

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

Discipline : Electronique. *Spécialité : Micro-onde et Microtechnologies*)

Présentée et soutenue par Sébastien QUIGNON.

Le 21/11/2013, à 14h30

Ecole doctorale :

Sciences Pour l'Ingénieur (SPI)

Equipe de recherche, Laboratoire :

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

Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb

JURY

Président du jury

- Desfeux, Rachel. Professeur. UCCS, Université d'Artois.

Rapporteurs

- Guyomar, Daniel. Professeur. INSA , Lyon.

- Bouregba, Rachid. Maitre de Conférences (HDR). CRISMAT-ENSICAEN, Caen.

Examineurs

- Duclère, Jean-René. Maitre de Conférences. SPCTS, Limoges.

- Rèmiens, Denis. Professeur. IEMN, Valenciennes.

Directeur de thèse (et co-directeur de thèse le cas échéant, ou co-encadrant)

- Rèmiens, Denis. Professeur. IEMN, Valenciennes.

À mes parents, Lysiane et Daniel

À mes sœurs, Caroline et Perrine

Remerciements

Et voilà, la fin d'un long périple que je ponctue volontairement par la rédaction des remerciements. Je pense que l'on apprend plus des gens que l'on côtoie que des livres et j'ai rencontré beaucoup de personnes au cours de ce doctorat.....

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Villeneuve d'Ascq. Je tiens à remercier le **Pr Lionel Buchillot**, Directeur de l'Unité, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, afin que je puisse réaliser ma Thèse de doctorat.

Je remercie l'Union Européenne pour avoir financé cette thèse dans le cadre du projet MULTICERAL.

Merci aux **Pr Daniel Guyomar** et **Rachid Bouregba** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier le **Pr Rachel Desfeux** pour m'avoir donné la possibilité de réaliser mon Master au sein de son équipe mais aussi pour m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse.

Ma gratitude va de même à **Jean-René Duclère** qui a d'une part accepté d'être membre du jury mais aussi pour la possibilité de réaliser un Post-doc au sein du SPCTS de Limoges.

Je remercie également le **Pr Denis Rèmeis**, mon directeur de thèse. Au cours de ces années, son aide et ses conseils avisés m'ont été d'une précieuse aide pour l'avancée de mes travaux.

Je n'aurai jamais pu obtenir ces résultats sans l'aide de **Caroline Soyer**. Ses encouragements, sa rigueur scientifique ainsi que ses idées brillantes m'ont permis de trouver pas mal de solutions aux différents problèmes rencontrés.

J'exprime ma sincère reconnaissance aux personnes qui ont contribué scientifiquement à ces travaux :

- **Dominique Deresmes** pour les images AFM et pour la mise en place du PFM pour la qualification de mes films

- **Jean-François Blach**, de l'UCCS, pour les caractérisations par spectroscopie Raman ainsi que pour toutes ses explications sur cette technique
- La société **PLASSYS** et plus particulièrement **Mrs Smutek et Pattard** pour leur aide technique mais surtout pour la réalisation de la MP600.

Au cours de cette thèse, j'ai rencontré bien d'autres personnes, particulièrement au P3 mais aussi au C7. J'aimerais remercier tout d'abord **Jean** (*alias La Cote Chaude*), **Areski**, (*Tintin*), **Yves** (je préfère ne pas écrire tes surnoms, les plus prudes pourraient être choqués), **Freddy** (*le Ponch*, « *Ba oè min gä* ») et **Igor** (*l'homme venant de la ville bénie des dieux et grâce à qui je sais ce qu'est « Mjöllnir »*). On a quand même bien rigolé au cours de ces années. Je n'oublie pas mes autres collègues de l'équipe MIMM : **Jean M.** (*l'intrépide*), **Romain**, **Mickaël**, **Corentin**, **Vincent**, **Mariah** (*Vraimennnnntttt ?????*) mais aussi pour les résidents du rez-de-chaussée : **Christophe**, **Loulou** et **Zozio**, pour **Brigitte**, **Lucie** et **Jaja**, **Mr Légier** et les membres de l'équipe GEPIFREM, **Philippe S.**, **Céline V.**, **Brigitte M.**, **Corinne**, **Christian** et **Garett**. Merci aux chimistes du C7 pour les repas du midi qui furent festifs (**Jérémy dit Chonchon**, **Marta**, **Paul**, **Gabin**, **Régis**, ...) et à mes anciens camarades de classe (**Vincent**, **Michel**, **Johan**, **Katia**, **Nico**, **Julien**, ...)

Une pensée pour ma copine de train, **Lise Ferri**. Les retours passés à discuter à toi passaient plus vite.

Je n'oublie pas son mari, **Anthony Ferri** (*PoPoPo*), mon mentor de l'AFM. Mon année de Master à Lens s'est bien passée et c'est en grande partie grâce à toi. Merci mon copain

Ce n'est un secret pour personne : j'aime mon village et mes amis et j'ai deux grandes passions : la colombophilie et le handball. Je ne me vois écrire ces remerciements sans parler de l'ensemble des personnes que je côtoie dans mon temps libre.

Commençons par la colombophilie. A tout seigneur tout honneur : un immense merci à **Claudette et Jules** pour leur accueil. C'est toujours une grande joie de me rendre chez vous où je suis toujours accueilli à bras ouverts. Merci à Jules pour l'ensemble des cadeaux qu'il me fait.

Merci **Sylvain** pour l'ensemble des discussions, échanges et conseils (les débrief du lundi). J'avance en colombophilie et c'est aussi grâce à toi. J'ai forcément une pensée pour **Jean**, parti un peu trop tôt : il ne t'aura pas vu champion et moi docteur.

Que dire de **Florimond**. Les échanges facebookiens me font bien rire et comme tout le monde le dit « t'es vraiment con » lol

Je remercie toutes les personnes que je côtoie grâce à la colombophilie et qui m'ont appris tant de choses sur le jeu de pigeon mais aussi sur la vie en général : **Pierre, Henri, François, Francis, Maurice, Philippe, David, Jean-Daniel, Gérard et Claude, Michel.....**

Je remercie également **Lunette, Mémère Ecaillère, le 125, le Roux, le Barcelone, le Dax, la 965, le 529, le 810, les 502, 505 et 506** pour toutes les émotions qu'ils m'ont fait vivre.

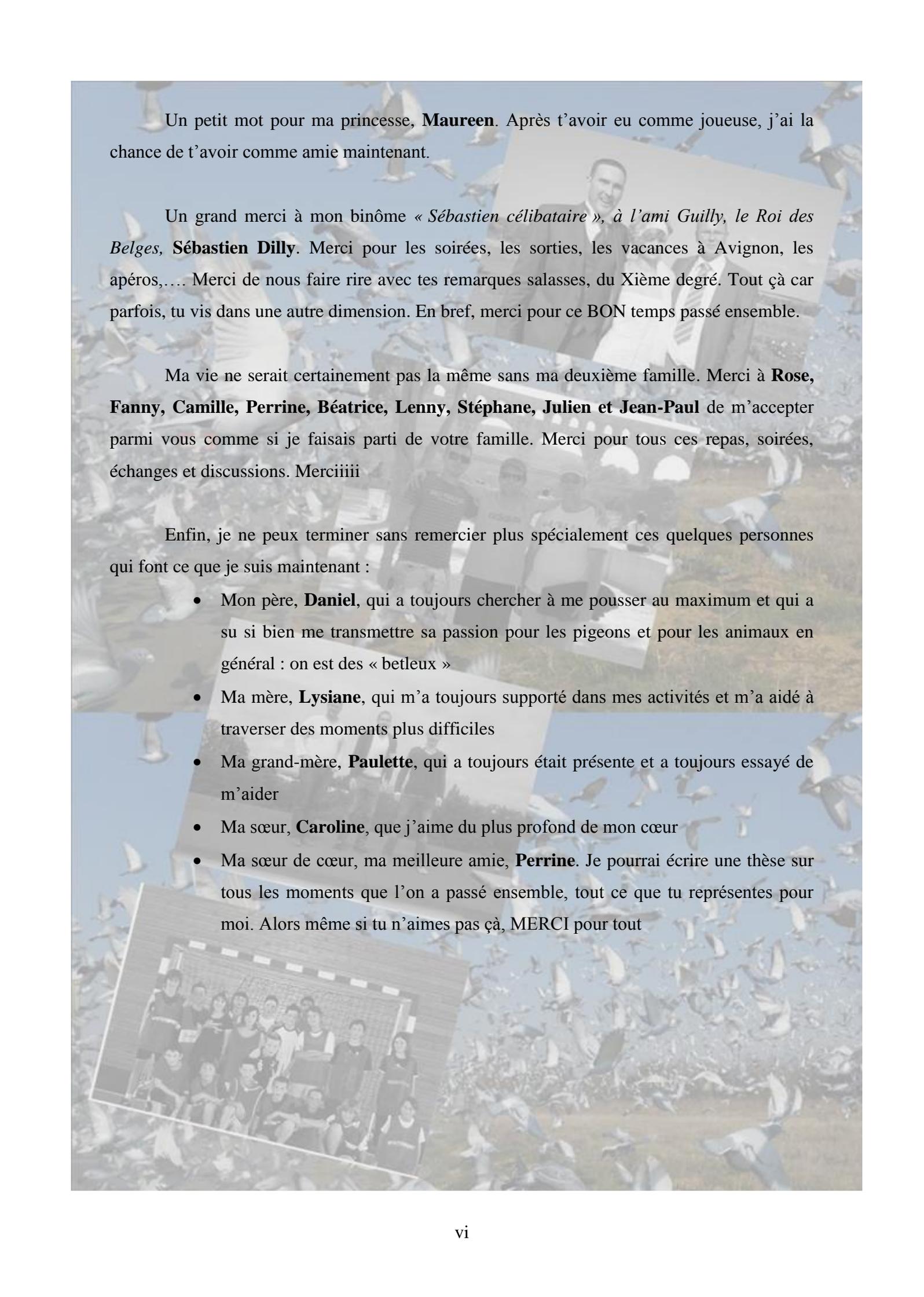
Difficile de dissocier handball et Givenchy. Je suis vraiment heureux d'avoir partagé tous ces moments avec vous sur le terrain (dans la victoire mais aussi dans la défaite « *Qu'est ce qu'on perd, mais qu'est ce qu'on se marre* ») et dans toutes ces soirées, sorties, vacances. Une pensée particulière dans le désordre à : **Eloïse, Céline et Guillaume, Victoire, Aline et Steve, Tristan, Delphine et Ghislain, Maël, Kylian, Sophie Patrick, Rémi, Sarah et Anthony, Patrice Cayet, Jérôme Castre, Patrick Volant, Ahmed, Eddy, Christine et Laurent, Amandine et Gaëtan, Théo et Cendrine, Marielle et Patrick, Luc, Thomas, Delphine et Arnaud, Yohan et Benoit, Terence, Alice et Luc, Clémence, Antoine, Sabrina et Sébastien, Coralie et Christophe, Amélie et Thomas, Morgane, Ben Fauth, Raphaëlle, Marie et Patrick, Cathie, Zélie, Laura et Guillaume, Thibaut, Gilles, Etienne, Mathilde, Céline et Olivier, Sebastien Amoravain, Manon, Laurie, Sandrine et Manu, Cindie.....**

En parlant de soirée, je remercie la société **Ricard** pour les apéros et la société **Get27** pour les fins de soirée et les transformations qui peuvent survenir (*Machupichou ou Tigrou*).

Un grand merci à **Denise et Christophe** pour tout ce qu'ils m'ont appris sur le handball

Une pensée pour **Jean, Julian et Sébastien** sans qui il n'y aurait pas de hand à Givenchy.

Au cours de ces années, j'ai passé pas mal de temps à entraîner une sacré bande de rigolos. J'ai essayé de vous apprendre des choses mais j'ai également appris beaucoup de vous. Un grand merci à : **Théo L, Mathias, Médi, Alex L., Simon, Ewen Arnaud G, Antoine, Sasha, Grégoire, Théo, Corentin, Quentin, François, Ophélie, Jordan, Hadrien, Martin, Florent, Bastien, Hugo, Thibaut, Hoel, Valentin L., Léo N, Vincent, Théo P, Lucas, Aurélien, Lorenzo, Jérémy, Ilan, Clément, Noam, Antoine**



Un petit mot pour ma princesse, **Maureen**. Après t'avoir eu comme joueuse, j'ai la chance de t'avoir comme amie maintenant.

Un grand merci à mon binôme « *Sébastien célibataire* », à l'ami *Guilly, le Roi des Belges*, **Sébastien Dilly**. Merci pour les soirées, les sorties, les vacances à Avignon, les apéros,... Merci de nous faire rire avec tes remarques salasses, du Xième degré. Tout ça car parfois, tu vis dans une autre dimension. En bref, merci pour ce BON temps passé ensemble.

Ma vie ne serait certainement pas la même sans ma deuxième famille. Merci à **Rose, Fanny, Camille, Perrine, Béatrice, Lenny, Stéphane, Julien et Jean-Paul** de m'accepter parmi vous comme si je faisais parti de votre famille. Merci pour tous ces repas, soirées, échanges et discussions. Merciiiiii

Enfin, je ne peux terminer sans remercier plus spécialement ces quelques personnes qui font ce que je suis maintenant :

- Mon père, **Daniel**, qui a toujours cherché à me pousser au maximum et qui a su si bien me transmettre sa passion pour les pigeons et pour les animaux en général : on est des « betleux »
- Ma mère, **Lysiane**, qui m'a toujours supporté dans mes activités et m'a aidé à traverser des moments plus difficiles
- Ma grand-mère, **Paulette**, qui a toujours été présente et a toujours essayé de m'aider
- Ma sœur, **Caroline**, que j'aime du plus profond de mon cœur
- Ma sœur de cœur, ma meilleure amie, **Perrine**. Je pourrai écrire une thèse sur tous les moments que l'on a passé ensemble, tout ce que tu représentes pour moi. Alors même si tu n'aimes pas ça, MERCI pour tout

Sommaire

Dédicace.....	i
Remerciements.....	iii
Sommaire.....	viii
Introduction Générale.....	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES_ ETAT DE L'ART	6
1.1. Les matériaux piézoélectriques	8
1.1.1. Historique.....	8
1.1.2. Relation entre structure et propriétés	9
1.1.3. Domaines d'utilisation des matériaux piézoélectriques.....	11
1.2. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb	13
1.2.1. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme	13
1.2.2. La RoHS.....	14
1.3. Etat de l'art sur les matériaux piézoélectriques sans Plomb	
16	
1.3.1. Les matériaux à base de Potassium ; le KNN et ses dérivés.....	17
1.3.2. Le BNT et les solutions solides qui en découlent.....	27
1.3.3. Les autres « lead-free »	28
1.3.3.1. Les pérovskites de type ABO_3	28
1.3.3.2. Les oxydes $A_nB_nO_{3n+2}$ à structure pérovskite en feuillet.....	29
1.3.3.3. Les structures Aurivillius	30
1.3.3.4. Les structures tungstène-bronze	32

1.3.4.	Pourquoi avoir choisi la synthèse de couches minces de BNT ?.....	33
1.4.	Conclusion	35
CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET		
CHARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DE		
COUCHES MINCES DE BNT		
		49
2.1.	Etat de l'art sur le BNT.....	50
2.1.1.	Structure du BNT à température ambiante	50
2.1.2.	Evolution de la structure du BNT en fonction de la température	54
2.2.	Pulvérisation cathodique et structure MIMM	57
2.2.1.	Principe de la pulvérisation cathodique	57
2.2.2.	Choix du substrat.....	59
2.2.3.	Elaboration et caractérisations des électrodes inférieures	60
2.2.3.1.	Elaboration et caractérisations des électrodes inférieures de Platine	60
2.3.	Premiers dépôts de BNT : utilisation d'une cible céramique	
	de composition stœchiométrique $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$.....	64
2.4.	Dépôts de BNT à partir de cibles pressées à froid	66
2.4.1.	Dépôt avec une cible déficitaire en Bismuth	66
2.4.1.1.	Optimisation des paramètres de dépôt	66
2.4.1.2.	Optimisation des paramètres de recuit	70
2.5.	Conclusion	73
CHAPITRE 3 : CHARACTERISATIONS ELECTRIQUES		
DES COUCHES DE BNT		
		80
3.1.	Introduction.....	82

3.2.	Propriétés diélectriques.....	83
3.2.1.	Données bibliographie	83
3.2.2.	Instrumentation et caractérisation	84
3.3.	Evolution de la permittivité en fonction de la température ..	86
3.3.1.	Données bibliographiques.....	86
3.3.2.	Appareillage	88
3.3.3.	Mise en évidence des changements de phase	90
3.4.	Propriétés ferroélectriques	92
3.4.1.	Bibliographie.....	92
3.4.2.	Instrumentation et caractérisation	94
3.5.	Propriétés piézoélectriques	96
3.5.1.	Bibliographie.....	96
3.5.2.	Instrumentation et caractérisation	96
3.6.	Caractérisation à l'échelle locale.....	100
3.7.	Conclusion	104

**CHAPITRE 4 : CROISSANCES ET
 CARACTERISATIONS DE COUCHES MINCES DE
 BNT-BT 113**

4.1.	Bibliographie.....	114
4.2.	Croissance des couches.....	118
4.3.	Caractérisations structurales et microstructurales	120
4.3.1.	Analyse par diffraction des rayons X.....	121

4.3.2.	Spectroscopie Raman	123
4.3.3.	Caractérisation de la stoechiométrie	124
4.4.	Caractérisations électriques	125
Conclusion		134
Perspectives		137
4.5.	Discussion	128
4.6.	Conclusion	129

Introduction générale

L'intégration de matériaux piézoélectriques dans le domaine de la micro électronique et des micros / nanotechnologies est désormais acquise. Les applications liées à ces matériaux sont vastes : on peut notamment citer les accéléromètres utilisant l'effet direct de la piézoélectricité, les haut-parleurs utilisant l'effet inverse ou l'échographie médicale qui utilise les deux effets. Utilisés initialement sous forme de céramiques, ces matériaux sont maintenant intégrés sous forme de couches minces sur substrat de silicium. Un travail considérable a été effectué pour rendre les procédés compatibles avec les technologies CMOS, l'intégration n'est pas une étape facile dans la mesure où les contraintes technologiques du silicium sont sévères. Il est aujourd'hui admis que l'étape d'intégration entraîne une réduction des propriétés par rapport au film « pleine plaque ». Les matériaux à base de plomb sont les composés piézoélectriques les plus performants: on peut notamment citer la solution solide de Titano-Zirconate de Plomb ($(\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x})\text{TiO}_3$) appelé couramment PZT. Ses propriétés électriques (diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique) sont excellentes, le PZT est le matériau de référence pour les applications MEMS (MechanoElectroMechanicalSystems).

Cependant, la législation actuelle limite voire interdit l'utilisation du Plomb et d'autres éléments (Mercure, Cadmium, Chrome hexavalent, polybromobiphényles (PBB), polybromodiphényléthers (PBDE)) dans l'industrie de la microélectronique. Pour limiter les pollutions provenant de ces industries, la directive RoHS ("Restriction of the use of certain Hazardous Substances") est entrée en vigueur le 1^{er} Juillet 2006. Pour les raisons évoquées précédemment, la recherche s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans Plomb.

On peut classer les matériaux sans Plomb dans deux catégories en fonction de leur structure. Les matériaux qui cristallisent dans une structure en feuillet ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ou le $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ par exemple). Ces matériaux sont peu étudiés et leurs propriétés électriques restent peu élevées. L'autre catégorie est formée des matériaux piézoélectriques cristallisant dans une structure pérovskite simple. Les matériaux à base de potassium comme le $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ (KNN) et les matériaux à base de bismuth comme le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) sont les deux représentants les plus étudiés de cette famille. Au cours de ces dernières années, la majorité des publications présentent des résultats pour les piézoélectriques sans Plomb sous forme de céramique : les résultats exposés ont montré, notamment pour le BNT que ses propriétés piézoélectriques étaient voisines du PZT. Sous forme de films les travaux sont très limités.

Les travaux effectués au cours de ma thèse se sont orientés principalement sur le BNT mais également sur un de ses dérivés, la solution solide de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3)-x\text{BaTiO}_3$.

Dans le premier chapitre, nous avons cherché à situer plus précisément le sujet. La piézoélectricité et ses applications dans la microélectronique en est la première partie. Ensuite, nous évoquons les problèmes liés au Plomb (toxicité pour l'homme et l'environnement) et la réforme européenne qui limite son utilisation. Enfin, une étude bibliographique sur les matériaux sans Plomb (autre que le BNT et ses dérivés) a été menée.

Le chapitre 2 est consacré à la croissance du BNT. Nous évoquons tout d'abord la structure cristalline du BNT. Ensuite, la croissance de couches minces de BNT par pulvérisation cathodique rf magnétron sur des substrats de Si/SiO₂/TiO_x/Pt a été entreprise. Pour ce faire, une étude conséquente sur les paramètres de dépôt (puissance, pression, température) et sur l'atmosphère et la température de recuit a été menée. L'évolution de la cristallisation a été suivie par diffraction des rayons X grâce à un système θ - θ .

