenne du déphasage nous donne de l'information sur le mouvement électrophorétique des particules. La détection du déphasage est plus sensible que la détection classique de la fréquence : elle permet une meilleure sensibilité sur de faibles mobilités des particules, des conductivités importantes, et surtout sur l'application de tensions faibles qui permettent d'éviter l'échauffement des échantillons dû à l'effet joule.

## Bibliographie

- [1] R. M. Mazo, *Brownian motion: fluctuations, dynamics, and applications*. Vol. 2. 2002: Oxford University Press.
- [2] R. Xu, "Particle characterization : light scattering methods". *Springer* Vol. 13 :, **2000**
- [3] M. Kaszuba, D. Mcknight, M.T. Connah, F. K. Mcneil-Watson and U. Nobbmann, "Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering". *J Nanopart Res.*, 10, p. 823-829, **2008**
- [4] R. Pecora, "Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids". *Journal of Nanoparticle Research*,. 2, p. 123–131, **2000**
- [5] G. Mie, "Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen". *Ann Physik*. 4: p. 377–445, **1908**.

- [6] G. K. Min , M. A. Bevan , D. C. Prieve and G. D. Patterson, "Light scattering characterization of polystyrene latex with and without adsorbed polymer". *Colloids and SurfacesA: Physicochemical and Engineering Aspects*. 202, p. 9–21, **2002**
- [7] R. A. Serway, Physique.: *De Boeck Université*, **1992**.
- [8] D.C. Henry, "The cataphoresis of suspended particle. Part I. The equation of cataphoresis". *Proc. Royal Soc. London*,. 133: p. 106, **1931**
- [9] Malvern, *Zetasizer Nano User Manuel*

# Liste des figures

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1.1 :</b> a) Représentation d'une maille perovskite $ABO_3$ cubique (phase paraélectrique) b) Représentation des déplacements de l'atome central (Ti), des atomes de baryum et des atomes d'oxygène dans la maille perovskite pour $T < T_c$ (phase ferroélectrique)                                                                      | 13 |
| <b>Figure 1.2 :</b> Évolution de la polarisation d'un monocristal de $BaTiO_3$ en fonction de la température [3]. Certaines transitions de phase sont accompagnées d'une hystérèse de polarisation.                                                                                                                                                 | 14 |
| <b>Figure 1.3 :</b> Diagramme schématisé de domaines a) orientés à $180^\circ$ et b) orientés à $90^\circ$ .                                                                                                                                                                                                                                        | 15 |
| <b>Figure 1.4 :</b> Boucle d'hystérésis ferroélectrique typique [6]                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 15 |
| <b>Figure 1.5 :</b> Différents types de croissance de couches minces : a) aléatoire, b) texturé et c) épitaxié [7]                                                                                                                                                                                                                                  | 16 |
| <b>Figure 1.6 :</b> Schéma de principe d'une mémoire FeRAM, incorporée au sein d'oxydes des CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) de circuits intégrés (ICs),[6]                                                                                                                                                                           | 17 |
| <b>Figure 1.7 :</b> Nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle Z et le pH du milieu [21]                                                                                                                                                                                                                | 18 |
| <b>Figure 1.8 :</b> Représentation d'un autoclave (bloc chauffant) utilisé pour la synthèse solvothermale à partir de constituants A et B. 1 : tube en téflon, 2 : réacteur et 3 : autoclave sans régulateur de pression                                                                                                                            | 22 |
| <b>Figure 1.9 :</b> Les différentes étapes de dépôt d'une couche mince par trempage                                                                                                                                                                                                                                                                 | 25 |
| <b>Figure 1.10 :</b> Les différentes étapes de dépôt d'une couche mince par la technique de spin coating                                                                                                                                                                                                                                            | 26 |
| <b>Figure 1.11 :</b> Images MEB illustrant la synthèse hydrothermale (ou solvothermale) effectuée par Tan et al [48] à a) $80^\circ\text{C}$ , b) $150^\circ\text{C}$ et c) $200^\circ\text{C}$                                                                                                                                                     | 27 |