Le chapitre 3 est dédié aux propriétés électriques des couches précédemment synthétisées. La fabrication de capacités MIM par le dépôt d'électrodes supérieures de Platine nous a permis de déterminer les propriétés diélectriques, ferroélectrique et piézoélectrique de nos films de BNT. Pour la première fois nous avons évalué les propriétés piézoélectriques macroscopiques des films de BNT, une détermination à l'échelle nanoscopique est également présentée. L'évolution de la permittivité en fonction de la température nous a permis de déterminer les transitions de phase de nos films et de mettre en évidence le caractère relaxeur de ce matériau.

Les travaux menés sur la synthèse et la caractérisation de couches minces de BNT-BT sont décrits dans le quatrième chapitre. Après une synthèse bibliographique des études réalisées précédemment sur cette solution solide, nous décrivons la croissance de nos films : paramètres de dépôt et caractérisations de la structure par diffraction des rayons X et spectrométrie Raman sont évoqués. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'évolution des propriétés électriques des films de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ en fonction de x (x correspond au taux de BT).

CHAPITRE 1 :GENERALITES
ETAT DE L'ART

1.1. Les matériaux piézoélectriques

1.1.1. Historique

En 1655, un apothicaire de la Rochelle, Maistre Elie Seignette, découvre le premier matériau ferroélectrique qui sera appelé « Sel de Rochelle » ou « Sel de Seignette » ($\text{NaK}_4\text{C}_4\text{HO}_6,4\text{H}_2\text{O}$) [MIC85]. A l'époque, la ferroélectricité n'est pas connue et ce sel est utilisé comme composé curatif. En 1818, Sir David Brewster montre que le sel de Seignette est pyroélectrique (propriété connue depuis 1703). La mise en évidence en 1880 de l'effet direct de la piézoélectricité est attribuée aux frères Pierre et Jacques Curie [CUR80]: leurs études sur des composés comme le sel de Seignette ou la tourmalite firent avancer considérablement la recherche. L'effet indirect fut suggéré en 1881 par Lippman (prix Nobel de Physique en 1908) et il est vérifié par les frères Curie au cours de la même année. C'est durant cette même période que l'on comprit le lien entre la structure cristalline et les propriétés électriques de ces composés. Auparavant, les recherches étaient freinées par des structures cristallines trop complexes et les chercheurs supposaient que les propriétés électriques étaient dues à des caractéristiques spécifiques comme des liaisons hydrogènes. La découverte de la ferroélectricité fut attribuée à W.F.G. Swann en 1924 au cours d'une étude sur le sel de Seignette [CRO87]. Il mit en évidence l'existence de cycles d'hystérésis en mesurant la polarisation en fonction d'un champ électrique appliqué. S'en suivit la découverte de nombreux matériaux et en 1940 la découverte du premier matériau à structure pérovskite, le Titanate de Baryum (BT, BaTiO_3). Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mise au point par Paul LANGEVIN. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de Titanate de Baryum. Les Niobates de Lithium et de Potassium (LNO, LiNbO_3 et KN, KNbO_3) et le Manganate d'Yttrium (YMnO_3) virent ensuite le jour. La recherche sur les matériaux piézoélectriques fut fortement relancée en 1952 lorsque Shirane et Takeda découvrirent un matériau aux propriétés électriques excellentes, le Titano-Zirconate de Plomb (PZT, $(\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x})\text{TiO}_3$). De nombreuses applications utilisant les matériaux piézoélectriques et tout particulièrement le PZT et ses dérivés se sont développées. La miniaturisation des systèmes en microélectronique (MEMS et NEMS) grâce notamment au dépôt en couche mince a provoqué un nouvel engouement de la recherche sur les matériaux piézoélectriques. Depuis les années 2000, deux nouvelles voix de recherche sont explorées :

-le couplage entre les matériaux piézoélectriques et magnétiques. Plusieurs équipes essaient de coupler les propriétés électriques de ces matériaux dans le but d'obtenir des coefficients de déformation plus importante. Ces chercheurs ont par exemple allié les propriétés du Sodium Titanate de Bismuth (BNT, $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$) avec celui du ferrite de Bismuth (BFO, BiFeO_3).

-la recherche de nouveaux matériaux piézoélectriques sans Plomb pour remplacer le PZT et ces dérivés. En effet, l'utilisation du Plomb en microélectronique a été restreinte voir interdite par les instances dirigeantes ; le Plomb est un élément toxique pour la faune et la flore. Il a fallu trouver des matériaux de substitution. Comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre, ces nouveaux composés piézoélectriques sont principalement à base de Bismuth et de Potassium.

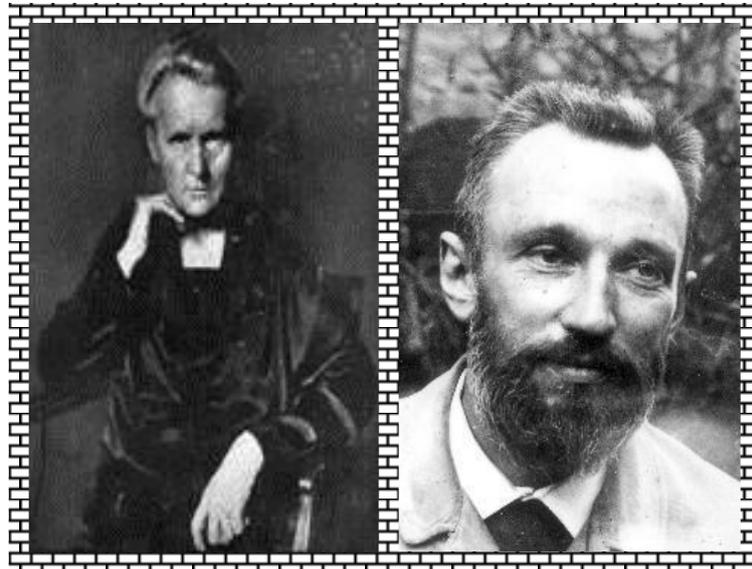


Figure 1-1 : Jacques et Pierre Curie, découvreurs de l'effet direct de la piézoélectricité ; mise en évidence de l'effet indirect de la piézoélectricité

1.1.2. Relation entre structure et propriétés

Initialement, le terme pérovskite décrivait un matériau composé d'Oxyde de Calcium et de Titane de formule CaTiO_3 découvert par le minéralogiste russe L. A. Provkii. Mais il s'agit également du nom donné par la suite à toute une famille de matériaux ferroélectriques présentant une organisation cristalline de type ABX_3 . Les sommets d'une maille cubique pérovskite sont occupés par des cations de grosses tailles (A) d'une valence comprise entre 1 et 3 et de coordinence 12, le centre de la maille est occupé par un cation plus petit (B) de valence comprise entre 3 et 6 et de coordinence 6 et le centre des faces par des anions (O^{2-} ou F). La structure pérovskite idéale possède un paramètre de maille a égal à environ 4 Å et est

de groupe d'espace Pm3m. Dans la structure idéale, les ions sont tangents entre eux ce qui provoquent un alignement des octaèdres BO₆. Mais dans la plupart des cas, en fonction de la taille des cations, la structure est déformée et le degré de symétrie diminue. La stabilité de la structure est fonction du rayon des différents ions ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et anions.

Goldschmidt a défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance "t" ou facteur de Goldschmidt, qui quantifie l'écart à la structure idéale et défini comme ceci :

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

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A (en coordinance 12) et B (en coordinance 6) et de l'ion Oxygène. Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,05$. Cet écart permet une large variété de substitution.

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation – anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

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

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel (symétrie macroscopique). La figure 1-2 résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des composés.

Les matériaux sont répartis en 32 classes cristallines :

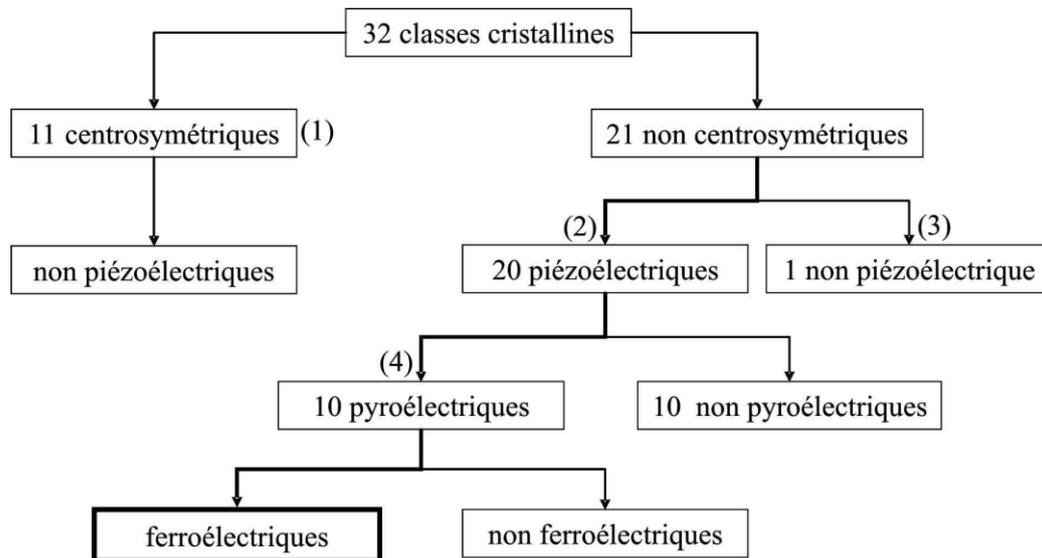
- Onze sont centrosymétriques (elles possèdent un centre d'inversion) et ne sont pas piézoélectriques.

- Vingt-et-une sont non-centrosymétriques (elles ne possèdent pas de centre d'inversion). A l'exception d'une classe (pour des raisons de symétrie plus complexe), les matériaux non-centrosymétriques génèrent des charges lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct).

- Dix de ces classes piézoélectriques possèdent un axe polaire unique suivant lequel il existe une polarisation spontanée (P_s) dont la valeur varie en fonction de la température : ce sont les 10 classes pyroélectriques. On le caractérise par le coefficient pyroélectrique p

$$p = \frac{-dP_s}{dT}$$

-On trouve, parmi ces cristaux pyroélectriques, certains matériaux dont il est possible d'inverser la polarisation en appliquant un champ électrique de direction opposée à celle du cristal : ces cristaux sont appelés ferroélectriques.



- (1) : -1, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, -3, -3/m, 6/m, 6/mmm, m3, m3m.
 (2) : 222, -4, 422, -42m, 32, -6, -6m2, 622, 23, -43m, (4).
 (3) : 432.
 (4) : 1, 2, m, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm.

Figure 1-2 : Relations entre classe cristalline et symétrie

1.1.3. Domaines d'utilisation des matériaux piézoélectriques

Les applications utilisant des matériaux piézoélectriques sont nombreuses. L'exploitation de l'effet direct, de l'effet indirect ou des deux permet une large diversité d'application. Le tableau 1-1 présente plusieurs applications des matériaux piézoélectriques en fonction de la propriété utilisée.

La plupart des applications listées dans le tableau 1-1 font appel aux matériaux piézoélectriques sous formes de céramiques (synthèse facile par voie solide, bonnes propriétés piézoélectriques), de monocristaux (synthèse difficile, coût élevé mais de très bonnes propriétés piézoélectriques), de polymères (synthèse facile mais couplage électromécanique faible) et de composites (céramiques découpées et noyées dans des résines).

Il est également possible d'utiliser les matériaux piézoélectriques sous forme de couches minces.

Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'inverse inverse	Applications basées sur les deux effets
Microphone	Haut-parleur	Transducteur d'ultrasons pour diagnostique médical
Hydrophone	Buzzer	CND par ultrason
Capteur de choc	Transducteur sonar	Détecteur de proximité ou de présence
Accéléromètres	Nébulisateur	Mesure de distance ou de débits
Bouton poussoir	Nettoyage par ultra-son	Gyroscope
Allumage	Moteurs ultrasonores	Filtre fréquentiels
Capteur de pressions ou de contraintes	Relais	Lignes à retard
	Micropositionnement	Transformateur piézoélectrique
	Ajustement laser	
	Imprimante à jet d'encre	
	Dispositifs acousto-optiques	
	Pompe piézoélectrique	
	Bistouri piézoélectrique	

Tableau 1-1: Applications des matériaux piézoélectriques

1.2. Les matériaux piézoélectriques sans Plomb

1.2.1. Les effets néfastes du Plomb sur l'homme

Le Plomb est considéré depuis longtemps comme dangereux pour l'homme et l'environnement [GOR01, BAR75, RAB76]. Les symptômes les plus courants dus à une intoxication au Plomb (également appelé saturnisme) sont la fatigue ainsi que des douleurs abdominales, musculaires et articulaires. Le tableau 1-2 récapitule les symptômes et signes d'intoxication au Plomb en fonction de leur gravité. Le Plomb a principalement trois impacts biochimiques sur le corps humain :

- c'est un métal électropositif qui a une forte affinité avec les enzymes qui jouent un rôle dans la synthèse de l'hémoglobine ; la conséquence directe est la diminution de la production de globules rouges.

- le coefficient intellectuel est également dégradé lors de saturnisme. En effet, la divalence du Plomb est semblable à celle du Calcium : l'ion Pb^{2+} empêche la phosphorylation oxydative au sein des mitochondries.

- le troisième impact du Plomb s'exerce sur le mécanisme de la transcription. Il interagit avec les acides nucléiques empêchant ainsi la formation d'ARN [GOE93].

Faible	Modéré	Important
Léthargie	Anémie	Convulsions
Anorexie	Mal de tête	Coma
Gène abdominale	Crampe abdominale	Encéphalopathie
Arthrose	Problème aux gencives (apparition d'une ligne bleue)	Disfonctionnement rénaux
	Problèmes neurologiques liés à la zone périphérique (motricité)	

Tableau 1-2 : Symptômes et conséquences classés par degrés de gravité d'une intoxication au Plomb [GOR01]

1.2.2. La RoHS

Au début des années 2000, le parlement européen s'est penché sur les problèmes causés sur l'environnement par le Plomb, le Mercure, le Cadmium, le Chrome hexavalent ainsi que les ignifuges à base de Diphényle Polybromé (PBB) et les ignifuges à base d'Ether Diphényle Polybromé (PBDE). Malgré la directive 2002/96/CE et les différentes réformes faites au niveau du traitement, du recyclage et de l'élimination des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), le processus de recyclage actuel ne permet pas l'élimination de ces éléments et ils sont encore rejetés en trop grande quantité dans l'environnement. Pour limiter ces pollutions, la directive RoHS ("Restriction of the use of certain Hazardous Substances") est entrée en vigueur le 1^{er} Juillet 2006; son champ d'action englobe 8 catégories d'équipements:

- Gros appareils ménagers
- Petits appareils ménagers
- Equipements informatiques et de télécommunications
- Equipements grand public
- Equipements d'éclairage y compris les ampoules électriques et le luminaire ménager
- Outils électriques et électroniques à l'exception des outils industriels fixes de grandes dimensions
- Jouets, équipements de sport et de loisirs
- Distributeurs automatiques

La Directive RoHS s'applique aux produits finaux qui entrent dans son champ d'application : autrement dit, aucun des composants, ni aucune des combinaisons de composants associés pour former des sous-ensembles, ne doit contenir l'une des substances réglementées dans des quantités supérieures aux valeurs de concentrations maximales définies à 0,1 % en poids de Plomb, Mercure, Chrome hexavalent, PBB et PBDE et 0,01 % en poids de Cadmium dans les matières homogènes. Le tableau 1-3 liste les exceptions tolérées par cette directive.

Plomb	<ul style="list-style-type: none">- Soudures à point de fusion élevée- Soudures pour serveurs, systèmes de stockage et équipements d'infrastructures pour réseaux de télécommunications- Verre des tubes cathodiques, tubes fluorescents et composants électroniques- Pièces électroniques en céramique (exemple : dispositifs piézoélectriques)- Certains alliages dans des concentrations limitées.
Mercure	Dans les tubes fluorescents et autres lampes
Cadmium	Placage, sauf dans les applications interdites en vertu de la Directive 91/338/CEE (Directive sur le Cadmium)
Chrome hexavalent	Systèmes de refroidissement à l'acier au Carbone pour les réfrigérateurs à absorption

Tableau 1-3 : Exceptions tolérées par la RoHS

1.3. Etat de l'art sur les matériaux piézoélectriques sans Plomb

Pour les raisons évoquées précédemment, la recherche s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans Plomb dans le but de trouver un composé piézoélectrique capable de remplacer le PZT et ses dérivés. Dès lors, le nombre de publication traitants des « lead-free » a vu son nombre augmenter de façon exponentielle au cours des dernières années.

On peut classer les matériaux sans Plomb dans deux catégories en fonction de leur structure. Les matériaux qui cristallisent dans une structure pérovskite en feuillet. On peut notamment citer le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ou le $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Ces matériaux sont peu étudiés et leurs propriétés électriques restent pour l'instant peu élevées. L'autre catégorie est formée des matériaux piézoélectriques cristallisant dans une structure pérovskite simple. Le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) et le $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ (KNN) sont les deux grands représentants de cette famille. A eux seul, il représente plus de 80% des publications de la dernière décennie sur les piézoélectriques sans Plomb (figure 1-3).

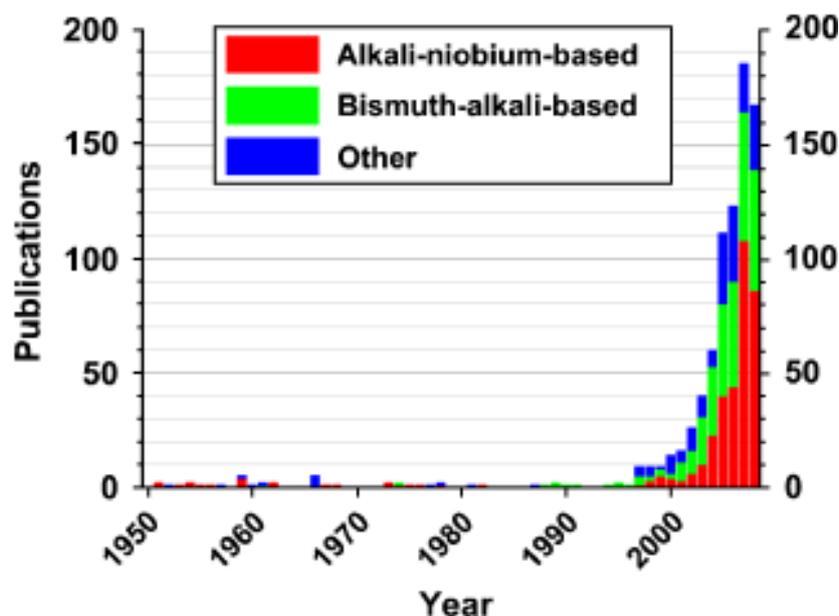


Figure 1-3 : Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques pour la période située entre 1950 et Novembre 2008. Cette statistique a été créée en comptabilisant les papiers cités par Saiti and al. [SAI04], Takenaka and al. [TAK91, TAK05], Elkechai et al. [ELK96], Sasaki et al. [SAS99] et Shrouf et al. [SHR07]. En parallèle, une recherche a été conduite sur les sites « ISI-Web of Science » et « Sciencedirect » avec les mots clés « lead-free », « piezoelectric », « ferroelectric », « KNN », « BNT ». [DAM09]

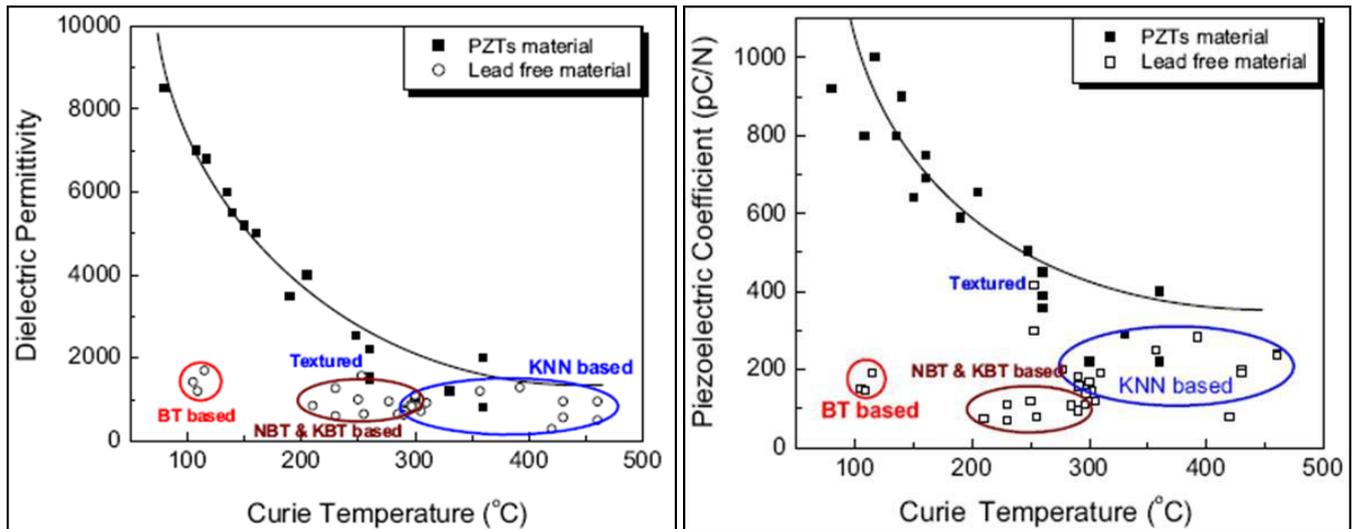


Figure 1-4 : Comparaison des propriétés électriques entre le PZT et les piézoélectriques sans Plomb : a) permittivité en fonction de la température de Curie des composés; (b) Coefficient piézoélectrique en fonction de la température de Curie des composés [ZHA07]

La figure 1-4 montre que le KNN, le BNT et leurs dérivés sont, pour l'instant, les matériaux sans Plomb dont les propriétés électriques (diélectrique et piézoélectrique) se rapprochent le plus de celles du PZT.