| <b>Figure 1.12 :</b> Evolution de a) la permittivité relative et b) des pertes en fonction de la fréquence pour les échantillons synthétisés par Tan et al [48] à $80^\circ\text{C}$ , $150^\circ\text{C}$ et $200^\circ\text{C}$                                                                                                                   | 28 |
| <b>Figure 1.13:</b> Images MEB illustrant la synthèse hydrothermale avec une source micro-ondes (ou solvothermale) effectuée par Tan et al [47] à a) 0 min, b) 2 min, c) 2 h et d) 24 h                                                                                                                                                             | 28 |
| <b>Figure 1.14:</b> a) Evolution de la permittivité relative et des pertes en fonction de la fréquence avant recuit à $200^\circ\text{C}$ et pour différents temps de réaction, b) Evolution des pertes en fonction de la fréquence avant, après recuit ou suite à un traitement plasma [47]                                                        | 29 |
| <b>Figure 1.15 :</b> Images MEB de particules de BTO cubique issues de la synthèse solvothermale à $T = 240^\circ\text{C}$ pendant 24 h avec une concentration de $Ba(OH)_2$ a) $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , b) $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , c) $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d) $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [49] | 30 |
| <b>Figure 1.16 :</b> Images MEB de particules de BTO cubique résultant de la synthèse solvothermale pour une concentration $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $Ba(OH)_2$ et une température de a) $180^\circ\text{C}$ , b) $200^\circ\text{C}$ , c) $220^\circ\text{C}$ et d) $240^\circ\text{C}$ pendant 24h [49].                             | 30 |
| <b>Figure 1.17 :</b> Représentation d'une cellule d'électrodéposition avec un dépôt sur la cathode                                                                                                                                                                                                                                                  |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>sous application d'un courant continu (DC).</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 32 |
| <b>Figure 1.18 :</b> Evolution de la nature des phases, exprimée selon $(c/a-1) \times 100$ , avec la taille des cristaux de $\text{BaTiO}_3$ . [62,63]                                                                                                                                                                                                         | 33 |
| <b>Figure 1.19:</b> Effet de la taille des particules sur la permittivité relative de couches minces et d'une céramique dense [62,64, 65]                                                                                                                                                                                                                       | 34 |
| <b>Figure 1.20:</b> Dédoublage du pic (004) de $\text{BaTiO}_3$ associé à la phase quadratique et coexistence des phases quadratique et cubique dans un mélange [62]                                                                                                                                                                                            | 35 |
| <b>Figure 1.21 :</b> Evolution de la permittivité en fonction de température de $\text{BaTiO}_3$ pour différentes tailles de particules [62]                                                                                                                                                                                                                    | 36 |
| <b>Figure 1.22 :</b> Schématisation du circuit permettant de mesurer la capacité et les pertes d'un ferroélectrique ( $I_t = I_f + I_c$ ).                                                                                                                                                                                                                      | 37 |
| <b>Figure 1.23 :</b> Illustration des différents processus de relaxation et de résonance qui interviennent dans un isolant (figure extraite de [68]).                                                                                                                                                                                                           | 38 |
| <b>Figure 2.1 :</b> Diffractogrammes RX des poudres (a) de $\text{BaTiO}_3$ (BTO) et (b) $\text{SrTiO}_3$ (STO),                                                                                                                                                                                                                                                | 50 |
| <b>Figure 2.2 :</b> (a) Spectres Infra rouge de (1) $\text{BaTiO}_3$ (BTO) et (2) $\text{SrTiO}_3$ (STO), (b) déconvolution du pic à $1446 \text{ cm}^{-1}$ de $\text{BaTiO}_3$ et (c) déconvolution du pic à $1484 \text{ cm}^{-1}$ de $\text{SrTiO}_3$ ,                                                                                                      | 52 |
| <b>Figure 2.3:</b> Représentation (a) des complexes monodentates, (b) des complexes (bidentates) chélatants et (c) des complexes chélatants bidentates pontants. [7]                                                                                                                                                                                            | 52 |