1.3.1. Les matériaux à base de Potassium ; le KNN et ses dérivés

Comme on peut le voir sur la figure 1-3, la recherche sur les matériaux à base de Potassium et le nombre de publications qui lui sont associée sont importants. La quasi-totalité de cette recherche se fait sur le Sodium Niobate de Potassium (KNN). On trouve également de nombreux papiers où ce matériau est dopé avec différents éléments ou en solution solide avec d'autres composés. Ce composé peut être considéré comme un bon remplaçant au PZT car il a une température de Curie élevée ainsi que de bonnes propriétés piézoélectriques [EGE59]. Le KNN est en fait une solution solide formée à partir de deux composés : le Niobate de Potassium (KNbO_3 , KN) et le Niobate de Sodium (NaNbO_3 , NN).

Le Niobate de Potassium fait parti des oxydes de type ABO_3 et de structure pérovskite. Dans cette structure, les ions Potassium et Niobium sont respectivement monovalent et pentavalent et occupent les sites A et B de la structure pérovskite. En 1950, Matthias a montré que le Niobate de Potassium était ferroélectrique à température ambiante [MAT51].

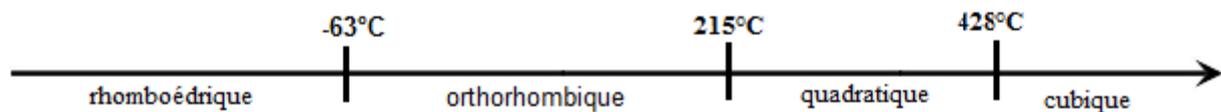


Figure 1-5 : Transitions de phase du Niobate de Potassium [FON85]

Différentes études ont montré qu'en fonction de la température, on observait trois transitions de phase pour le KN (figure 1-5). Les transitions de phase $C \Leftrightarrow Q$ et $Q \Leftrightarrow O$ ont pu être déterminées par mesure des paramètres cristallins en fonction de la température [FON84] et par mesures de biréfringence [FON85]. La figure 1-6 présente l'évolution des paramètres de mailles en fonction de la température pour les mailles quadratique et cubique

Ces transitions de phase ont été confirmées par des études menées sur les propriétés électriques du KN et notamment par une étude de 1998 sur l'évolution de la permittivité du KNbO_3 en fonction de la température [RAN98]. Les résultats obtenus sont présentés en figure 1-7. On observe comme lors des études sur la structure cristalline trois transitions de phases à des températures très proches de celles énoncées ci-dessus.

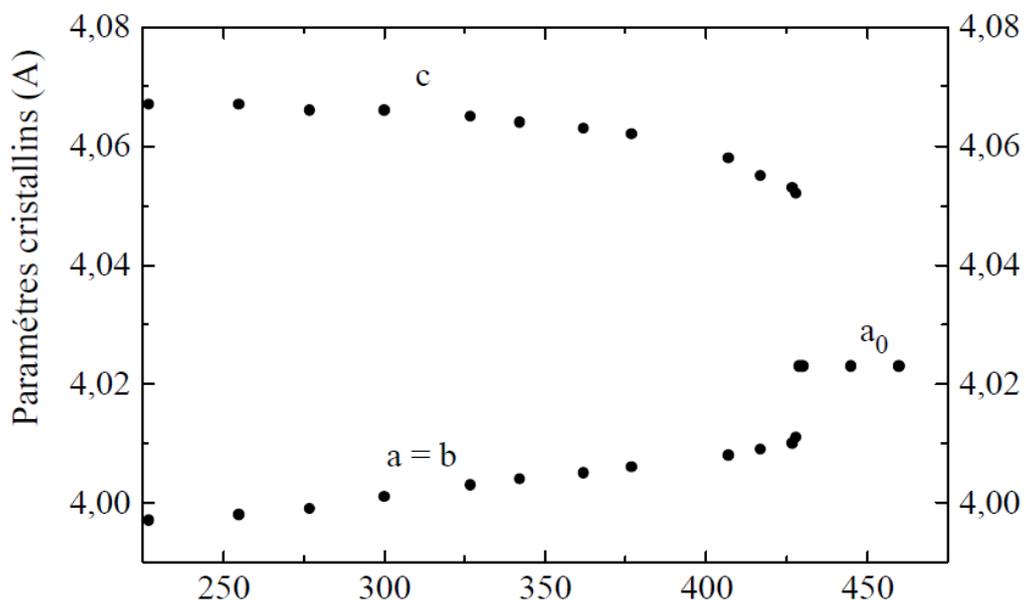


Figure 1-6 : Paramètres cristallins de KNbO_3 en fonction de la température. (a et c dans la phase quadratique et a_0 dans la phase cubique). [FON84]

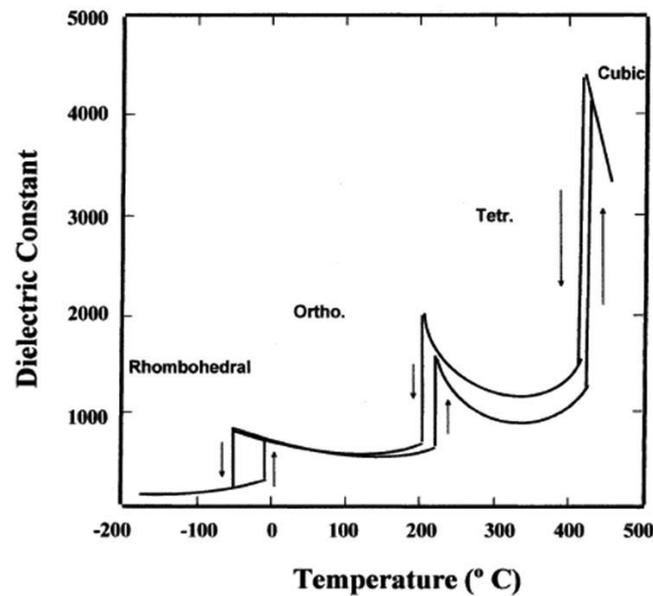


Fig 1-7 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour une céramique de Niobate de Potassium [RAN98]

En 1951, Matthias avait décrit le Niobate de Sodium (NN, NaNbO_3) comme ferroélectrique mais la même année Wood a montré qu'il était en fait antiferroélectrique [MAT51, WOO51]. Comme le KN, c'est un composé polymorphique qui peut se présenter sous plusieurs variétés en fonction de la température. Matthias et Remeika (en étudiant les propriétés diélectriques) ainsi que Wood (qui a été étudié les propriétés optiques et structurales du cristal) ont montré que le NaNbO_3 existait sous trois phases, orthorhombique, quadratique et cubique et que les transitions entre ces phases se faisaient à 370°C et 480°C [MAT51, WOO51].



Des études plus récentes ont montré qu'en fait, le nombre de transitions de phase était plus élevé (Tableau 1-4) ; ce grand nombre de transitions est expliqué principalement par la rotation des octaèdres NbO_6 [DAR73, GLA73, DAR79]. Différentes propriétés (Température de Curie et permittivité diélectrique) du NN sont données dans le tableau 1-5.

Phase	Symétrie	Unité cellulaire	Température de transition de phase
Cubique	Cubique	a x a x a	641°C
T2	Orthorhombique	2a x 2a x c	575°C
T1	Orthorhombique	2a x 2b x 2c	520°C
S	Orthorhombique	2a x 2b x 2c	480°C
R	Orthorhombique	2a x 6b x 2c	373°C
P	Orthorhombique	2a x 4b x 2c	-100°C
N	Rhomboédrique	2a x 2a x 2a	

Tableau 1-4 : Structures du NaNbO_3 en fonction de la température [WAN96]

Le diagramme de phase du $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ est donné en figure 1-8. C'est un diagramme assez complexe sur lequel on observe trois zones morphotropiques localisées à environ 52,5, 67,5 et 82,5% molaire de NaNbO_3 (délimitées par des traits pointillés sur la figure 1- ??) et séparant deux phases orthorhombiques différentes. En 1959, les propriétés diélectriques et piézoélectriques du $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{NaNbO}_3$ ont été rapportées [EGE59]. Il a été montré que les propriétés piézoélectriques montrent moins de dépendance à la composition que celles le PZT. Ces propriétés sont optimales pour 50% molaire de NaNbO_3 ($d_{33} = 80 \text{ pC/N}$; $k_p = 0,36$). A partir de ce moment là, les efforts de la recherche sur le KNN se sont focalisés autour de cette composition ainsi que des trois zones morphotropiques. Les propriétés électriques typiques du

KNN en céramique sont une permittivité comprise entre 230 et 475 [BIR06, SIN01], une polarisation rémanente de $33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, un k_p compris entre 23 et 40% [EGE59, BIR06, DU06, KOS75] et un d_{33} de 80 à 160 pC/N [EGE59, BIR06, DU06].

Le problème majeur avec le KNN (quand il n'est pas dopé ou en solution solide avec un autre composé) est la difficulté à le synthétiser dans l'air par la méthode conventionnelle du pressage uniaxial à froid. Ce problème est dû à la forte volatilité du Potassium ainsi que de sa forte réactivité avec l'humidité [KNN2].

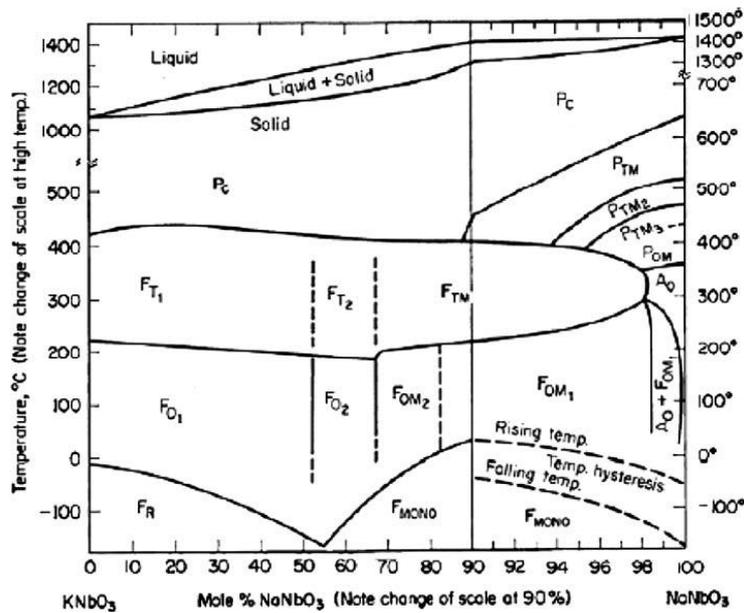


Figure 1-8 : Diagramme de phase de la solution solide composé du KN et du NN [JAF71]

Pour faciliter la synthèse de ce matériau, différentes techniques ont été utilisées. Il a été montré en 1962 que le pressage à chaud permettait d'augmenter la densité de $4,25 \text{ g}/\text{cm}^3$ à $4,46 \text{ g}/\text{cm}^3$ ainsi que le d_{33} qui augmentait jusque $160 \text{ pC}/\text{N}$ [JAE62]. L'utilisation de dopant à base de Cuivre comme le CuO [TAK06, LI07], le $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ (KCN) [MAT04, MAT05] et le $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ (KCT) [MAT05/2, MAT05/3, MAT05/4] ont permis de densifier la structure mais pas d'augmenter les propriétés diélectriques et piézoélectriques du KNN.

Pour augmenter efficacement les propriétés piézoélectriques du KNN, plusieurs autres composés ont été utilisés pour former des solutions solides avec ce système et créer des zones morphotropiques dans lesquelles les propriétés du matériau seront exaltées. Dans ce but, plusieurs solutions solides à base de KNN ont été étudiées : KNN-SrTiO₃ [GUO04/3, CHO07], KNN-(Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃ [ZUO07], KNN-LiTaO₃ [GUO05, HOL05, JIA07], KNN-

LiNbO₃ [GUO04, KAK05/2, TAN06, DU07, LIU08] et KNN-LiSbO₃ [ZAN06, ZHA06, LIN07]. Le KNN possédant le meilleur coefficient piézoélectrique a été obtenu par l'équipe du professeur Saito ; pour augmenter les propriétés de leur matériau, ils ont utilisé le Lithium, le Tantale et l'Antimoine comme dopant. L'évolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction du taux de certains dopants est présenté sur les figures 1-9 et -10. Les propriétés électriques (permittivité et pertes diélectriques, propriétés piézoélectriques et Température de Curie) des différentes solutions solides à base de KNN sont rapportées dans le tableau 1- 5.

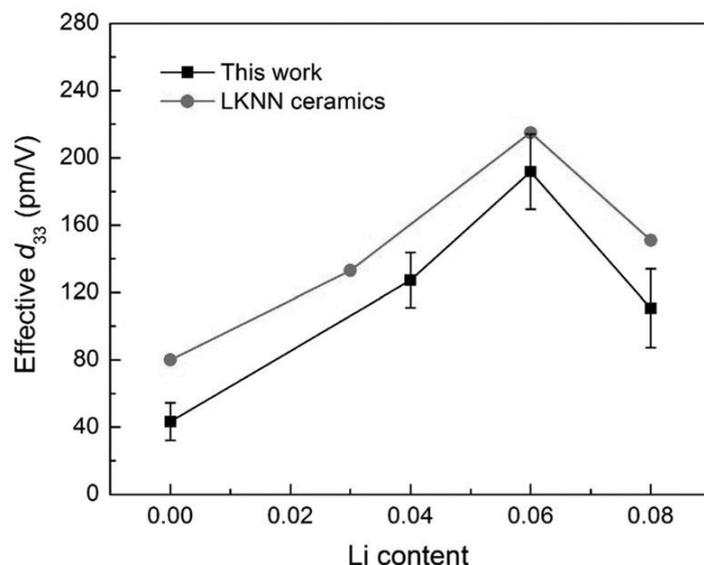


Figure 1-9. Evolution du d_{33} de films minces de 400nm de KNN-LiNbO₃ en fonction du taux de Niobate de Lithium [LAI09]

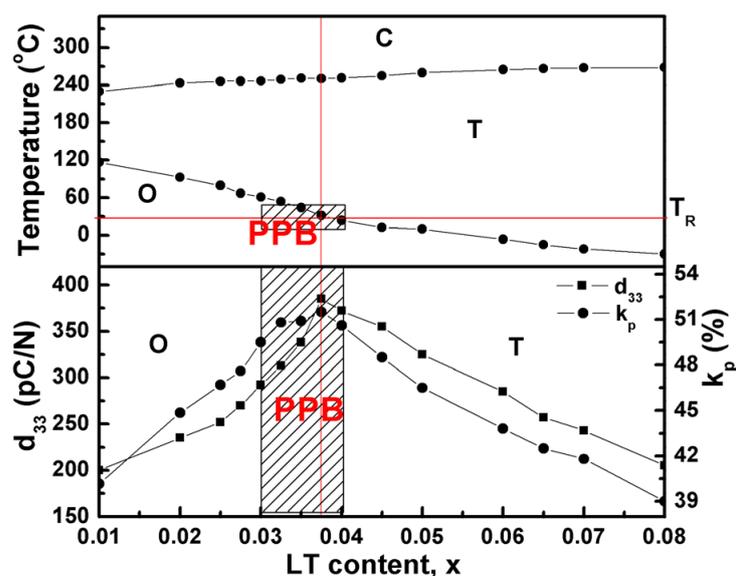


Figure 1-10. Evolution du d_{33} de films minces de 400nm de KNN-LiNbO₃ en fonction du taux de Niobate de Lithium [FU11]

Matériau	Forme	ϵ/ϵ_0	$\tan \delta$	d_{33} (pC/N)	k_p	T_c (°C)
KN	Céramique	>1000 [BIR05]		57 [KAK05]	15 [KAK05]	416-434 [MAT51,REI59]
NN	Céramique	20-200 [SIN01,LAN03]		---	---	480 [MAT51]
KN	Céramique	404 [KAK08]	0,03 [KAK08]	105-110 [KAK08, GE11]	0,35 [KAK08]	415-405 [KAK08, GE11]
	Céramique	235-605 [EGE59, SIN01, JAE62, ZUO06]	0,035-0,08 [EGE59, SIN01, JAE62, ZUO06]	80-160 [EGE59, JAE62, ZUO06]	0,35-0,46 [EGE59, JAE62, ZUO06]	395-418 [EGE59, SIN01, JAE62, ZUO06]
	Monocrystal	226 [SHA11]	0,08 [SHA11]	148 [SHA11]	---	407 [SHA11]
KNN	Nanofibres	---	---	---	---	~400 [JAL12]
	CM	258-930 [YAN10, WAN98, CHO99, CHO00, BLO02, LEE11/2, TIA11, SCH07]	0,007-0,05 [YAN10, WAN98, CHO99, CHO00, BLO02, TIA11]	42 pm/V [LEE11/2]	---	324 [LEE11/2]
KNN+Ta	CM	~850 [LEE11/2, LEE11/3]	---	62 pm/V [LEE11/2, LEE11/3]	---	112 [LEE11/2, LEE11/3]
KNN +Li	CM	259 [GOH11]	0,062 [GOH11]	83,1 [GOH11]	---	---
KNN+Li+Ta	Céramique	1210 [WAN07, WAN08]	0,024 [WAN07, WAN08]	215 [WAN07, WAN08]	0,35 [WAN07, WAN08]	320 [WAN07, WAN08]
	CM	540	---	245	---	260

		[CHU10]		[CHU10]		[CHU10]
Matériau	Forme	ϵ/ϵ_0	$\tan \delta$	d_{33} (pC/N)	k_p	T_c (°C)
KNN +Sb	Céramique	446 [CHA11]	0,023 [CHA11]	123 [CHA11]	0,42 [CHA11]	
KNN-Li-Ta-Sb	Céramique	689,4-1650 [SAI04, ZHA08, YOO06, HAG07, ZHE11, CHE08]	0,014-0,068 [ZHA08, HAG07, ZHE11, CHE08]	215-416 [SAI04, ZHA08, YOO06, HAG07, FU11, ZHE11]	0,36-0,61 [SAI04, ZHA08, YOO06, HAG07, FU11, ZHE11,]	240-338 [SAI04, ZHA08, HAG07, FU11, ZHE11]
KNN + Mn	Monocristal	424 [IN08]		161 [IN08]		407 [IN08]
	CM	1149 [LEE11]				
KNN+Cu	Céramique	~200 [MAT04]	---	180 [MAT04]	0,39 [MAT04]	402 [MAT04]
KNN Ba(1%)	Céramique	580 [SET03]	0,035 [SET03]	---	0,32 [SET03]	---
0,95KNN-0,05CaTiO ₃	Céramique	1316 [PAR07, CHO07]	---	241 [PAR07, CHO07]	0,41 [PAR07, CHO07]	---
0,95KNN-0,05LiTaO ₃	Céramique	570 [GUO05, HOL05]	0,04 [GUO05, HOL05]	200 [GUO05, HOL05]	0,36 [GUO05, HOL05]	430 [GUO05, HOL05]
KNN-LiNbO ₃ (6%)	Céramique CM	480-500 [GUO04, HOL07, HOL05]	0,054	235-250 [GUO04, HOL07, HOL05]	0,38-0,45 [GUO04, HOL07, HOL05]	450-475 [GUO04, HOL07, HOL05]

Matériau	Forme	ϵ/ϵ_0	$\tan \delta$	d_{33} (pC/N)	k_p	T_c (°C)
		228 [GOH11]	[GOH11]	44,4 [GOH11]		450 [GOH11]
KNN +SrTiO₃	Céramique	950-3330 [WAN05, GUO04/3, BOB05]	0,03 [GUO04/3]	96-200 [WAN05, GUO04/3]	0,33-0,37 [WAN05, GUO04/3]	277-333 [WAN05, BOB05]
KNN- (Bi_{0,5}K_{0,5})TiO₃	Céramique	850 [ZUO07]	0,04 [ZUO07]	192 [ZUO07]	0,45 [ZUO07]	670 [ZUO07]
KNN-BaTiO₃	Céramique	1000 [GUO04/2]	0,04 [GUO04/2]	104 [GUO04/2]	0,295 [GUO04/2]	358 [GUO04/2]
KNN-LiSbO₃ (5%)	Céramique Films épais	1288-1380 [ZAN06,ZHA06] 766 [LAU10]	0.019-0,02 [ZAN06,ZHA06] 0,07 [LAU10]	265-283 [ZAN06,ZHA06]	0,50 [ZAN06,ZHA06]	368-392 [ZAN06,ZHA06] 368 [LAU10]
KNN-BNT	Céramique	---	---	195 [ZUO07/2]	0,43 [ZUO07/2]	375 [ZUO07/2]
KNN-5BT	Céramique	1058 [AHN07, PAR06, PAR07]	---	225 [AHN07, PAR06, PAR07]	0,36 [AHN07, PAR06, PAR07]	---
KNN-2BT	Céramique	1003 [GUO04/2]	---	104 [GUO04/2]	0,29 [GUO04/2]	358 [GUO04/2]
KNN- AgNbO₃	Céramique	500 [LEI08]	---	175 [LEI08]	0,42 [LEI08]	360 [LEI08]

Tableau 1-5 : Valeurs de la permittivité, du k_p , du d_{33} et de la température de Curie pour le KNN et différents matériaux formés à partir du KNN

1.3.2. Le BNT et les solutions solides qui en découlent

Comme expliqué précédemment, au milieu du vingtième siècle, de nombreux matériaux piézoélectriques ont été découverts. Et c'est en 1960 que Smolenski découvrit le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) [SMO61]. Ce composé cristallise dans une structure pérovskite de type ABO_3 . Contrairement au PZT ou au KNN, il n'est pas issu d'une solution solide. La différence de valence entre le Bismuth et le Sodium, respectivement +III et +1 ainsi que le principe d'électroneutralité d'une molécule expliquent le fait que le BNT n'existe que dans une seule composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})$. Les propriétés données classiquement pour le BNT, sous forme de céramique, sont une température de Curie de 320°C , une polarisation rémanente de $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$, des champs coercitifs assez élevés ($E_c=70\text{-}80\text{ kV}/\text{cm}$) et un coefficient piézoélectrique d_{33} se situant entre 60 et 90 pC/N [XU05]. Plus récemment, l'étude des solutions solides formées à partir du BNT ont connu un fort engouement. En effet, le BNT connaît une augmentation de ses performances quand il est mélangé avec un autre composé et plus particulièrement autour de la zone morphotropique de la solution solide ainsi formée. On peut notamment citer la solution solide $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - x(\text{BaTiO}_3)$ (BNT-BT ou BNBT) [TAK91]. La zone morphotropique de cette solution solide se situe dans le diagramme de phase à $x=0,07$ et différentes études ont montré que les propriétés électriques étaient exaltées pour cette composition. Le BNT peut également être associé au $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BKT) [SAS99] et certains chercheurs se sont penchés sur l'étude de la solution solide composée du BNT, du BKT et du BT [MAK05]. Ils ont également montré la présence d'une zone morphotropique (figure 1-11) et une exaltation des propriétés dans cette zone.