| <b>Figure 2.4 :</b> Analyse thermogravimétrique (a) de BTO et (b) de STO                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 53 |
| <b>Figure 2.5 :</b> Spectrométrie de masse (a) de BTO et (b) de STO.                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 54 |
| <b>Figure 2.6 :</b> Spectres infra rouge de (a) $\text{BaTiO}_3$ et (b) $\text{SrTiO}_3$ avant et après ATG.                                                                                                                                                                                                                                                    | 54 |
| <b>Figure 2.7 :</b> Images MEB des poudres (a) de BTO et (b) de STO synthétisées par voie solvothermale à $175^\circ\text{C}$ pendant 72h (après lavage).                                                                                                                                                                                                       | 55 |
| <b>Figure 2.8 :</b> Cartographie montrant la présence de titane en rouge et celle du baryum en bleu.                                                                                                                                                                                                                                                            | 55 |
| <b>Figure 2.9 :</b> Spectre d'énergie, entre 4,2 et 5,2 keV, de BTO synthétisé par voie solvothermale :                                                                                                                                                                                                                                                         | 56 |
| <b>Figure 2.10 :</b> Spectres d'énergie de BTO, entre 0,2 et 0,8 keV, où nous pouvons déceler respectivement la présence du carbone et de l'oxygène:                                                                                                                                                                                                            | 57 |
| <b>Figure 2.11 :</b> Spectres Raman des poudres (a) BTO et (b) STO synthétisées par voie solvothermale à $175^\circ\text{C}$ , 72h. Les raies à $183 \text{ cm}^{-1}$ , $247 \text{ cm}^{-1}$ , $305 \text{ cm}^{-1}$ , $514 \text{ cm}^{-1}$ , $715 \text{ cm}^{-1}$ (astérisques) sur le spectre de BTO représentent la symétrie $C_{4v}$ du BTO quadratique. | 58 |
| <b>Figure 2.12 :</b> Image MET de BTO synthétisé par voie solvothermale à partir de $\text{TiOCl}_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ à $175^\circ\text{C}$ : agglomérat de cristaux rectangulaires.                                                                                           | 61 |
| <b>Figure 2.13 :</b> a) Image MET de haute résolution d'axe de zone (010) montrant les plans réticulaires [100] et [001] d'un cristal de BTO avec une image filtrée comme insert dans la photo, b) Histogrammes montrant les distances inter-réticulaires suivant les lignes horizontale et verticale indiquées sur la figure filtrée.                          | 61 |
| <b>Figure 2.14 :</b> a) Affinement Rietveld du diagramme DRX de la poudre de $\text{BaTiO}_3$ , synthétisé                                                                                                                                                                                                                                                      |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>par voie solvothermale avec <math>\text{TiOCl}_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> et <math>\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}</math> à <math>175^\circ\text{C}</math> pendant 72h. Vue générale : agrandissement de la zone <math>2\theta = 20^\circ</math> à <math>52^\circ</math> ; insert : diffractogramme complet, b) Analyse du profil des raies [200] et [002] de BTO extraite de Jana et de <math>\text{BaCO}_3</math> (BCO).</i> | 62 |
| <b>Figure 2.15 :</b> Evolutions du pH et du volume d'HCl ajouté en fonction du temps lors du dosage d'une solution de (a) BTO $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et (b) STO $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une solution de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl (Débit $0,02 \text{ mL/min}$ )                                                                                                                                                                 | 65 |
| <b>Figure 2.16 :</b> Evolution du pH en fonction du nombre de moles de HCl lors du dosage d'une suspension (a) de BTO $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) de STO $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , et (c) d'eau distillée utilisée pour faire les suspensions par une solution $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl (Débit $0,02 \text{ mL/min}$ )                                                                                                              | 66 |
| <b>Figure 2.17 :</b> Diagrammes de Rayons X de a) BTO et b) STO après traitement acide.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 67 |
| <b>Figure 2.18 :</b> Spectres infra rouge (a) BTO et (b) STO avant et après traitement acide.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 68 |