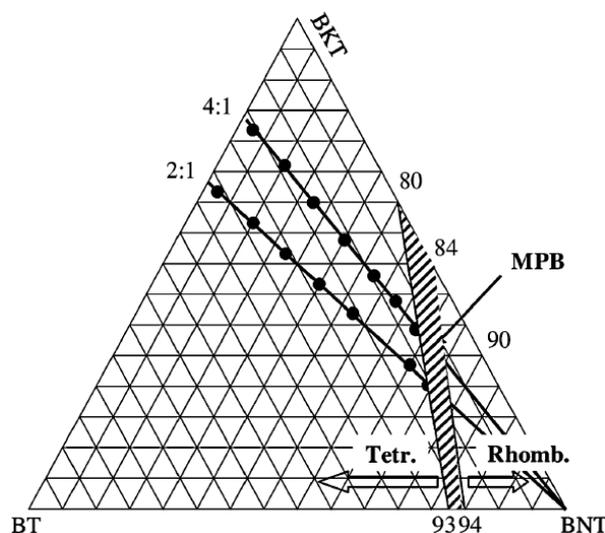


Figure 1-11 : Diagramme de phase de la solution solide composée du BNT, du BKT et du BT [MAK05]

Le choix de ses travaux de thèse c'est porté sur la synthèse de couches minces de BNT et de BNT-BT. Une étude plus détaillée de la bibliographie sera exposée dans le chapitre 2 (structure cristallographique du BNT), le chapitre 3 (propriétés électriques du BNT) et le chapitre 4 (structure cristallographique et propriétés électriques de la solution solide de BNT-BT).

1.3.3. Les autres « lead-free »

Dans ce paragraphe, nous allons passer en revue d'autres composés piézoélectriques. Ceux-ci sont moins étudiés pour diverses raisons (propriétés moins bonnes, difficultés au niveau de la synthèse, structure cristallographique plus complexe) mais en passer plusieurs en détail me semble intéressant. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive mais a le mérite de balayer plusieurs structures cristallographiques différentes et moins fréquentes.

Dans un premier temps, les composés présentés seront toujours de structure pérovskite simple (type ABO_3), ensuite nous verrons des structures pérovskite plus complexe (en feuillet) et pour finir des matériaux qui ne cristallisent pas dans une structure pérovskite.

1.3.3.1. Les pérovskites de type ABO_3

Le $BiAlO_3$ (BA) et le $BiGaO_3$ (BG) sont deux composés qui sont peu étudiés mais qui présentent cependant des propriétés électriques intéressantes. Ils cristallisent tous les deux dans une structure pérovskite de type ABO_3 où les cations Bi^{3+} occupent les sommets de la maille et les cations Al^{3+} et Ga^{3+} occupent le centre de cette maille. Les prédictions sur la solution solide de BA-BG annoncent des propriétés piézoélectriques très proches de celle du PZT.

Le BA fût étudié notamment par l'équipe de Zylberberg. Ils ont notamment montré par des mesures diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques que la température de Curie du BA était supérieure à $520^\circ C$ [ZYL07].

1.3.3.2. Les oxydes $A_nB_nO_{3n+2}$ à structure pérovskite en feuillet

Cette famille de composé, avec n valant de 2 à 6 a été mise en évidence au cours des années 70 et les études ont été complétées au cours des années 2000 par Y. A. Titov et plus particulièrement pour le composé avec n=3 [NAN74, TIT02]. La figure 1-12 montre les structures idéales de la série. Ces représentations ont été réalisées en considérant une cristallisation dans un système orthorhombique et un site A occupé par des atomes de Calcium et le site par des atomes de Niobium.

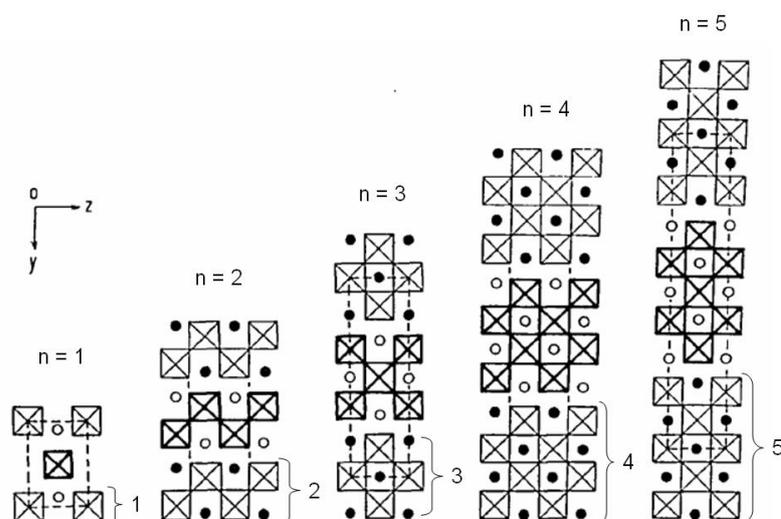


Figure 1-12 : Structures idéalisées des membres de la famille $A_nB_nO_{3n+2}$ basées sur des composés de structure orthorhombique, avec $A=Ca$ et $B=Nb$ [NAN74]

Le $La_2Ti_2O_7$ est un composé de cette famille ; il est issu de la solution solide du La_2O_3 et du TiO_2 . Les premières recherches le concernant ont été menées au cours des années 50 par les équipes de Roth et Padureaux qui à l'époque étaient à la recherche de nouveaux matériaux [ROT56, PAD54]. Son premier diagramme de phase (figure 1-13) a été établi en 1962. Au cours de cette étude, il a été montré que la température de fusion de ce matériau était de $1790^\circ C$ [CHE62].

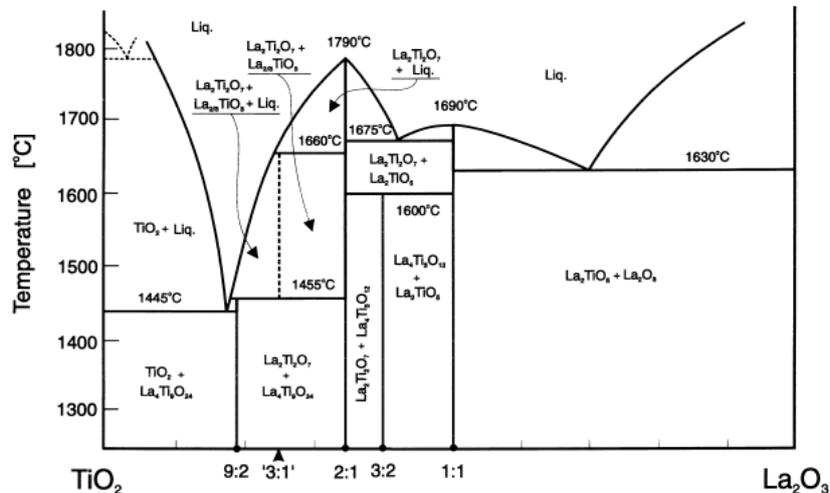


Figure 1-13 : Diagramme pseudo-binaire du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [SKA00]

1.3.3.3. Les structures Aurivillius

Les oxydes qui ont une structure Aurivillius ont une formule générale de type $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ qui correspond à n couches pérovskite de $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ prises en sandwich entre des couches de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (BLSF) (Fig. 1-14). Les couches pérovskite peuvent être formées d'une, deux, trois ou plusieurs épaisseurs d'unité pérovskite. Cette famille de composé piézoélectrique est caractérisée par une température de Curie élevée, une faible constante diélectrique et une grande anisotropie dans le couplage électromécanique. On peut par exemple citer le $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ qui a une température de Curie de 914°C mais le coefficient d_{33} le plus élevé qui a été démontré vaut seulement 25 pC/N [JAF71]. Les céramiques BLSF semblent être de bons candidats pour les applications du type capteurs piézoélectriques à haute Température de Curie, (filtres, résonateurs, capteurs pyroélectriques) car possédant un facteur de mérite élevé [TAK05].

L'un des composés les plus étudiés est le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Il est cependant difficile de quantifier les propriétés électriques de ce sans-plomb car il a une faible résistivité et de forts champs coercitifs. Pour résoudre ce problème, des ions de Vanadium et de Niobium sont utilisés comme dopant dans le but d'augmenter la résistivité du BiT [KET42].

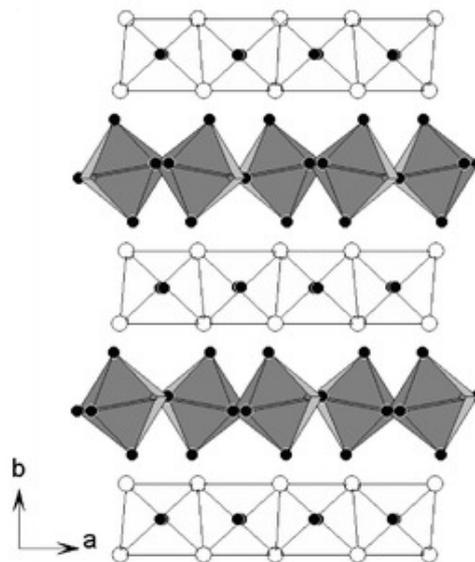


Figure 1-14 : Structure Aurivillius idéale ; en gris, les octaèdre MO_6 , en blanc les tétraèdres $Bi_2O_2[SPR]$

1.3.3.4. Les structures tungstène-bronze

Plusieurs matériaux piézoélectriques sans Plomb, qui ont un intérêt commercial, ont une structure cristalline tungstène-bronze de type $A_xB_2O_6$. La projection de cette structure dans le (001) est présentée en figure 1-15. On peut citer en exemple le $BaNb_2O_6$, le $SrNb_2O_6$, et les $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Matsuo a montré que le $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ dopé avec du La_2O_3 avait de très bonnes propriétés notamment une constante diélectrique de 1662, une température de Curie de $298^\circ C$ et un coefficient piézoélectrique de 138 pC/N [MAT02]. Ces propriétés montrent que ce matériau pourrait être utilisé comme capteur.

Il a également été démontré que les céramiques piézoélectriques denses du système $(1-x)Sr_2NaNb_5O_{15} - xCa_2NaNb_5O_{15}$ (SCNN) avec x compris entre 5 et 35% ont leur propriétés électriques qui dépendent de la quantité de Ca et pour $x=0,15$ le coefficient piézoélectrique vaut $d_{33}=96 \text{ pC/N}$. Cette étude montre que ce type de structure piézoélectrique possède un potentiel pour les applications électromécaniques.

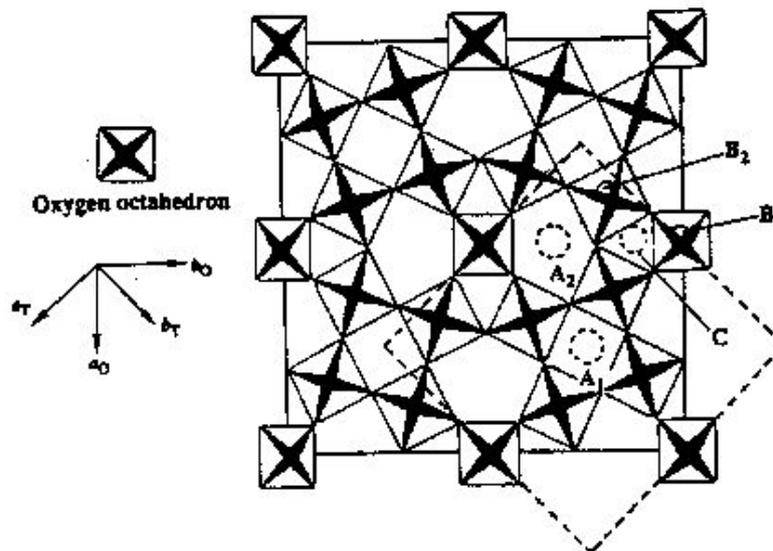


Figure 1-15 : Projection dans le plan (001) d'une structure tungstène-bronze [XU91].

1.3.4. Pourquoi avoir choisi la synthèse de couches minces de BNT ?

Le but de cette thèse était de trouver un matériau capable de remplacer le PZT en microélectronique, et plus particulièrement un matériau qui aurait un bon coefficient piézoélectrique. En observant des études antérieures, et notamment la figure 1-4, on s'aperçoit que les études faites sur des céramiques nous proposent principalement deux voix : le KNN et le BNT. En effet, ces deux composés et leurs dérivés sont les matériaux qui présentent les propriétés électriques les plus proches de celles du PZT.

Le BNT est constitué d'atomes de Bismuth, de Sodium et de Titane. Si on s'en réfère à la figure 1-16, le Bismuth et le Sodium sont considérés comme des éléments non-toxiques et le Titane comme légèrement toxique. Plusieurs études ont montré que le Bismuth n'avait aucun effet nuisible sur les êtres-vivants [BRO08, ROD98, SAN05]. De plus, cette figure nous montre également que ces éléments sont peu onéreux ce qui est une bonne chose dans l'optique d'applications à l'échelle industrielle.

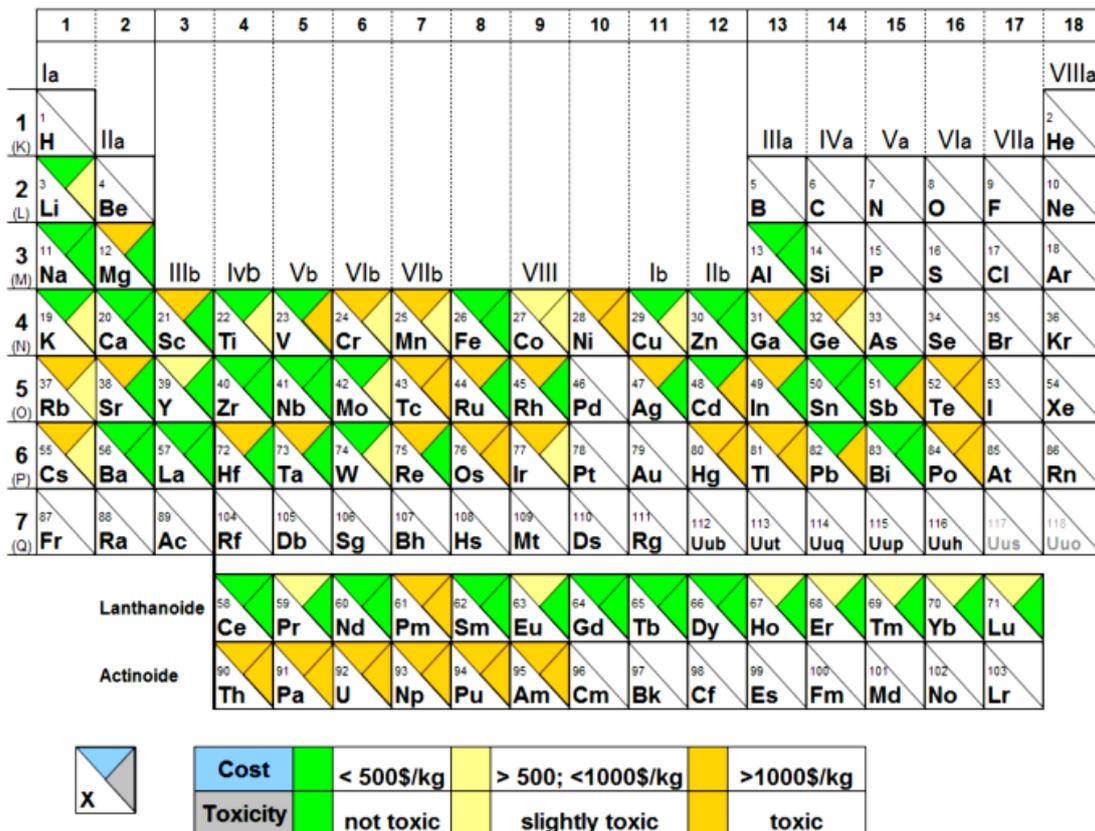


Figure 1-16 : Figure représentant le coût relatif et la toxicité de différents éléments du tableau périodique [DAM09]

Le BNT nous semblait également un candidat intéressant à étudier car il a une structure cristalline assez simple et proche de celle du PZT. Il est également possible de l'associer avec de nombreux composés au sein de solutions solides dans le but d'améliorer ses propriétés électriques notamment autour des zones morphotropiques de ces solutions. On peut notamment l'associer avec le BaTiO_3 qui est un composé bien connu, avec le $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ ou les deux. Les études faites sur ces composés ont montré des coefficients piézoélectriques élevés.

D'un point de vue électronique (polarisation importante du Bi^{3+} , Fig.1-17), le Bismuth semble le meilleur candidat pour remplacer le Plomb [DAM09]. Pour maintenir de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, il faut un substituant qui possède une forte électronégativité c'est-à-dire un grand rayon atomique et de nombreux électrons célibataires mais aussi un doublet d'électrons sur la couche extérieure. Le Sb et le Te remplissent la seconde condition mais leur polarisation est beaucoup plus petite que celle du Pb. En fait, deux éléments remplissent l'ensemble des conditions. Ce sont les deux éléments qui encadrent le Pb dans le tableau périodique : le Tl et le Bi. Les chercheurs ont principalement privilégié le Bi car le Tl est un élément onéreux.

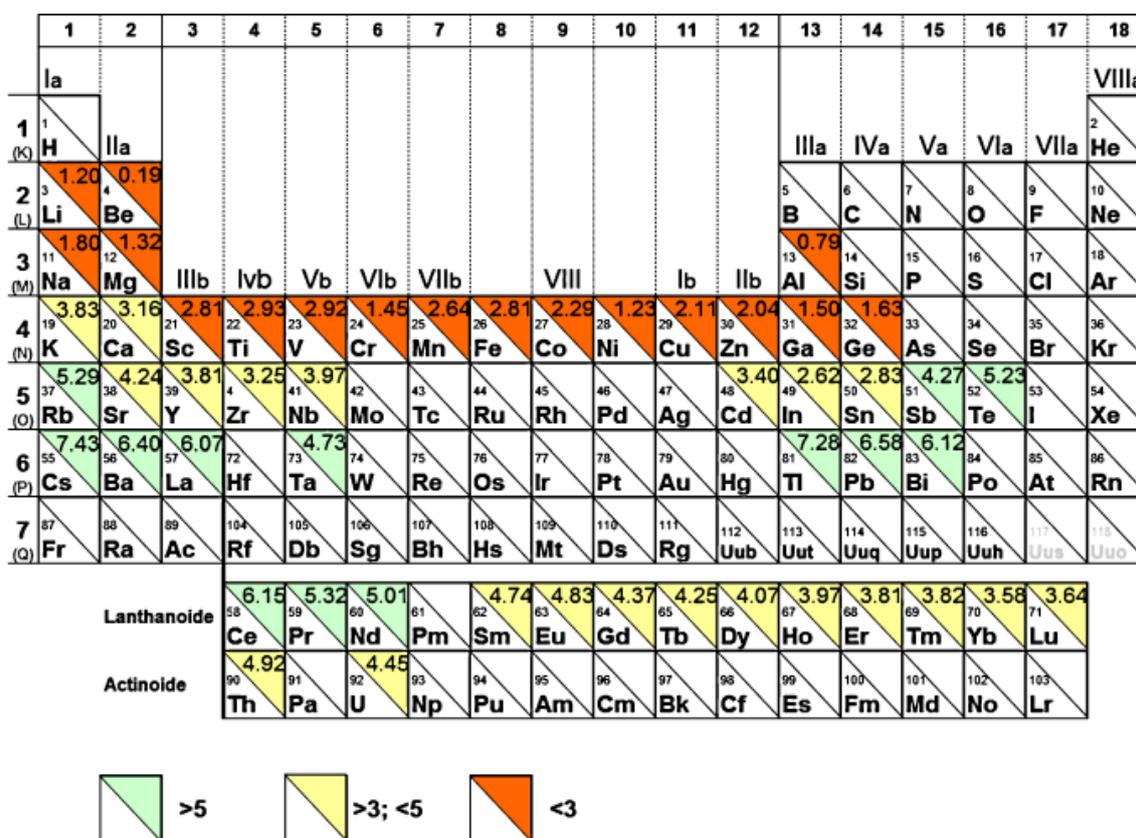


Figure 1-17: Polarisation des cations occupant typiquement le site A dans leur état de valence classique [DAM09]

1.4. Conclusion

Ce premier chapitre a cherché à définir le sujet, le contexte (économique et politique) dans lequel il est inscrit ainsi que les travaux déjà réalisés dans ce domaine.

La piézoélectricité, découverte en 1880 par les frères Curie, est une propriété électrique de certains matériaux qui se traduit par la capacité qu'ils ont de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique ; inversement, l'application d'un champ électrique sur ce type de matériaux provoque une déformation. Les composés piézoélectriques sont fréquemment utilisés en microélectronique et en nanotechnologie. On peut citer, de manière non-exhaustive, les capteurs de pression ou les échographes utilisés en imagerie médicale.

Découvert au cours des années 50, le PZT est la référence des matériaux piézoélectriques. Ses bonnes propriétés électriques (diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique) en ont fait un matériau très utilisé en microélectronique. De nombreuses études ont démontré que le Plomb a des effets néfastes sur l'homme et l'environnement. Le saturnisme (en référence à la planète Saturne, symbole du plomb en alchimie) est la maladie causée par le Plomb la plus connue. Ces différentes pollutions ont obligé les différentes instances à légiférer sur l'utilisation du Plomb. Ainsi, en 2002, l'Union Européenne publie une directive, nommée RoHS, visant à limiter l'utilisation de différents éléments (dont le Plomb) en électronique et en microélectronique.

Dès lors, il a fallu chercher un matériau piézoélectrique capable de remplacer le PZT. La recherche s'est orientée dans cette voie et le nombre de publication sur ce sujet a explosé. Les piézoélectriques sans Plomb à base de Bismuth et ceux à base de Potassium sont les deux types de matériaux les plus étudiés. La solution solide de KNaNb (KNN) et le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) ont de bonnes propriétés électriques, proches de celles du PZT. De plus, l'ajout de dopant ou l'intégration de ces matériaux dans des solutions solides améliorent leurs propriétés. Le nombre de publication sur ces matériaux sous forme de céramique est important. Cependant, peu d'articles évoquent la caractérisation de matériaux piézoélectriques sans Plomb sous forme de couches minces. La suite de ce manuscrit sera dédiée à la synthèse et la caractérisation structurale et électrique de couches minces de BNT et de la solution solide de BNT-BT.

BIBLIOGRAPHIE

- [AHN07] C.-W. Ahn, H.-Y. Park, S. Nahm, K. Uchino, H.-G. Lee, and H.-J. Lee, “*Structural Variation and Piezoelectric Properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{BaTiO}_3$ Ceramics*”, *Sens. Actuators A*, 136[1] (2007) 255–60.
- [BAR75] Barltrop D, Smith AM (1985) *Postgrad Med J* 51:770
- [BIR05] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, “*Preparation and Characterization of KNbO_3 Ceramics*”, *J. Am. Ceram. Soc.*”, 88[7] (2005) 1754–1759
- [BIR06] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, “*Preparation and Characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics*”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26[6] (2006) 861–866
- [BLO02] M. Blomqvist, J.-H. Koh, S. Khartsev, A. Grishin, and J. Andreasson, “*High-performance epitaxial $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films by magnetron sputtering*”, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 337
- [BOB05] V. Bobnar, B. Malic, J. Holc, M. Kosec, R. Steinhausen, and H. Beige, “*Electrostrictive Effect in Lead-Free Relaxor $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}\text{SrTiO}_3$ Ceramic System*”, *J. Appl. Phys.*, 98[2] (2005) 024113.
- [BRO08] R. D. Brown, “*Bismuth*”; in *Minerals Yearbook, Vol. I, Metals & Minerals*, pp. 1–3. Interior Dept., Geological Survey, Washington, DC 20401. Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/110496.pdf> (accessed October 7, 2008).
- [CHA11] I-Hao Chan, Chieh-Tze Sun, Mau-Phon Houng, Sheng-Yuan Chu, “*Sb doping effects on the piezoelectric and ferroelectric characteristics of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ piezoelectric ceramics*”, *Ceramics International*, 37 (2011) 2061–2068
- [CHE08] Chen Z., Hu J., “*Piezoelectric and dielectric properties of $\text{Li}_x(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54})_{1-x}\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3$ lead-free ceramics*”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18 (2008) 623–626

[CHE62] J.B. MacChesney, H.A. Sauer, “*The system La_2O_3 - TiO_2 ; phase equilibria and electrical properties*”, Journal of the American Ceramic Society, 45[9] (1962) 416

[CHO00] C.-R. Cho and A. Grishin, “*Background oxygen effects on pulsed laser deposited $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ films : From superparaelectric state to ferroelectricity*”, J. Appl. Phys., 87 (2000) 4439-4447

[CHO07] K. H. Cho, H. Y. Park, C. W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S. H. Park, H. G. Lee, and H. J. Lee, Journal of the American Ceramic Society, 90 (2007) 1946-1949

[CHO99] C.-R. Cho and A. M. Grishin, “*Self-assembling ferroelectric $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ thin films by pulsed-laser deposition*”, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 268

[CHU10] Chua N. T., You L., Ma J. and Wang J., “*Properties of (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric films prepared by pulsed laser deposition*”, Thin Solid Films, 518 (2010) 6777-6780

[CRO87] L. E. Cross, R. E. Newnham, “*Ceramics and Civilisation: History of Ferroelectrics*”, The American Ceramic Society, 3 (1987) 289

[CUR80] Curie P., Curie J., « *Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées* », Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, Tome 91 (1880) 295

[DAM09] Rödel J., Jo W. W., Seifert K. T. P., Anton E.-M, Granzow T. Et Damjanovic D., “*Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., 92[6] (2009) 1153–1177

[DAR96] Darlington C.N.W. and H.D. Megaw, “”, Acta Crystallography. B, 29 (1973) 2171

[DAR79] Darlington C.N.W., “”, Solid State Commun, 29 (1979) 307

[DU06] H. L. Du, Z. M. Li, F. S. Tang, S. B. Qu, Z. B. Pei, and W. C. Zhou, “*Preparation and Piezoelectric Properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Pressure-Less Sintering*”, Mater. Sci. Eng., B, 131[1–3] (2006) 83–87

[DU07] H. Du, F. Tang, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Z. Pei, and W. Zhou, Materials Research Bulletin ,42 (2007) 1594-1601

[EGE59] Egerton L. and D. M. Dillon, “*Piezoelectric and dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate*”, Journal of American ceramic Society, 42 (1959) 434-438

[ELK96] O. Elkechai, M. Manier, and J. P. Mercurio, “ *$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ – $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT–KBT) System: A Structural and Electrical Study*”, Phys. Status Solidi A, 157[2] (1996) 499–506

[FON94] Fontana M.D., and al, J. Phys. C : Solide State Phys., 16 (1984)

[FU11] Fu J., Zuo R. and Xu Z., “*High piezoelectric activity in $(Na,K)NbO_3$ based lead-free piezoelectric ceramics : Contribution of nanodomains*“, Applied Physics Letters, 99 (2011) 062901

[GE11] Ge H., Rao X., Zhu M. And Yan H., “*The investigation of depoling mechanism of densified $KNbO_3$ piezoelectric ceramic*”, Applied Physics Letters, 99 (2011) 032905

[GLA72] Glazer A. M. and H.D. Megaw, “”, Acta Cryst. A, 29 (1973) 489.

[GOE93] Goering PL (1993) Neurotoxicology 14 :45

[GOH11] Goh P. C., Yao K. and Chen Z., “*Lithium diffusion in $(Li, K, Na)NbO_3$ piezoelectric thin films and the resulting approach for enhanced performance properties*”, Applied Physics Letters, 99 (2011) 092902

[GOR01] Gordon JN, Taylor A, Bennette PN (2002) Br J Clin Pharmacol 53:451

[GUO04] Y. Guo, K.-i. Kakimoto, and H. Ohsato, *Applied Physics Letters* **85**, 4121-4123 (2004).

[GUO04/2] Y. P. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **43**, 6662-6666 (2004).

[GUO04/3] Y. P. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Solid State Communications* **129**, 279-284 (2004).

[GUO05] Y. Guo, K.-i. Kakimoto, and H. Ohsato, *Materials Letters* **59**, 241-244 (2005).

[HAG07] N. M. Hagh, B. Jadidian, and A. Safari, "*Property-processing relationship in lead-free (K,Na,Li)NbO₃-solid solution system*", *J. Electroceram.*, 18[3-4] (2007) 339–346

[HOL05] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *Applied Physics Letters* **87**, 182905-182913 (2005)

[HOL07] E. Hollenstein, D. Damjanovic, and N. Setter, "*Temperature Stability of the Piezoelectric Properties of Li-Modified KNN Ceramics*", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27[13–15] (2007) 4093–4097

[JAE62] R. E. JAEGER and L. EGERTON, *Journal of the American Ceramic Society* **45**, 209-213 (1962).

[JAF71] Jaffe B, Jaffe H, Cook WR (1971) *Piezoelectric ceramics*, 1st edn. Academic Press, London

[JAL12] Jalalian A. and Grishin A.M., "*Biocompatible ferroelectric (Na,K)NbO₃ nanofibers*", *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 012904

[JIA68] G. Jiao, H. Fan, L. Liu, and W. Wang, *Materials Letters*, 61 (2007) 4185-4187

[KAK05] K. Kakimoto, I.Masuda, and H. Ohsato, "*Lead-Free KNbO₃ Piezoceramics Synthesized by Pressure-Less Sintering*", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25[12] (2005) 2719–2722

[KAK05/2] K. Kakimoto, K. Akao, Y. P. Guo, and H. Ohsato, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **44**, 7064-7067 (2005).

[KAK08] K. I. Kakimoto, T. Ito, and H. Ohsato, “*Synthesis of $KNbO_3$ Piezoelectric Ceramics Using Citrate Precursors*”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008) 7669

[KET42] Kety SS (1942) *J Biol Chem* 142:181

[KOS75] M. Kosec and D. Kolar, “*Activated Sintering and Electrical Properties of $NaKNbO_3$* ”, *Mater. Res. Bull.*, 10[5] (1975) 335–339

[LAI09] F. Lai, J.-F. Li, Z.-X. Zhu, and Y. Xu, “*Influence of Li content on electrical properties of highly piezoelectric (Li,K,Na)NbO₃ thin films prepared by sol-gel processing*”, *J. Appl. Phys.*, 106[6] (2009) 064101

[LAN03] S. Lanfredi, A. C. M. Rodrigues, and L. Dessemond, “*Effect of Porosity on the Electrical Properties of Polycrystalline Sodium Niobate: II, Dielectric Behavior*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[12] (2003) 2103–2110

[LAU10] S.T. Laua, X. Lia, Q.F. Zhoua, K.K. Shunga, J. Ryub, D.-S. Parkb, “*Aerosol-deposited KNN–LSO lead-free piezoelectric thick film for high frequency transducer applications*”, *Sensors and Actuators A*, 163 (2010) 226–230

[LEE11] Lee S. Y., Ahn C. W., Ullah A., Seog H. J., Kim J. S., Bae S. H. and Kim I. W., *Current Applied Physics*, 11 (2011) S266-S269

[LEE11/2] Lee S. Y., Ahn C. W., Kim J. S., Ullah A., Lee H. J., Hwang H.-I., Choi J. S., Park B. H., Kim I. W., *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) L194-L198

[LEE11/3] Sun Young Lee , Jin Soo Kim , Chang Won Ahn , Aman Ullah , Hai Joon Lee , Ill Won Kim a, “*Influence of piezoelectric property on annealing temperature of Ta-substituted ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ thin films by chemical solution deposition*”, *Current Applied Physics*, 11 (2011) S157-S160

[LEI08] C . Lei and Z.-G. Ye, “*Lead-free piezoelectric ceramics derived from the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $AgNbO_3$ solid solution system*”, Appl. Phys.Lett., 93[4] (2008) 042901

[LI07] E. Li, H. Kakemoto, S. Wada, and T. Tsurumi, Journal of the American Ceramic Society **90**, 1787-1791 (2007).

[LIN07] D. Lin, K. W. Kwok, K. H. Lam, and H. L. W. Chan, Journal of Applied Physics **101**, 074111-6 (2007).

[LIU08] D. J. Liu, H. L. Du, F. S. Tang, F. Luo, D. M. Zhu, and W. C. Zhou, Journal of Electroceramics **20**, 107-111 (2008).

[MAK05] Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenada, “*($Bi_{1/2}Na_{1/2}$) TiO_3 -($Bi_{1/2}K_{1/2}$) TiO_3 - $BaTiO_3$ -Based Lead-free Piezoelectric Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 44[6B] (2005) 4350-4353

[MAR98] Martin PD, Castro A, Millan P, Enez BJ (1998) J Mater Res 13:2565

[MAT02] Matsuo K, Xie RJ, Akimune Y, Sugiyama T (2002) J Ceram Soc Jpn 110:491

[MAT04] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers **43**, 7159-7163 (2004).

[mat05] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, and S. Hirano, Journal of the American Ceramic Society **88**, 1190-1196 (2005).

[MAT05/2] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano, Journal of Applied Physics **97**, 114105-7 (2005).

[MAT05/3] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers **44**, 6136-6142 (2005).

[MAT05/4] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, “*Sintering and Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics with Newly Developed Sintering Aid*”, Japanese Journal of Applied Physics, 44[1A] (2005) 258-263

[MAT51] B. T. Matthias and J. P. Remeika, “Dielectric properties of sodium and potassium niobates”, Physical Review, 82[5] (1951) 727-730

[MAT98] Duran-Martin P. , Castro A, Millan P, Enez BJ , “*Influence of Bi-site substitution on the ferroelectricity of the Aurivillius compound $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$* ”, J Mater Res, 13[9] (1998) 2565-2571

[MIC85] F. Micheron, « Ferroélectricité », *Techniques de l'ingénieur*, **1985**, article E 1 870

[NAN74] M. Nanot, F. Queyroux, J.C. Gilles, A. carpy, J. Galy, « *Phases multiples dans les systèmes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$: Les séries homologues de formules AnBnO_{3n+2}* », Journal of Solid State Chemistry, 11 (1974) 272

[PAD54] N.N. Padurow, C. Schusterius, „ *Solid solutions in the pyrochlore-type system ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$)*“, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 31 (1954)391

[PAR06] H. Park, C. Ahn, H. Song, J. Lee, S. Nahm, K. Uchino, H. Lee, and H.Lee, “*Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{BaTiO}_3$ ceramic*”, Appl. Phys. Lett., 89[6] (2006) 062906

[PAR07] H.-Y. Park, K.-H. Cho, D.-S. Paik, S. Nahm, H.-G. Lee, and D.-H.Kim, “*Microstructure and piezoelectric properties of lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ ceramics*”, J. Appl. Phys., 102[12] (2007) 124101

[PAT06] Patro PK, Kulkarni AR, Gupta SM, Harendranath CS, Kharat DK (ed) National seminar on advances in electroceramics (NSAE-2006), Armament Research & Development Establishment, Pune, India, (2006) 146–153

[RAB76] Rabinowitz MB, Wetherill GW, Kopple JD, “*Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans*”, J Clin Invest, 58[2] (1976) 260-270

- [RAN98] Randall C. A., and al., “*Intrinsic and extrinsic size effect in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics*”, Journal of American Ceramic Society, 81 (1998) 677-688
- [REI59] A. Reisman, F. Holtzberg, and M. Berkenblit, “*Metastability in Niobate Systems*”, J. Am. Chem. Soc., 81[6] (1959) 1292–1295
- [ROD98] V. Rodilla, A. T. Miles, W. Jenner, and G. M. Hawksworth, “*Exposure of Cultured Human Proximal Tubular Cells to Cadmium, Mercury, Zinc and Bismuth: Toxicity and Metallothionein Induction*”, Chem.-Biol. Interact., 115[1] (1998) 71– 83
- [ROT56] R. Roth, “*Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and quadrivalent ions*”, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 56 (1956) 17
- [SAI04] H. T. Y. Saito, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, “*Lead-free piezoceramics*”, Nature, 432 (2004) 84-87
- [SAN05] Y. Sano, H. Satoh, M. Chiba, M. Okamoto, K. Serizawa, H. Nakashima, and K. Omae, “*Oral Toxicity of Bismuth in Rat: Single and 28-Day Repeated Administration Studies*”, J. Occup. Health, 47[4] (2005) 293–298
- [SAS99] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki, “*Dielectric and Piezoelectric Properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ – $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ Systems*”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 38[9B] (1999) 5564–5567
- [SCH07] C. Schroeter , B. Wessler , L.M. Eng., “*High throughput method for $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin films preparation by chemical solution deposition*”, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 3785–3788
- [SHR07] T. R. ShROUT and S. J. Zhang, “*Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT*”, J. Electroceram., 19 [1] (2007) 113–126
- [SET03] M. D. Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter, “*Lead free piezoelectric materials,*”, J. Electroceram., 13[1–3] (2004) 385–392

- [SIN01] K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, “*Dielectric Properties of Potassium Sodium Niobate Mixed System*”, Mater. Res. Bull., 36[13–14] (2001) 2365–2374
- [SHA11] Gupta S. and Priya S., “*Ferroelectric properties and dynamic scaling of <100> oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ single crystals*”, Applied Physics Letters, 98 (2011) 2422906
- [SHI54] G. Shirane, R. Newnham and R. Pepinsky, “*Dielectric properties and Phase Transitions of NaNbO₃ and (Na, K)NbO₃*”, Physical review, 93[3] (1954) 581-588
- [SKA00] S.D. Skapin, D. Kolar, D. Suvorov, “*Phase stability and equilibria in the La₂O₃-TiO₂ system*”, Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 1179
- [SMO61] Smolenskii, G.A., et al., «*New ferroelectrics of complex composition*», Soviet Physics – Solid State, (1961), 2(11): p. 2651-2654
- [SPR] http://www.springerimages.com/Images/Chemistry/1-10.1007_s11581-006-0013-7-2
- [TAK05] T. Takenaka and H. Nagata, “*Current Status and Prospects of Lead-Free Piezoelectric Ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc., 25[12] (2005) 2693–2700
- [TAK91] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, “*(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 30[9B] (1991) 2236–2239
- [TAK06] H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki, and K. Horibuchi, “*Microstructural Evolution of Crystalline-Oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Piezoelectric Ceramics with A Sintering Aid of CuO*” Journal of the American Ceramic Society, 89[6] (2006) 1951-1956
- [TAN06] F.-S. Tang, H.-l. Du, Z.-m. Li, W.-C. Zhou, S.-b. Qu, and Z.-b. Pei, Trans. Nonferrous Met. SOCC. hina **16**, s446-s449 (2006).