| <b>Figure 2.19 :</b> Analyses thermogravimétriques (ATG) a) BTO traité avec HCl et b) STO traité avec HCl.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 68 |
| <b>Figure 2.20 :</b> Spectroscopie de masse a) BTO traité avec HCl et b) STO traité avec HCl.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 69 |
| <b>Figure 2.21 :</b> Image MET de particules de a) BTO et b) STO après traitement acide.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 69 |
| <b>Figure 2.22 :</b> Analyses de $\text{TiO}_2$ amorphe par a) ATG et par b) spectroscopie de masse.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 71 |
| <b>Figure 2.23 :</b> Diagrammes DRX de la suspension de poudre de $\text{BaTiO}_3$ obtenue à partir de $\text{TiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ avec $0,5 \text{ mL}$ , $1 \text{ mL}$ et $2 \text{ mL}$ d'eau distillée saturée en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .                                                                                                                                                      | 72 |
| <b>Figure 2.24 :</b> Images MEB des nanoparticules de BTO synthétisés par voie solvothermale à $200^\circ\text{C}$ pendant 24 h avec $\text{TiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ à différents volumes d'eau distillée saturée en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ : a) $0,5 \text{ mL}$ , b) $1 \text{ mL}$ , et c) $2 \text{ mL}$ .                                                                                           | 72 |
| <b>Figure 3.1 :</b> Adsorption de l'eau sur la surface d'oxydes [4].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 80 |
| <b>Figure 3.2 :</b> Réactivité de la surface hydratée [4].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 81 |
| <b>Figure 3.3 :</b> Modèle de Helmholtz pour une surface chargée                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 81 |
| <b>Figure 3.4 :</b> Modèle de Gouy et Chapman pour une surface                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 82 |
| <b>Figure 3.5 :</b> Modèle de Stern pour la double couche électrique                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 82 |
| <b>Figure 3.6 :</b> Représentation du mouvement des particules sous l'application d'un champ électrique : migration et agrégation à la cathode (-) [19].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 86 |
| <b>Figure 3.7 :</b> Images MEB d'un dépôt avec des microstructures de BTO électrodéposé après a) lithographie sur un substrat de Pt/Ti/Si [39], b) photolithographie sur un substrat de verre [32]                                                                                                                                                                                                                                                                           | 89 |
| <b>Figure 3.8 :</b> Evolution du potentiel $\zeta$ des solutions de $\text{SrTiO}_3$ en fonction du pH.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 91 |
| <b>Figure 3.9 :</b> Distribution en intensité lumineuse en fonction du potentiel $\zeta$ des différentes solutions colloïdales de BTO et STO.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 93 |
| <b>Figure 3.10 :</b> Distributions volumiques du diamètre hydrodynamique des nanocristallites de BTO et STO dans les solutions, a) 1, b) 2 et c) 3 à 5 et d) distribution en intensité des sols 3 à 5.                                                                                                                                                                                                                                                                       | 94 |
| <b>Figure 3.11 :</b> a) Cellule d'électrophorèse et b) équipement utilisé lors du dépôt électrophorétique.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 96 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure 3.12 :</b> Images MEB de couches minces de STO et BTO électrodéposées à partir des sols 1 et 2 à 2 V, 5 V et 10 V pendant 10 min.                                                                                                                                                                                | 97  |
| <b>Figure 3.13 :</b> Images MEB de couches minces de BTO électrodéposées à partir des sols 3 à 5 à 10 V pendant 10 min.                                                                                                                                                                                                    | 98  |
| <b>Figure 3.14 :</b> Distributions en taille des nanoparticules obtenues par traitement des images MEB prises avec un grandissement de 70000 de la figure 3.13 (échelle 100 nm) pour les dépôts effectués à partir des solutions a) 3, b) 4 et c) 5                                                                        | 99  |
| <b>Figure 3.15 :</b> Coupes transversales représentatives de couches minces de BTO électrodéposées à 10 V pendant 10 min à partir a) du sol 2 et b) du sol 5. L'épaisseur du dépôt est environ 1,6 $\mu\text{m}$ .                                                                                                         | 99  |
| <b>Figure 3.16 :</b> a) Image MEB du dépôt fait à partir de solution 2 obtenue avec un agrandissement de 30000 b) Surface topographique d'un film électrodéposé à partir de la solution 2 (l'échelle vertical varie de +200 nm à -265 nm)                                                                                  | 100 |
| <b>Figure 3.17 :</b> Diffractogramme RX de couches minces de STO et BTO électrodéposées à partir des sols 1-5 à 10 V pendant 10 min.                                                                                                                                                                                       | 101 |
| <b>Figure 3.18 :</b> Evolutions de a) la permittivité relative $\epsilon_r$ et b) des pertes $\tan \delta$ en fonction de la fréquence des couches électrodéposées à partir des sols 1 et 2 à 10 V pendant 10 min.                                                                                                         | 102 |
| <b>Figure 3.19 :</b> Diagramme d'Argand $\epsilon''$ (permittivité imaginaire) en fonction de $\epsilon'$ (permittivité réelle) des mesures de permittivité de la couche électrodéposée à partir de la solution 2.                                                                                                         | 102 |
| <b>Figure 3.20 :</b> Evolutions a) de la permittivité relative $\epsilon_r$ et b) des pertes diélectriques $\tan \delta$ , avec et sans contribution de la diffusion, en fonction de la fréquence pour un film de BTO déposé à partir de la solution 2.                                                                    | 103 |
| <b>Figure 3.21 :</b> Spectres infrarouge des couches minces électrodéposées a) avant recuit et b) après recuit à 400°C, respectivement pour les sols 3 à 5.                                                                                                                                                                | 104 |
| <b>Figure 3.22 :</b> a) Permittivité relative $\epsilon_r$ et b) pertes diélectriques $\tan \delta$ en fonction de la fréquence (avec un insert permettant de voir mieux les pertes à $10^3$ Hz) pour des couches électrodéposées à partir des sols 3 à 5 après recuit à 400°C                                             | 105 |
| <b>Figure 4.1 :</b> Images MEB montrant la croissance de $\text{TiO}_2$ sur substrat de titane dans trois solutions de $\text{Na}(\text{OH})$ à pH = 11,6, 12,3 et 13,6 pendant 8h à différentes températures.                                                                                                             | 115 |
| <b>Figure 4.2 :</b> Images MEB, à différents grandissements, montrant la croissance de $\text{TiO}_2$ sur substrat de titane à 200°C pendant 8h en présence de $\text{Na}(\text{OH})$ à pH = 11,8.                                                                                                                         | 115 |
| <b>Figure 4.3 :</b> Diagrammes de diffraction de rayons X du dépôt de $\text{TiO}_2$ sur substrat de Ti mis en présence de $\text{NaOH}$ , a) à différentes températures et à pH = 11,8 et b) à différents pH pour une température de 200°C (* : $\text{TiO}_2$ anatase, + : $\text{TiO}_2$ rutile, - : Ti, --: impuretés) | 116 |
| <b>Figure 4.4 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt de $\text{TiO}_2$ sur substrat de Ti mis en présence de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ à 200°C pendant 8h                                                                                                                                                    | 117 |
| <b>Figure 4.5 :</b> Images MEB du dépôt de $\text{TiO}_2$ sur substrat de Ti mis en présence de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ à 200°C pendant 8h et à a) pH = 11,13, b) pH = 12,15 et c) pH = 12,71                                                                                                   | 117 |
| <b>Figure 4.6 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X du substrat de Ti mis en présence de                                                                                                                                                                                                                            |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>différentes solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 118 |
| <b>Figure 4.7 :</b> Images MEB du substrat de Ti mis en présence de différentes solutions de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 119 |
| <b>Figure 4.8 :</b> Images MEB du dépôt de TiO <sub>2</sub> sur substrat de Ti mis en présence de différentes solutions de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 120 |
| <b>Figure 4.9 :</b> Diagrammes de diffraction de rayons X des couches obtenues par voie solvothermale en présence de différentes solutions de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Sr(OH) <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                         | 121 |
| <b>Figure 4.10 :</b> Images MEB du dépôt de TiO <sub>2</sub> sur substrat de Ti mis en présence de différentes solutions de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Sr(OH) <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                           | 122 |