[TIA11] Aifen Tiana,b, Wei Rena,*, Lingyan Wanga, Peng Shia, Xiaofeng Chena, Xiaoqing Wua, Xi Yaoa, “*Effect of deposition temperature on orientation and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ thin films by pulsed laser deposition*”, Applied Surface Science, 258 (2012) 2674– 2678

[TIT02] Yu.A. Titov, A.M. Sych, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk, M.S. Slobodyanik, “*Formation, condition of existence and peculiarities of $Sr_2LaTa_3O_{11}$ slab perovskite-like structure*”, Journal of Alloys and Compounds, 337 (2002) 89

[WAN05] R. Wang, R.-J. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, and M. Itoh, “*Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium–sodium niobate solid solution*”, Physica status solidi (a), 202 (2005) R57-R59

[WAN07] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein, E. Hollenstein, and N. Setter, “*Compositional inhomogeneity in Li- and Ta-modified $(K,Na)NbO_3$ ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., 90[11] (2007) 3485–3489

[WAN08] Y. Wang, D. Damjanovic, N. Klein, and N. Setter, “*High-temperature instability of Li- and Ta-modified $(K,Na)NbO_3$ piezoceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., 91[6] (2008) 1962–1970

[WAN96] WANG X.B., and al., “*High teperatute Raman study of phase transitions in antiferroelectric $NaNbO_3$* ”, Journal of Molecular Structure, 385 (1996) 1-6

[WAN98] X. Wang, U. Helmersson, S. Olafsson, S. Rudner, L. D. Wernlund, and S. Gevorgian, “*Growth and field dependant dielectric properties of epitaxial $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ thin films*”, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 927

[WOO51] E. A. Wood, “*Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Nobiante, and other ABO_3 compounds*”, Acta Crystallogr., 4 (1951) 353-362

- [XU05] Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee, “*Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ system compositions*”, *Mat. Letters*, [59] (2005) 2437-2441
- [XU91] Xu Y., “*Ferroelectric Materials and their Applications*”, North Holland, Amsterdam, 1991
- [YAN10] Xin Yan, Wei Ren, Xiaoqing Wu, Peng Shi, Xi Yao, “*Lead-free $(K, Na)NbO_3$ ferroelectric thin films: Preparation, structure and electrical properties*”, *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (2010) 129–132
- [YOO06] J. Yoo, K. Lee, K. Chung, S. Lee, K. Kim, J. Hong, S. Ryu, and C. Lhee, “*Piezoelectric and Dielectric Properties of $(LiNaK)(NbTaSb)O_3$ Ceramics with Variation in Poling Temperature*”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 45[9B] (2006) 7444–7448
- [ZAN06] G.-Z. Zang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, C.-M. Wang, P. Qi, B.-Q. Ming, J. Du, L.-M. Zheng, S. Zhang, and T. R. Shrout, “*Perovskite $(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O_3$ lead-free piezoceramics*”, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 212908-3
- [ZHA06] S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Zang, and J. Wang, “*Piezoelectric properties in perovskite $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.052LiSbO_3$ lead-free ceramics*”, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 104108-6
- [ZHA07] S. J. Zhang, R. Xia, and T. R. Shrout, “*Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?*”, *Journal of Electroceramics*, 19 (2007) 251-257
- [ZHA08] P. Zhao and B.-P. Zhang, “*High Piezoelectric d_{33} Coefficient in Li/Ta/Sb-Codoped Lead-Free $(Na,K)NbO_3$ Ceramics Sintered at Optimal Temperature*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91[9] (2008) 3078–3081
- [ZHE11] Zhengfa L., Yongxiang L. and Jiwei Z, “*Grain growth and piezoelectric property of KNN-based lead-free ceramics*”, *Current Applied Physics*, 11 (2011) S2-S13

[ZUO06] R. Zuo, J. Rodel, R. Chen, L. Li, “*Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Piezoelectric Ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 2010–2015

[ZUO07] R. Z. Zuo, X. S. Fang, C. Ye, and L. T. Li, “*Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ Ceramics*”, Journal of the American Ceramic Society, 90[8] (2007) 2424-2428

[ZUO07/2] R. Zuo, X. Fang, and C. Ye, “*Phase Structures and Electrical Properties of New Lead-Free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ Ceramics*”, Appl. Phys. Lett., 90[9] (2007) 092904-3

[ZYL07] Joel Zylberberg,[†] Alexei A. Belik,[‡] Eiji Takayama-Muromachi,[‡] and Zuo-Guang Ye, “*Bismuth Aluminate: A New High-TC Lead-Free Piezo-/ferroelectric*”, Chem. Mater., 19 (2007) 6385–6390

CHAPITRE 2 :CROISSANCES ET
CARACTERISATIONS
PHYSICO-CHIMIQUE DE
COUCHES MINCES DE BNT

2.1. Etat de l'art sur le BNT

2.1.1. Structure du BNT à température ambiante

Le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) fût découvert en 1941 par Smolenskii [SMO61]. A cette époque, il fût décrit comme une structure pérovskite dans laquelle les sites A (les sommets du cube) sont occupés aléatoirement par un atome de Bismuth (Bi) ou un atome de Sodium (Na), le site B (le centre du cube) est occupé par le Titane (Ti) et les atomes d'Oxygène (O) sont placés au centre des faces. Ces atomes d'Oxygène forment des sites octaédriques au centre desquels on trouve les atomes de Titane. Les sites octaédriques sont reliés entre eux par les sommets ; leur arrangement géométrique forme des cubes au centre desquels on trouve les atomes de Sodium et de Bismuth (Fig. 2-1). Différentes représentations du NBT sont présentées en figure 2-2 et 2-3.

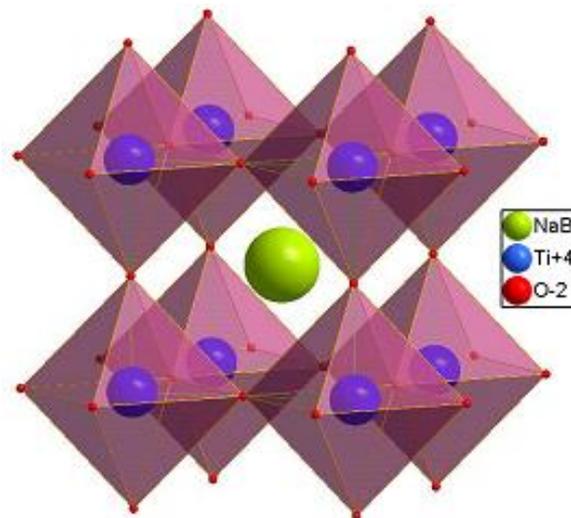


Figure 2-1 : Structure pérovskite prototype cubique du BNT [DOR08].

En 1982, la maille est décrite par Zvirgzds et al. comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique $R3m$ [ZVI82]; la même année, Vakhrushev and al. montrent, en menant une étude de diffraction des neutrons sur monocristal, que le groupe d'espace est en fait $R3c$ [VAK82]. Cette hypothèse a été vérifiée par une étude plus récente toujours menée par diffraction des neutrons [JON02]. Cette dernière étude a également permis de déterminer les paramètres de la maille multiple hexagonale correspondante : $a_H=5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H=13,5048 \text{ \AA}$.

On peut déterminer le facteur de Goldsmidt « t » en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt [TAN05] et en considérant la structure comme une pérovskite cubique; ce dernier est légèrement inférieur à 1 ($t=0,99$). La maille de BNT subit donc une distorsion ce qui se traduit par deux différences par rapport à la structure pérovskite prototype.

La première différence observée est une rotation des octaèdres d'oxygènes selon l'axe $[111]_p$ de la structure pérovskite cubique (grande diagonale du cube). Cette rotation provoque un doublement de la maille cristalline de BNT selon l'axe $[111]_p$ (cet axe équivaut à l'axe « c » de la maille hexagonale multiple).

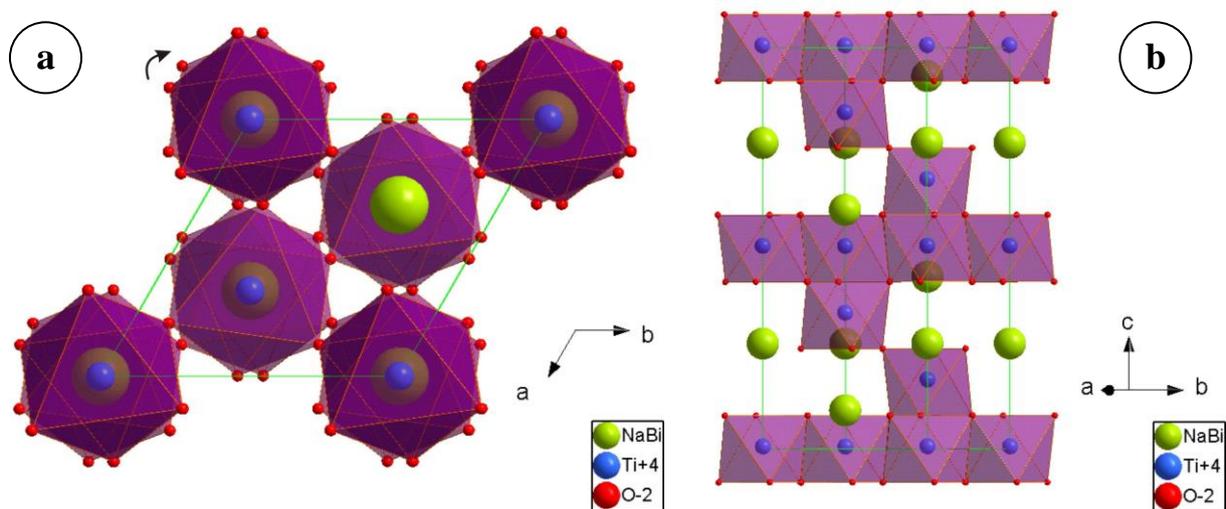


Figure 2-2 : Effet de la rotation des octaèdres d'Oxygène

- a) Vue suivant $[001]_H$ (axe d'ordre 3). La rotation des octaèdres est symbolisée par la flèche.*
b) Vue suivant $[210]_H$ (perpendiculairement à l'axe d'ordre 3). Le doublement de la maille suivant l'axe « c_H » est visualisé par les flèches [DOR08]

La seconde différence est la position des cations. Les cations de Bismuth et de Sodium, placés dans des cavités cubo-octaédriques, et les cations de Titane, placés dans des sites octaédriques ne sont pas situés au centre de ses cavités ; ils sont déplacés selon l'axe $[111]_p$. Ce déplacement confère à la structure $R3c$ du BNT un caractère polaire et les propriétés qui en découlent.

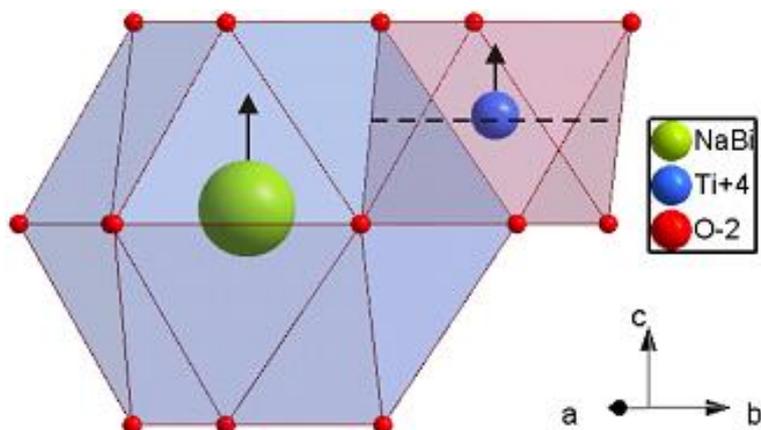


Figure 2-3 : Représentation des cavités oxygénées des cations A (cuboctaèdre bleu) et B (octaèdre violet). Les cations A et B sont déplacés hors du centre de leur cavité suivant “ c_H ” [DOR08]

La maille rhomboédrique du BNT de symétrie R3c peut également être représentée de deux façons.

C’est tout d’abord une supermaille qui s’inscrit dans un sous-réseau pérovskite comme on peut le voir sur la figure 2-4. Les relations entre les paramètres de la maille pseudo-cubique (a_p et α_p) et de la maille rhomboédrique (a_r et α_r) sont les suivantes :

$$a_r = 2a_p \cos \frac{\alpha_p}{2}; \alpha_r = 180 - 2 \arccos \left(\frac{1}{2} \tan \frac{\alpha_p}{2} \right)$$

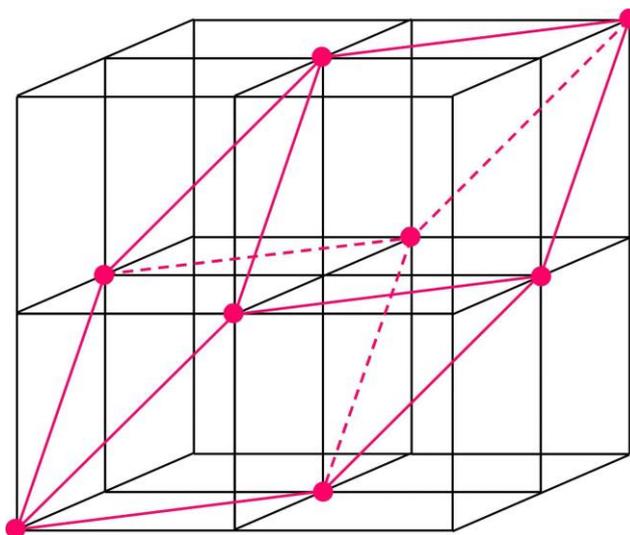


Figure 2-4 : Représentation de la maille rhomboédrique de BNT (rose) dans 8 mailles pseudo-cubiques (noires) [DOR08]

La matrice suivante permet le passage de la maille pseudo-cubique vers la maille

rhomboédrique :
$$M_{p \rightarrow r} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Pour faciliter la représentation et certains calculs, on utilise généralement une maille hexagonale multiple pour décrire la maille rhomboédrique. La formule et la matrice ci-dessous permettent de passer des paramètres de la maille pseudo-cubique à ceux de la maille hexagonale multiple (les indices « p » et « h » représentent respectivement les mailles pseudo-cubique et hexagonale multiple).

$$a_h = 2a_p \sin \frac{\alpha_p}{2}; c_h = 6a_p \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\alpha_p}{2}} \quad M_{p \rightarrow h} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}$$

On peut déduire de ces formules les paramètres de la maille pseudo-cubique en utilisant les paramètres de la maille hexagonale donnés par Jones et al. : $a_p=3,887\text{Å}$ et $\alpha_p=89,829^\circ$.

Il est possible de représenter les axes de la maille hexagonale multiple au sein d'un sous-réseau pérovskite comme nous l'avons fait précédemment pour la maille rhomboédrique (Fig. 2-5).

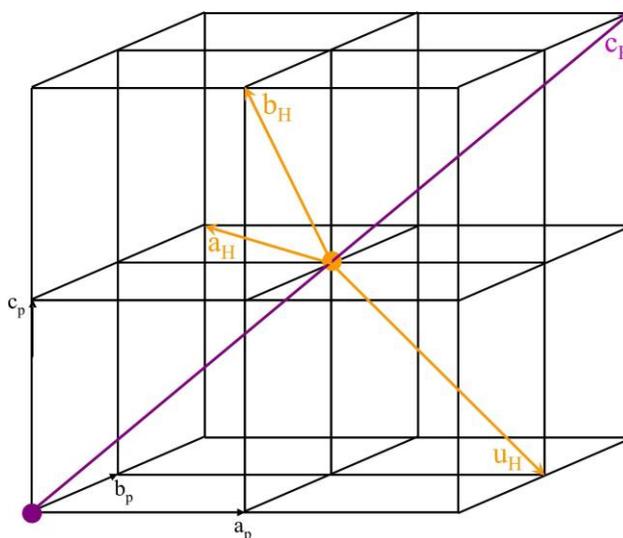


Figure 2-5 : Représentation des axes de la maille hexagonale de BNT [DOR08]

2.1.2. Evolution de la structure du BNT en fonction de la température

Plusieurs équipes ont mené des études sur l'évolution de la structure du BNT en fonction de la température. Ces études ont montré qu'il y a au moins deux transitions de phase qui s'opèrent pour ce matériau [ZVI82, VAK82, JON02, VAK85, SUC95, SUC95/2, KUS99, PET04]. Le BNT existe donc sous trois variétés polymorphiques : une rhomboédrique (R), une tétragonale (T) et une cubique (C). La transition de la phase cubique à la phase tétragonale se fait à une température assez élevée sur une plage de 40°C (entre 500 et 540°C). Cette transition est du même ordre de grandeur que celle observée sur le PZT et s'explique de la même façon, par une distribution des énergies de liaison liée au désordre cationique présent dans ses structures cristallines. Le passage dans une structure tétragonale est marqué par l'apparition de domaines ferroélastiques. La transition de la phase tétragonale à rhomboédrique se fait à une température plus basse. La plage de température est beaucoup plus large et pour l'instant cette transition est mal comprise.

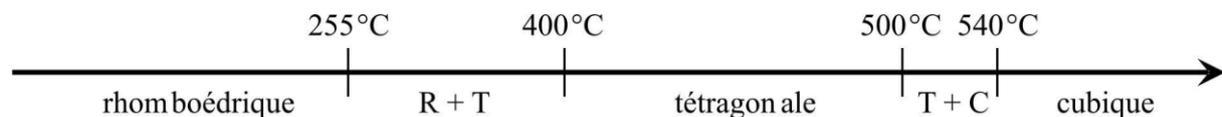


Figure 2-6: Schéma des transitions de phase du BNT [JON02]

La variété tétragonale est ferroélastique car elle est issue de la variété cubique. Par conséquent, elle présente une structuration en domaines [KRU01]. Cette phase est caractérisée par des rotations d'octaèdres [VAK82, JON00] qui sont décrites par le système $a^0a^0c^+$ (notation de Glazer [GLA72]). Il s'agit de rotations en phase suivant l'axe d'ordre 4 de la maille tétragonale (Fig. 2-7a). Cette rotation implique un doublement de la maille prototype dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Les paramètres de la maille tétragonale sont alors reliés à ceux de la maille prototype par les relations suivantes :

$$a_T = b_T = a_p \sqrt{2} \text{ et } c_T = c_p$$

L'étude qu'a menée l'équipe de Jones [JON02] a également permis de mettre en avant le fait que la maille tétragonale soit non centrosymétrique; les cations des sites A sont déplacés suivant l'axe d'ordre 4, dans le sens opposé à celui des cations des sites B (Fig. 2-7).

Le déplacement des cations crée une légère polarisation dans la maille (de groupe d'espace P4bm). Jones et al. ont qualifié cette maille de « ferriélectrique » par analogie avec le ferrimagnétisme.

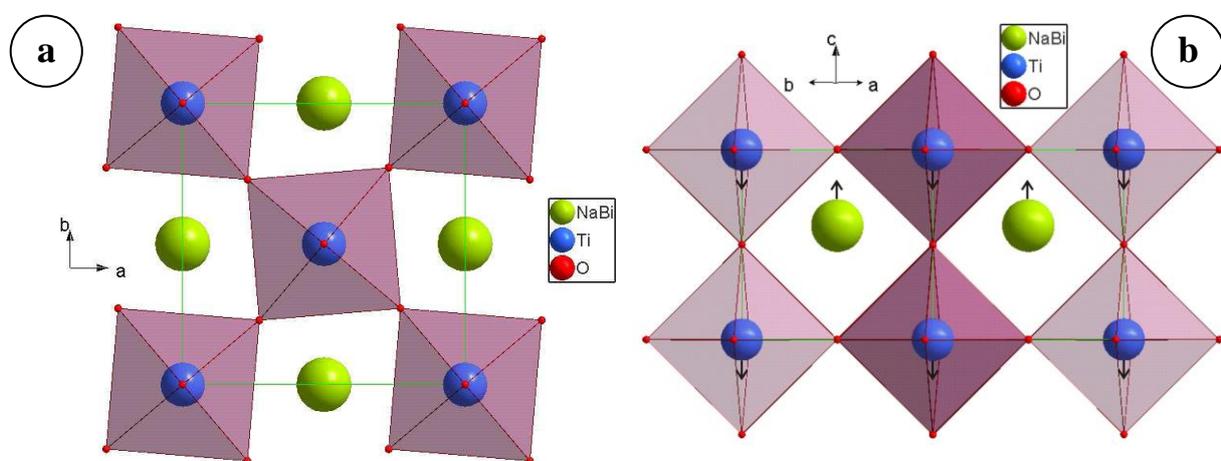


Figure 2-7 : a) vue de la variété tétragonale du BNT en projection sur le plan (001) : mise en évidence de la rotation des octaèdres; b) vue de la variété tétragonale du BNT suivant la direction $[010]_p$: mise en évidence de la non centrosymétrie due aux déplacements des cations [DOR08]

La diffraction en température des rayons X et des neutrons sur poudre a été utilisée par plusieurs équipes pour mettre en évidence la présence d'un désordre structural entre les cations Na^+ et Bi^{3+} [JON02, SUC95, KUS99]. A contrario, un ordre local entre les cations Bi^{3+} et Na^+ sur une large gamme de température incluant les trois phases cristallographiques du BNT (R, T et C) a pu être montré par spectrométrie Raman et infrarouge [PET04]. Cet ordre local a été confirmé par diffraction inélastique des neutrons [VAK82]. Ce résultat a permis à Petzelt et al. [PET04] de déterminer de nouveaux groupes d'espaces pour les trois variétés polymorphiques du BNT :

- Rhomboédrique $\rightarrow R3c$
- Tétragonale $\rightarrow P4_2nm$
- Cubique $\rightarrow Fm\bar{3}m$

La figure 2-8 montre la maille tétragonale ordonnée ; l'ordre entraîne un doublement supplémentaire de la périodicité de la maille selon l'axe 4 ($c_r = 2a_p$). Ce doublement dû à l'ordre local n'est pas observé pour la maille rhomboédrique.