| <b>Figure 4.11 :</b> Images MEB de particules de BTO pseudo-cubique issus d'une synthèse solvothermale pendant 24h avec une concentration de 1 mol.L <sup>-1</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> dissous dans a) eau distillée à T = 80°C, b) eau distillée à T = 200°C, c) éthanol à T = 200°C et d) butanediol à T = 200°C [27].                                                                                                                                | 123 |
| <b>Figure 4.12 :</b> a) Evolution de la permittivité relative et des pertes en fonction de la fréquence pour les couches de BaTiO <sub>3</sub> synthétisées dans a) l'éthanol à 150°C et 200°C, b) le butanediol à 200°C, en comparaison avec les couches de BTO synthétisées dans l'eau distillée à 80°C, 150°C et 200°C [27].                                                                                                                            | 124 |
| <b>Figure 4.13 :</b> Images MEB du dépôt de BTO élaboré in-situ sur substrat de Ti par voie solvothermale a) avant et b) après traitement acide (0,5 mol.L <sup>-1</sup> HCL ; 150°C).                                                                                                                                                                                                                                                                     | 125 |
| <b>Figure 4.14 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X du dépôt in-situ par voie solvothermale de BTO sur substrat de Ti a) à 150°C, b) à 175° et, c) à 200°C, pour des concentrations de 0,5 mol.L <sup>-1</sup> , 1 mol.L <sup>-1</sup> et 2 mol.L <sup>-1</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> et d) substrat de titane avant synthèse, BTO pulvérulent synthétisé par voie solvothermale après traitement acide et dépôt de BTO in-situ sur titane (CM-I) | 127 |
| <b>Figure 4.15 :</b> Rocking curve obtenue sur la couche mince CM-I (2 mol.L <sup>-1</sup> , 200°C).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 128 |
| <b>Figure 4.16 :</b> Représentation schématique des plans atomiques en projection selon les directions (001) Ti, (111) TiO puis (001) BTO en épitaxie.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 129 |
| <b>Figure 4.17 :</b> Schéma explicatif de l'orientation préférentielle de BTO suivant la direction (001) sur TiO orienté suivant la direction (111) (TiO-BTO)                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 130 |
| <b>Figure 4.18 :</b> Images MEB de BTO réalisé in-situ sur substrat de Ti par voie solvothermale à 150°C, 175°C et 200°C pour des concentrations de 0,5 mol.L <sup>-1</sup> ; 1 mol.L <sup>-1</sup> et 2 mol.L <sup>-1</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> .                                                                                                                                                                                                      | 131 |
| <b>Figure 4.19 :</b> Images MEB en mode rétrodiffusé de coupes transverses de couches synthétisées à 200°C : a) solution à 2 mol.L <sup>-1</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> et b) solution à 1 mol.L <sup>-1</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> . Les épaisseurs moyennes de dépôts sont de 1,85 et 1,5 µm.                                                                                                                                                          | 132 |
| <b>Figure 4.20 :</b> Image MEB d'une section transversale obtenue par rétrodiffusion des couches synthétisées à 175°C avec une solution de 2 mol.L <sup>-1</sup> de Ba(OH) <sub>2</sub> .                                                                                                                                                                                                                                                                  | 132 |
| <b>Figure 4.21 :</b> Evolutions de la capacité et des pertes tan δ en fonction de la fréquence de la couche CM-G, après traitement thermique post-synthèse à 400°C                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 133 |
| <b>Figure 4.22 :</b> Evolutions de la permittivité relative ε <sub>r</sub> et des pertes tan δ en fonction de la                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |

---

|                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>fréquence de la couche CM-C a) avant et b) après traitement thermique post-synthèse à 400°C</i>                                                                                                                                              | 133 |
| <b>Figure 4.23 :</b> <i>Evolutions de la permittivité relative <math>\epsilon_r</math> et des pertes <math>\tan \delta</math> en fonction de la fréquence de la couche CM-F a) avant et b) après traitement thermique post-synthèse à 400°C</i> | 134 |
| <b>Figure 4.24 :</b> <i>Evolutions de la permittivité relative <math>\epsilon_r</math> et des pertes <math>\tan \delta</math> en fonction de la fréquence de la couche CM-I a) avant et b) après traitement thermique post-synthèse à 400°C</i> | 135 |
| <b>Figure A1.1 :</b> <i>Diagramme d'Argand <math>\epsilon''</math> (permittivité imaginaire) en fonction de <math>\epsilon'</math> (permittivité réelle)</i>                                                                                    | 146 |
| <b>Figure A2.1 :</b> <i>Mouvement brownien d'une « grosse » et d'une « petite » particules dans l'eau</i>                                                                                                                                       | 149 |