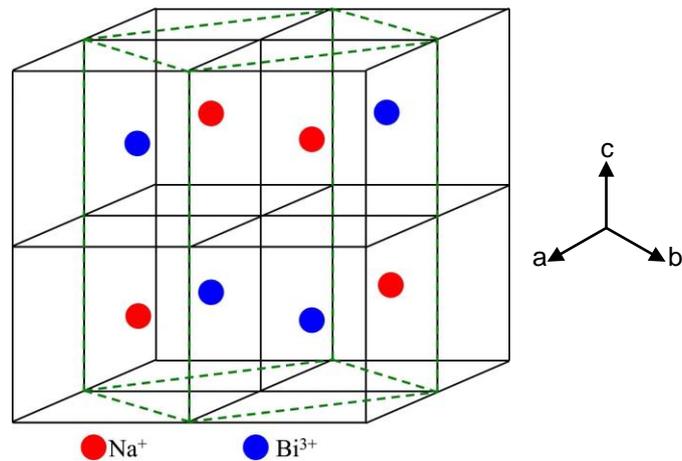


Figure 2-8 : Représentation de l'ordre au sein d'une maille tétragonale de BNT (pointillés verts) [DOR08]

Il est important de signaler qu'une quatrième variété polymorphique de BNT a été mise en évidence par spectrométrie Raman à très haute pression : la maille présente dans ces conditions une symétrie orthorhombique et le groupe d'espace est $Pnma$ [KRE01]. Dans cette structure la polarisation est issue uniquement du déplacement des cations du site A selon l'axe $[100]_p$. Les cations des sites B sont eux placés au centre des octaèdres ; ces derniers ont basculés dans le système $a^-b^+a^-$.

2.2. Pulvérisation cathodique et structure MIMM

2.2.1. Principe de la pulvérisation cathodique

En 1852 Grove démontre qu'en établissant une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz sous pression faible, il se forme à l'anode un dépôt du métal constituant la cathode [GRO52]. Depuis cette découverte, la technique a énormément évolué et on trouve à l'heure actuelle différents types de bâtis de pulvérisation répartis en trois grandes familles [COE95]:

- La pulvérisation cathodique en courant continu (DC) :

La cathode est activée par un courant continu. Ce type de pulvérisation permet d'appliquer de fortes puissances et donc d'avoir des vitesses de dépôts élevées. L'utilisation d'un courant continu permet de déposer uniquement des métaux ; le dépôt de matériaux isolants est impossible avec cette méthode.

- La pulvérisation cathodique radiofréquence (rf) :

La différence de potentiel entre les électrodes est créée par un signal alternatif de haute fréquence (13,56 MHz). Cette méthode permet de déposer des isolants et des métaux mais à une vitesse de dépôt assez faible.

- La pulvérisation magnétron :

Ce type de pulvérisation peut être associé aux deux types précédents. Des aimants sont placés à l'arrière de la cible. Le champ magnétique généré par ces aimants augmente l'efficacité de l'ionisation ce qui a pour finalité l'augmentation de la vitesse de dépôt.

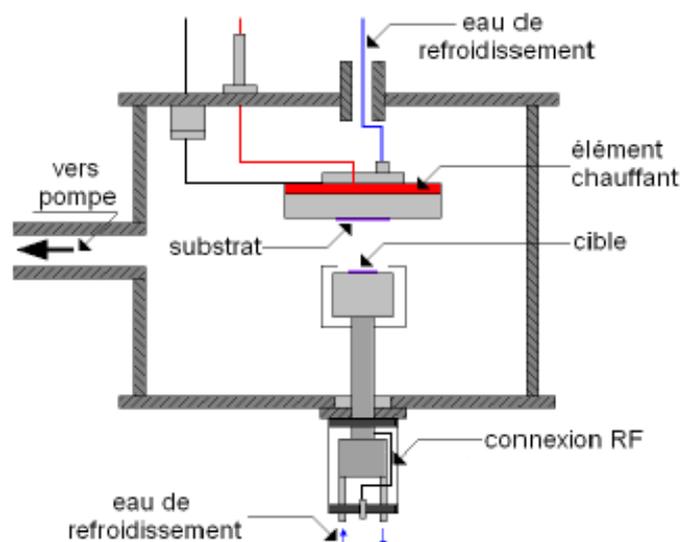


Figure 2-9 : Schéma d'un bloc de pulvérisation cathodique

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

Les électrodes de Titane/Platine (TiO_x/Pt) que nous avons utilisées ont été synthétisées par pulvérisation cathodique DC. Les films piézoélectriques sont éposés par pulvérisation rf-magnétron dans le bâti MP600 de marque Plassys.



Figure 2-10 : a) Photo de l'ensemble du bâti de pulvérisation MP600 commercialisé par la société Plassys (à gauche l'enceinte contenant les cathodes, à droite l'armoire électrique contenant notamment les générateurs rf) ; b) photo de l'intérieur de l'enceinte contenant trois cathodes et un bloc de co-pulvérisation

2.2.2. Choix du substrat

L'épaisseur des couches minces étant très faibles (inférieure à 2 μm), il est nécessaire d'utiliser un substrat afin d'assurer la tenue mécanique des couches synthétisées. Le substrat est également un support de croissance : un substrat bien cristallisé facilite la croissance du matériau déposé. Deux facteurs sont primordiaux dans le choix du substrat : son intégration dans les systèmes (circuit intégré) et son prix ; le substrat doit être le moins onéreux possible. De nombreux substrats ont été utilisés pour le dépôt de couches piézoélectriques. Les substrats d'oxydes tels que SrTiO_3 ou MgO sont couramment utilisés dans les laboratoires de recherche. Leur principal avantage est d'avoir des paramètres de maille proches de ceux des piézoélectriques type pérovskite (maille cubique, $a=3,905 \text{ \AA}$ [JCPDS79-0174] pour le SrTiO_3 , $4,213 \text{ \AA}$ [JCPDS45-0946] pour le MgO). Cette proximité permet le dépôt de films texturés, voire une épitaxie sous certaines conditions d'élaboration. Ce type de substrat est cependant onéreux ce qui rend difficile leur utilisation à grande échelle. Par conséquent, ils sont peu utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Le substrat le plus utilisé est le silicium : son abondance dans la croûte terrestre (atome le plus présent après l'oxygène, soit 25,7% de la masse totale) le rend peu cher : il est donc intégré dans de nombreux systèmes notamment pour les semi-conducteurs. Son inconvénient est son paramètre de maille ($a = 5,430 \text{ \AA}$ [JCPDS27-1402]). Les caractéristiques de nos substrats de Si/SiO_2 sont détaillées dans le tableau 2-1.

Silicium	Monocristallin dopé P (au Bore) orienté (100)
Résistivité	0,3 à $1 \Omega \cdot \text{cm}$
Diamètre du substrat	4'' (101,6 mm)
Epaisseur	360 μm
SiO_2	Silice thermique
Epaisseur	300 à 320 nm

Tableau 2-1: Nature et propriétés des substrats de Si/SiO_2 utilisés

2.2.3. Elaboration et caractérisations des électrodes inférieures

L'utilisation d'un substrat en Silicium nous oblige à utiliser des électrodes inférieures, ceci pour deux raisons : la différence de paramètres de maille entre le substrat et le film de BNT et la nécessité d'une électrode inférieure conductrice, essentielle pour « activer » le film. Les mesures électriques sont alors réalisées dans une configuration de type Métal/Isolant/Métal (MIM). La bonne qualité des électrodes inférieures est primordiale pour une bonne croissance des films : elle influe sur la structure, la microstructure des films piézoélectriques, l'orientation cristallographique mais aussi sur l'interface électrode/film et par conséquent sur les propriétés électriques du film [NOS10].



Figure 2-11 : Vue schématique de la structure finale de nos couches minces 'Structure Métal/Isolant/Métal'

La croissance de nos films piézoélectriques s'est faite sur des électrodes de Platine. La croissance de ce type d'électrode est détaillée dans le paragraphe suivant.

2.2.3.1. Elaboration et caractérisations des électrodes inférieures de Platine

La croissance d'électrodes de TiO_x/Pt par pulvérisation cathodique DC se fait depuis de nombreuses années dans l'équipe MIMM. Le Platine adhérant mal sur la silice, nous déposons dans un premier temps une fine couche d'oxyde de Titane : cette couche intermédiaire permet une meilleure accroche du Platine sur le substrat. Il est préférable de déposer de l'oxyde de Titane plutôt que le métal seul. Quand du Titane est déposé sous forme métallique, il « pompe » de l'Oxygène durant le recuit à la fois dans le substrat (silice) mais aussi dans le film piézoélectrique. On observe également une diffusion de certains éléments

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE BNT

(comme le Plomb dans le cas du PZT) du matériau piézoélectrique vers le Silicium. L'utilisation d'une couche de TiO_x (Titane déjà oxydé) permet de limiter, voire de supprimer cette diffusion. Les paramètres de pulvérisation de nos électrodes de TiO_x/Pt sont répertoriés dans le tableau 2-2 :

	Paramètres (TiO_x)	Paramètres (Pt)
Nature de la cible	Métallique (Ø 150 mm)	Métallique (Ø 150 mm)
Distance cible-substrat	75 mm	75 mm
Pression	15 mTorr	10 mTorr
Gaz	Ar + O ₂	Ar
Puissance rf	400 W	200 W
Température	Ambiante	Ambiante
Epaisseur	10 nm	120 nm
Vitesse de dépôt	50 Å/min	250 Å/min

Tableau 2-2 : Paramètres de dépôt des électrodes Titane / Platine [DET08]

Après dépôt, les films de $Si/SiO_2/TiO_x/Pt$ sont recuits conventionnellement pendant 60 minutes sous air à 700°C ; cette température est supérieure à la température de recuit du BNT qui sera déposé par la suite.

Cette étape de recuit à plusieurs objectifs :

-stabiliser l'électrode inférieure afin de limiter les diffusions entre le film piézoélectrique et l'électrode/substrat.

-améliorer la cristallisation. Le recuit ne modifie pas l'orientation cristallographique de l'électrode mais il augmente nettement l'intensité du pic correspondant à l'orientation (111) comme on peut le voir sur le diagramme (Fig.2-12).

-le recuit permet également de diminuer la résistivité du Platine. En massif, le Platine présente une résistivité de $1,06.10^{-7} \Omega.m$ [AGU08]. La résistivité de nos films a été mesurée par un système 4 pointes JANDEL MULTIPOSITION WAFER PROBE par N. SAMA. [NOS10]. Avant recuit, la résistivité est de $2,26.10^{-7} \Omega.m$; elle est quasiment divisée par deux après recuit : elle vaut alors $1,3.10^{-7} \Omega.m$. Cette résistivité est conforme aux valeurs trouvées

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

dans la littérature [VEL98]. L'écart avec le massif peut s'expliquer par un effet de l'épaisseur du Pt qui, en couche mince, commence à s'approcher du libre parcours moyen des électrons de conduction [AGU08]. D'autres facteurs peuvent également expliquer l'écart entre la couche mince et le massif : les contraintes créées par le substrat (dus principalement à la différence des paramètres de mailles), les conditions de croissance et de cristallisation ainsi que la rugosité de surface sont des facteurs qui peuvent modifier la résistivité d'un matériau [AGU08, PED07].

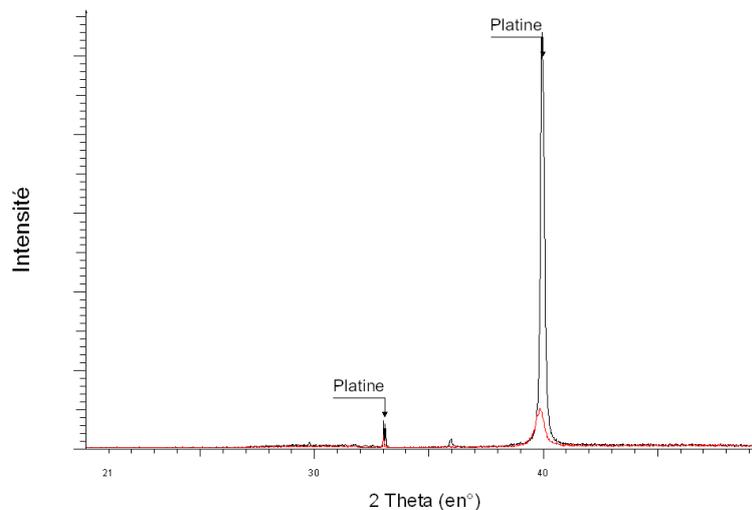


Figure 2-12 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une électrode de TiO_x/Pt ; avant recuit en rouge, après recuit en noir

L'observation faite par microscopie électronique à balayage (MEB), grâce à un microscope Zeiss Ultra 55, nous a permis de déterminer la structure de nos couches minces. La figure 2-13-a montrent une image de la tranche de la structure $Si/SiO_2/TiO_x/Pt$. L'image obtenue montre une bonne accroche entre l'électrode de Platine et le substrat. Comme expliqué précédemment, cette accroche est possible grâce à la couche de TiO_x (cette couche n'est pas visible sur l'image). L'image 2-13-b de la surface montre une structure assez homogène, dense et formée de grains de petites tailles d'un diamètre d'environ 30 nm. On observe également des grains plus petits (environ 20 nm de diamètre) et de rares cristaux plus gros (~100 nm). Certains gros cristaux peuvent apparaître à la surface de films de Platine quand ils sont recuits à des températures égales ou supérieures à 750°C. Ces cristaux, appelés hillocks, sont en fait des clusters composés partiellement ou totalement de Platine. Nos films ayant été recuits à 700°C, ces hillocks n'apparaissent pas sur nos images [DET08].

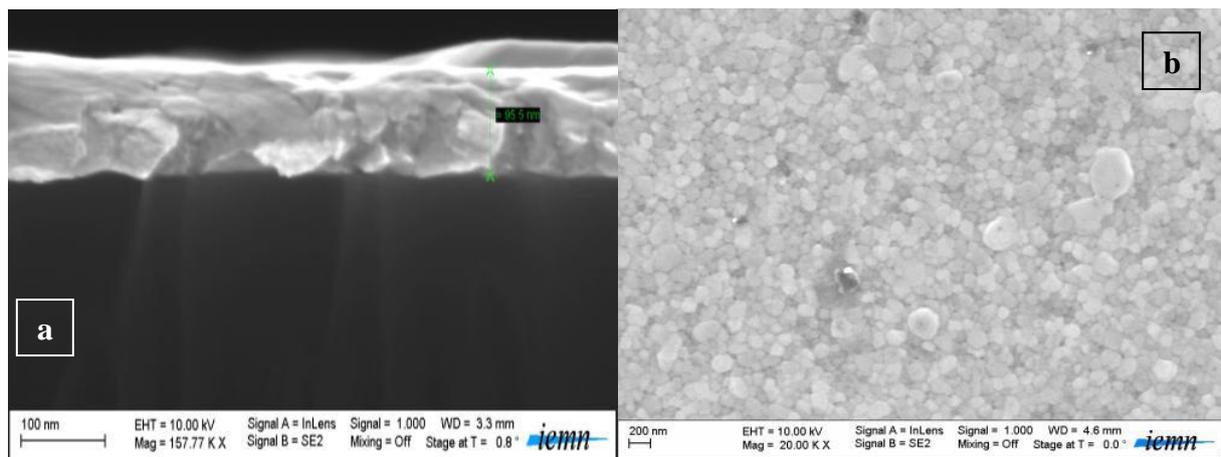


Figure 2-13 : Image obtenue par MEB d'une électrode Platine déposée sur un substrat de Si/SiO₂ ; a : vue en tranche, b : vue de dessus

Les images réalisées par microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) montrent la même tendance que les images faites en MEB c'est à dire une surface dense et homogène composée de petits grains. La rugosité rms (root mean square) de l'électrode de Platine déterminée par AFM est de 15 Å. Cette valeur peut être considéré comme faible. Une topographie par AFM du substrat de Si/SiO₂ est également présentée en figure 2-14. La rugosité rms de notre substrat vaut 0,26 nm.

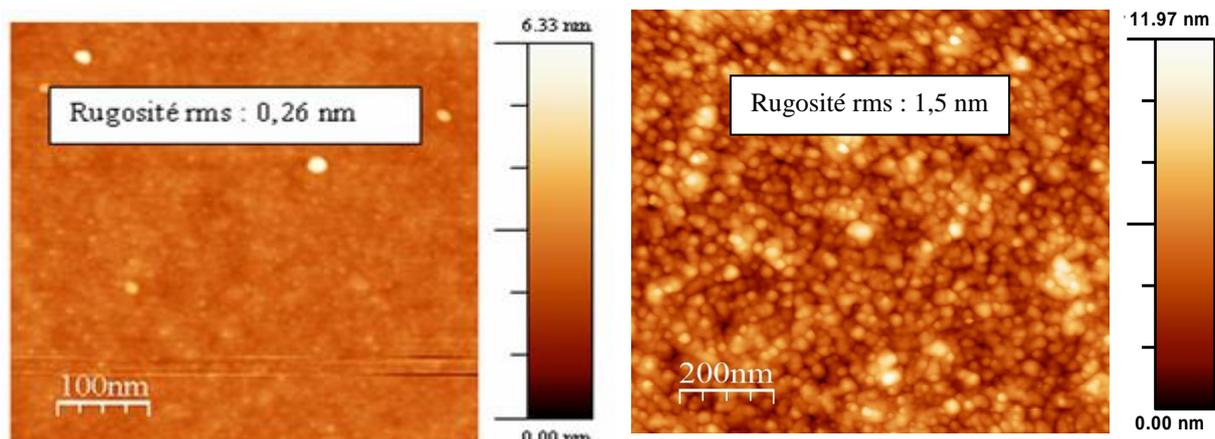


Figure 2-14 : Image de la topographie de la surface d'un substrat Si/SiO₂ et d'une électrode de Si/SiO₂/TiO_x/Pt réalisée par AFM

2.3. Premiers dépôts de BNT : utilisation d'une cible céramique de composition stœchiométrique $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$

Les premiers dépôts de BNT ont été réalisés à partir d'une cible frittée achetée à la société Neyco. Les caractéristiques de cette cible sont répertoriées dans le tableau 2-3.

Composition	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$
Diamètre de la cible	3''
Epaisseur	1/8''

Tableau 2-3 : Caractéristiques de la cible céramique de BNT

Dans un premier temps, un protocole classique a été suivi. Les films sont déposés dans le bâti, sans chauffer le porte-substrat et ensuite recuits dans un four. Nous avons fait varier les différentes conditions de dépôt (puissance rf, pression au cours du dépôt, substrat) mais les diagrammes de diffraction ne montraient aucun pic caractéristique du BNT ; les pics présents correspondaient à un autre composé que nous n'avons pas su identifier (Fig. 2-15).

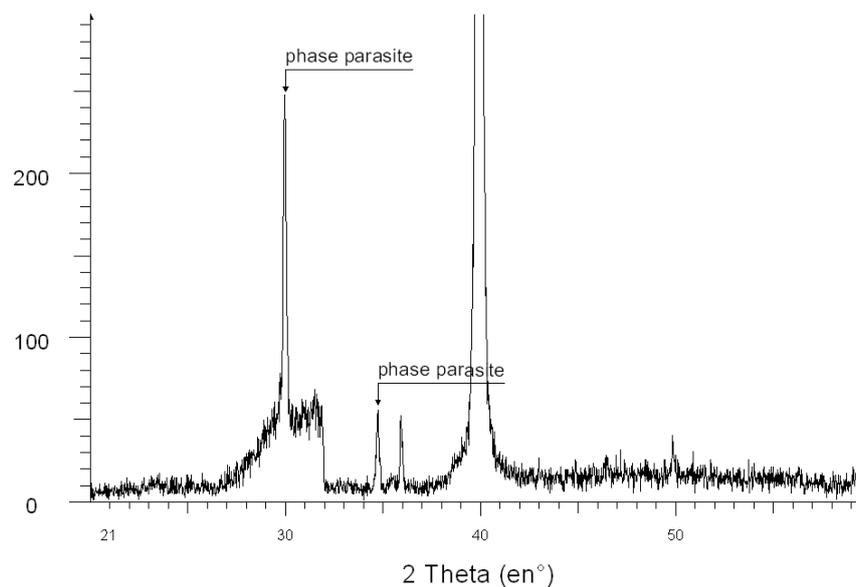


Figure 2-15 : Exemple d'un diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur un film de BNT déposé à partir d'une cible frittée de composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ suivi d'un recuit dans un four

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

Une évolution des films a été observée entre le moment où je les sortais du bâti et le recuit : un voile blanchâtre apparaissait à la surface des films. J'en ai conclu que les films réagissaient avec un élément contenu dans l'atmosphère : on peut imaginer une oxydation d'un des éléments formant le matériau (Sodium, Bismuth ; ce problème n'existant pas avec le PZT, on peut exclure le Titane). Pour palier ce problème, il a été décidé de recuire les films dans le bâti et ainsi éviter le contact avec l'atmosphère avant la phase de cristallisation.

Les dépôts réalisés selon ce protocole ont permis de cristalliser du BNT mais également une phase parasite. Selon les conditions de dépôts et de recuit, les diffractogrammes de diffraction des RX montraient soit la cristallisation de BNT et d'une phase parasite soit uniquement une phase parasite (Fig. 2-16).

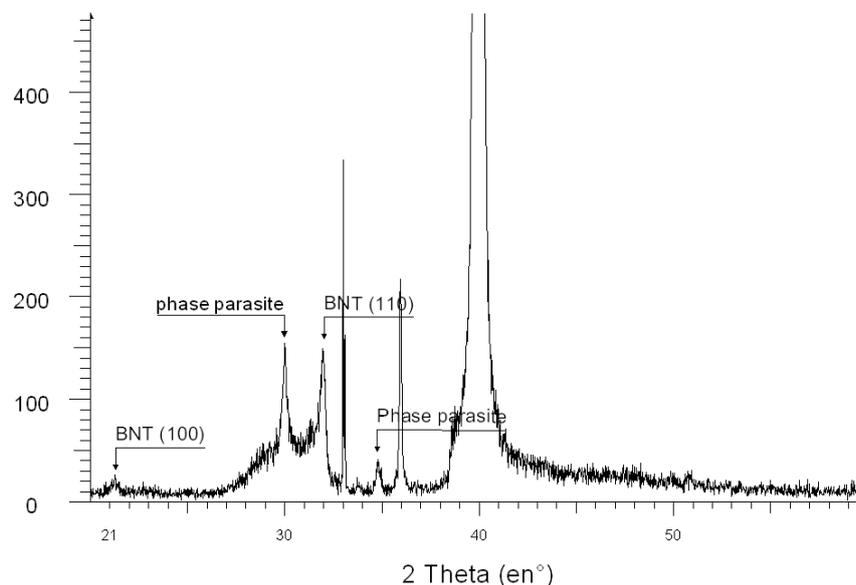


Figure 2-16 : Diagramme de diffraction des rayons X de films de BNT déposé à partir d'une cible frittée de composition $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ suivi d'un recuit dans le réacteur

Nous avons attribué ce problème à un souci de composition. Une analyse par EDS (*energy dispersive X-ray spectrometry*) nous a montré que nos films étaient largement excédentaires en Bismuth. Il nous a été impossible de quantifier exactement le déficit en sodium car l'EDS n'est pas une très bonne technique pour la quantification des éléments déposés en couche très mince. En effet, le logiciel traitant le signal ne connaît pas la notion d'empilement de couches et traite le signal comme provenant d'un ensemble (comme une céramique par exemple).

2.4. Dépôts de BNT à partir de cibles pressées à froid

La composition devenait le paramètre central de l'étude afin d'obtenir uniquement la cristallisation du BNT. Pour modifier la composition des films, il a donc fallu modifier la composition des cibles. Pour limiter le budget mais surtout le temps d'attente (entre la commande et la livraison), nous avons décidé de réaliser nous même nos cibles. La réalisation de cibles pressées à froid est une technique utilisée couramment dans l'équipe MIMM notamment pour la réalisation de cible de PZT

2.4.1. Dépôt avec une cible déficitaire en Bismuth

Nous avons choisi cette composition de manière complètement arbitraire. L'étude réalisée précédemment à partir d'une cible frittée a montré qu'avec un rapport Bi/Na égal à 1 dans la cible, les films présentaient un excédent de Bismuth. Il fallait donc diminuer la proportion de Bismuth dans la cible pour espérer avoir un rapport Bi/Na dans le film qui se rapproche de 1.

Les premiers dépôts ont été concluants : nous avons obtenu des films dans lesquels cristallisait uniquement du BNT. L'objectif était alors d'affiner les paramètres de dépôt et de recuit afin d'améliorer la cristallisation. Autrement dit, nous avons cherché à avoir les plus fortes intensités de pics de diffraction en modifiant les paramètres de dépôt et de recuit.

2.4.1.1. Optimisation des paramètres de dépôt

Comme expliqué précédemment, une étude a été menée sur les paramètres de dépôts afin d'améliorer la cristallisation des films de BNT. Nous avons fait évoluer la puissance rf, la pression dans l'enceinte ainsi que les gaz utilisés pour le dépôt. Lors de ces études, nous avons fixé les paramètres de recuits (Tab 2-4).

Le premier paramètre que nous avons fait varier est la puissance rf lors des dépôts. Le tableau 2-5 donne les paramètres de dépôts et de recuit utilisés pour cette étude.

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

Montée en température	Atmosphère	Oxygène
	Pression	27 mTorr
	Vitesse	20°/min
Palier de recuit	Atmosphère	Oxygène
	Pression	27 mTorr
	Température	650°C
	Durée	60 min
Descente en température	Atmosphère	Pas d'introduction de gaz
	Pression	Vide
	Vitesse	2°/min

Tableau 2-4: Paramètres de recuit utilisés lors des études menées sur les paramètres de dépôt

Puissance rf	50, 75 et 100W
Pression lors du dépôt	10 mTorr
Gaz utilisé lors du dépôt	Argon
Substrat	Si/SiO ₂ /TiO _x /Pt
Température de recuit	650°C
Atmosphère de recuit	27 mTorr d'Oxygène
Durée du recuit	60 minutes

Tableau 2-5 : Paramètres de dépôt et de recuit utilisés pour l'étude portant sur l'influence de la puissance de dépôt

L'ensemble des films analysés durant cette étude ont la même épaisseur (400nm) ce qui permet une comparaison des intensités. Les temps de dépôts pour ces films sont donc différents car la vitesse de dépôt est fonction de la puissance rf appliquée.

La figure 2-17 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de films de BNT obtenus. Les trois diagrammes présentent des pics caractéristiques du BNT. On n'observe pas de pics provenant d'une autre phase, le film est composé uniquement de BNT. La puissance utilisée (entre 50 et 100W) pour le dépôt n'a donc pas d'influence sur la phase cristallisée. Mais elle a un rôle dans la qualité cristallographique du film. En effet, on note une

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

augmentation de l'intensité de diffraction quand on augmente la puissance de dépôt. L'intensité maximale est observée pour le dépôt réalisé à 100 W. Il aurait été intéressant de réaliser des dépôts à une puissance supérieure à 100 W pour confirmer cette tendance. Mais au-dessus de cette puissance, nos cibles se dégradent trop vite et nous n'avons pas pu mener plus loin cette étude. Nous avons donc utilisé une puissance de 100 W pour les dépôts suivants.

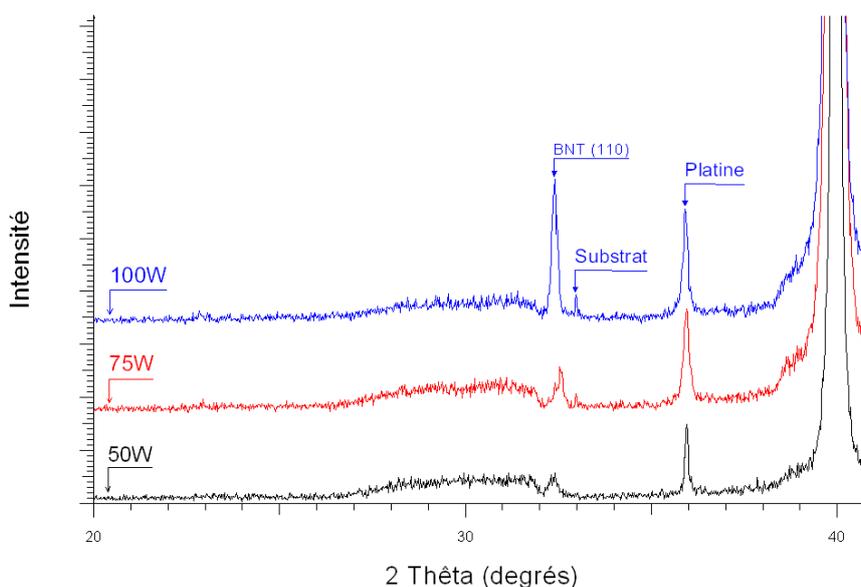


Figure 2-17 : Diagramme de diffraction des rayons X de films de BNT déposés à 50, 75 et 100W.

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

La seconde étude a pour objectif de déterminer la pression optimale pour la cristallisation du BNT. Les paramètres de dépôt et de recuit sont donnés dans le tableau 2-6.

Puissance rf	100 W
Pression lors du dépôt	5, 10 et 20 mTorr
Gaz utilisé lors du dépôt	Argon
Substrat	Si/SiO ₂ /TiO _x /Pt
Température de recuit	650°C
Atmosphère de recuit	27 mTorr d'Oxygène
Durée du recuit	60 minutes

Tableau 2-6 : Paramètres de dépôt et de recuit utilisés pour l'étude portant sur l'influence de la puissance de dépôt

Les résultats de l'étude faite par diffraction des rayons X sur les films réalisés sont donnés sur la figure 2-18.

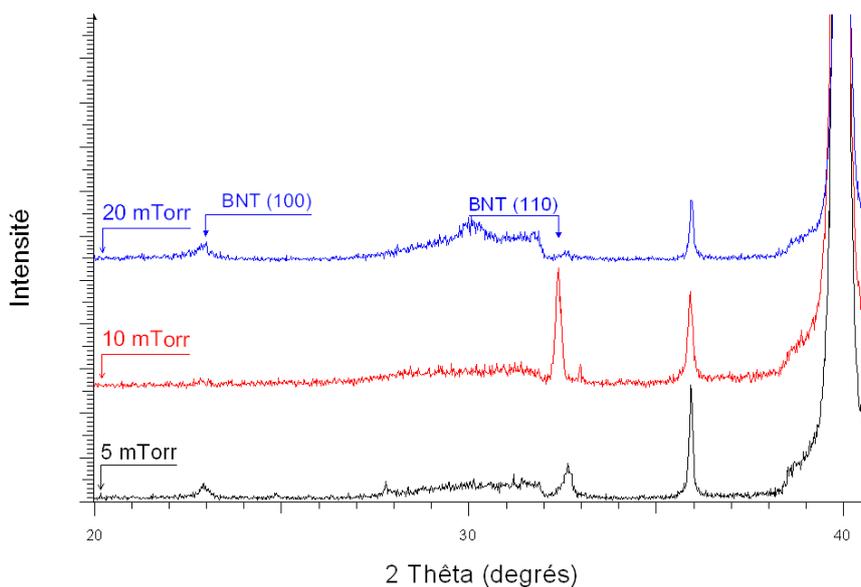


Figure 2- 18 : Diagramme de diffraction des rayons X de films de BNT déposés à 5, 10 et 20 mTorr.

A 5 et 20 mTorr, on observe des pics caractéristiques du BNT. Mais ces pics ont une intensité assez faible et on observe également sur ces deux diagrammes d'autres pics qui correspondent à une phase secondaire. Le diagramme de rayons X du film déposé à 5 mTorr montre un pic proche de 30° : on peut supposer que ce pic est dû à la cristallisation de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. On observe également un pic à 28° sur le diagramme du film déposé à 20 mTorr : comme Duclere et al. nous ne savons pas attribuer ce pic [DUC08]. A 10 mTorr, la cristallisation des films de BNT est optimale : l'intensité du pic correspondant à l'orientation cristallographique (110) est la plus élevée et on n'observe pas de pics issus de la cristallisation de phases secondaires. Les études suivantes se feront donc avec une puissance de 100 W et une pression de 10 mTorr.

La nature des gaz introduits durant le dépôt a ensuite été étudiée. Sur notre bâti « Plassys », nous avons la possibilité d'utiliser de l'Argon et de l'Oxygène. Les études précédentes ont été réalisées uniquement avec de l'Argon et ont permis la cristallisation de BNT. L'ajout d'oxygène au cours des dépôts n'a plus permis la cristallisation de notre matériau. Visuellement, les films paraissent ternes, rugueux et de gros problèmes d'accrochage apparaissent. Les analyses par diffractions de rayons X montrent un spectre plat : outre les pics caractéristiques du substrat et du Platine, aucun n'autre pic n'est présent. L'atmosphère lors des dépôts doit donc être constituée uniquement d'Argon.

Ces trois études nous ont permis de déterminer nos paramètres de dépôts : une puissance de 100 W, une pression de 10 mTorr et une atmosphère constituée uniquement d'Argon. La partie suivante permettra d'améliorer les paramètres du recuit qui suit le dépôt.

2.4.1.2. Optimisation des paramètres de recuit

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 2.4. les recuits ont lieu à l'intérieur du réacteur afin d'éviter une détérioration du film déposé avec l'atmosphère. La température de recuit est le premier paramètre qui a été étudié. L'ensemble des paramètres de cette étude sont donnés dans le tableau 2-7. Trois dépôts suivis de trois recuits à différentes températures (650, 675 et 700°C) ont été faits. Les diagrammes de diffractions des rayons X sont présentés en figure 2-19.

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

Puissance rf	100W
Pression lors du dépôt	10 mTorr
Gaz utilisé lors du dépôt	Argon
Substrat	Si/SiO ₂ /TiO _x /Pt
Température de recuit	650, 675 et 700°C
Atmosphère de recuit	27 mTorr d'Oxygène
Durée du recuit	60 minutes

Tableau 2-7 : Paramètres de dépôt et de recuit utilisés pour l'étude portant sur l'influence de la température lors du recuit

Tout d'abord, il est important de noter qu'aucune phase parasite n'apparaît quelle que soit la température de recuit. A 650°C, on observe une faible cristallisation du BNT. A 675°C, l'intensité des pics de diffraction est plus élevée. A 700°C, l'intensité des pics n'augmentent plus. La température de recuit est fixée à 675°C pour nos prochaines expériences.

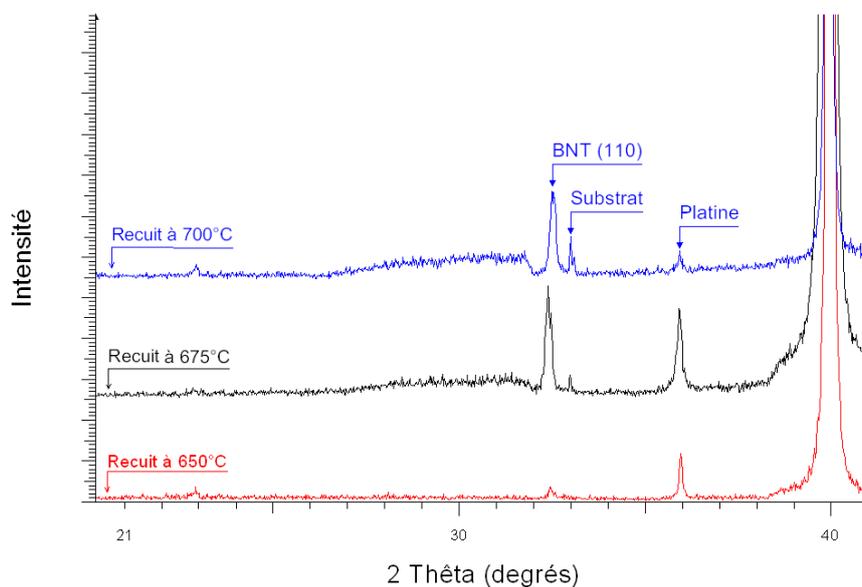


Figure 2-19 : Diagramme de diffraction des rayons X de films de BNT recuits à différentes températures

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

Pour compléter l'optimisation de cette étape, les recuits ont été effectués sous différentes atmosphères : vide, Azote et Oxygène. Le tableau 2-8 présente les paramètres utilisés pour cette étude et la figure 2-20 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les films déposés.

Puissance rf	100W
Pression lors du dépôt	10 mTorr
Gaz utilisé lors du dépôt	Argon
Substrat	Si/SiO ₂ /TiO _x /Pt
Température de recuit	675°C
Atmosphère de recuit	Oxygène, Azote et vide
Durée du recuit	60 minutes

Tableau 2-8 : Paramètres de dépôt et de recuit utilisés pour l'étude portant sur la nature de l'atmosphère lors du recuit

Dans le vide, on n'observe aucune cristallisation du BNT. En effet, aucun pic caractéristique du BNT n'apparaît sur le diagramme de diffraction. On observe ses pics sur les diagrammes des films recuits sous Azote et sous Oxygène. Mais l'intensité des pics est plus importante sur le diagramme du film recuit sous Oxygène. La meilleure atmosphère de recuit est donc l'Oxygène.

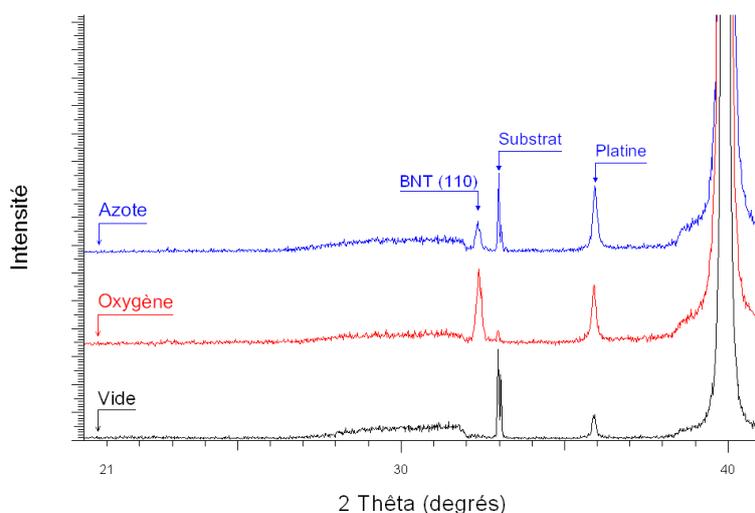


Figure 2-20 : Diagramme de diffraction des rayons X de films de BNT recuit sous différentes atmosphères

2.5. Conclusion

Ce chapitre peut être divisé en deux parties : une première dans laquelle nous décrivons la structure du BNT et son évolution avec la température et une seconde dans laquelle nous décrivons les moyens mis en œuvre pour synthétiser nos films de BNT.

Le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ cristallise dans une structure pérovskite de type ABO_3 . Les atomes de Bismuth et de Sodium occupent à proportions égales les sommets de la maille, les cations de Ti^{4+} sont au centre de cette maille et les atomes d'Oxygène au centre des faces. Rhomboédrique à température ambiante, la structure se transforme à partir de 255°C . Dans un premier temps, les phases rhomboédrique et tétragonale coexistent avec la formation de clusters tétragonaux au sein d'une matrice rhomboédrique. Ces clusters grossissent jusqu'à 400°C . A partir de cette température et jusqu'à 500°C , la structure cristallise uniquement dans une phase tétragonale. Au-dessus de cette température, la structure devient cubique.

La croissance de nos films minces de BNT a été réalisée par pulvérisation cathodique rf magnetron (bâti de pulvérisation MP600 de la société Plassys). Les films ont été déposés sur de substrats de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$. Les cibles utilisées sont réalisées à partir d'un pressage à froid de poudre de Bi_2O_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et de TiO_2 . L'utilisation de ce type de cibles, que nous réalisons nous-mêmes, permet une modification facile et rapide de leur composition.

Afin d'obtenir la meilleure cristallisation possible, nous avons fait varier plusieurs paramètres de dépôt et de recuit. Ainsi, nous avons montré que la puissance et la pression permettant la meilleure cristallisation étaient respectivement 100W et 10mTorr d'Argon pur. Le recuit doit quand à lui être réalisé à 675°C dans une atmosphère composée d'Oxygène.

La stœchiométrie des films synthétisés a été suivie par RBS. Cette caractérisation nous a permis de déterminer la composition de cible permettant la croissance de films de $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ stoechiométrique.

BIBLIOGRAPHIE

- [AGU08] J. S. Agustsson, U. B. Arnalds, A. S. Ingason, K. B. Gylfason, K. Johnsen, S. Olafsson and J. T. Gudmundsson, «*Electrical resistivity and morphology of ultra thin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO₂*», Journal of Physics: Conference Series 100, (2008), 082006.
- [COE95] A. Coello-Verra, C. Drevon, «*Circuits hybrids – Fabrication*», Techniques de l'ingénieur, (1995), article E3927
- [DET08] M. Detalle, «*Elaboration et caractérisations de films ferroélectriques relaxeurs de PMN-PT : Intégration sur silicium et applications MEMS*», Thèse de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, (2008)
- [DOR08] V. Dorcet, «*Etude de la relation entre structure et propriétés des perovskites pseudo-cubiques du système Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃-BiFeO₃*», Thèse de l'Université de Limoges, (2008)
- [DUC08] J.-R. Duclere, and al., «*Lead-free Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ ferroelectric thin films grown by Pulsed Laser Deposition on epitaxial platinum bottom electrodes*», Thin Solid Films, 517 (2008) 592
- [EME84] Emel'yanov, S.M., et al., «*Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals*», Soviet Physical Solid State, (1984), **26**(6): p. 1151-1152
- [GLA72] Glazer, A.M., «*The classification of tilted octahedra in perovskites*», Acta Crystallographica, (1972), B28: p. 3384-3392.
- [GRO52] W. R. Grove, Philosophical Transactions of the Royal Society, London, (1852), vol 142, p. 87
- [HAY08] Hayachi T., and al., «*Chemical Solution Processing and Properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ Thin Films*», IEEE, (2008)

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE BNT

[JON00] Jones, G.O. and P.A. Thomas, «*The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - a new variant of the perovskite structure*», Acta