| <b>Figure A2.2 :</b> <i>Schématisation du diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension dans un liquide</i>                                                                                                                             | 151 |
| <b>Figure A2.3 :</b> <i>Schéma d'un appareillage classique pour des mesures en DLS</i>                                                                                                                                                          | 152 |
| <b>Figure A2.4 :</b> <i>Fonction d'auto corrélation obtenue pour une petite et une grosse particule</i>                                                                                                                                         | 153 |
| <b>Figure A2.5 :</b> <i>Schéma de principe du Zétasizer ZS (Malvern Instruments Ltd., UK)</i>                                                                                                                                                   | 154 |
| <b>Figure A2.6 :</b> <i>Forces agissant sur une particule chargée en mouvement sous l'effet du champ électrique appliqué</i>                                                                                                                    | 155 |
| <b>Figure A2.7 :</b> <i>Schéma du mouvement d'un liquide en contact avec une surface chargée</i>                                                                                                                                                | 156 |
| <b>Figure A2.8 :</b> <i>Approximation de Huckel dans le cas de particules de petite taille avec une force ionique faible (a) et approximation de Smoluchowski pour de grosses particules avec une force ionique élevée (b)</i>                  | 158 |
| <b>Figure A2.9 :</b> <i>Cellule pour mesure de potentiel zêta dans des milieux non aqueux - Malvern</i>                                                                                                                                         | 159 |
| <b>Figure A2.10 :</b> <i>Principe de la mesure de la mobilité électrophorétique par le Zétasizer NanoZS</i>                                                                                                                                     | 159 |
| <b>Figure A2.11 :</b> <i>Mesure de potentiel zêta en Mixed Mode Measurement (M3)</i>                                                                                                                                                            | 161 |

## Liste des tableaux

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tableau 2.1 :</b> Distances inter-réticulaires des structures cubique ( $Pm-3m$ : 89-2475) et quadratique ( $P4mm$ 89-1428) de $BaTiO_3$ et indices de Miller ( $h, k, l$ ) correspondants (Les raies permettant de différencier la phase quadratique et la phase cubique sont indiquées en rouges). | 60  |
| <b>Tableau 2.2 :</b> Affinement par la méthode de Rietveld obtenu pour la symétrie cubique de BTO.                                                                                                                                                                                                      | 63  |
| <b>Tableau 2.3 :</b> Affinement Rietveld obtenu pour la symétrie quadratique de BTO.                                                                                                                                                                                                                    | 64  |
| <b>Tableau 3.1 :</b> Récapitulatif des conditions initiales de synthèse des différentes poudres de BTO et STO                                                                                                                                                                                           | 92  |
| <b>Tableau 3.2 :</b> Récapitulatif des conditions de préparation des différentes solutions                                                                                                                                                                                                              | 92  |
| <b>Tableau 4.1 :</b> Récapitulatif des conditions de préparation des différentes solutions de NaOH permettant d'obtenir les différentes valeurs de pH.                                                                                                                                                  | 114 |
| <b>Tableau 4.2 :</b> Conditions opératoires pour la réaction de $TiO_2$ avec la solution de $Sr(OH)_2$ .                                                                                                                                                                                                | 116 |
| <b>Tableau 4.3 :</b> Récapitulatif des conditions de synthèse                                                                                                                                                                                                                                           | 120 |
| <b>Tableau 4.4 :</b> Récapitulatif des conditions de synthèse in-situ de couches minces de BTO par voie solvothermale sur substrat de titane.                                                                                                                                                           | 125 |

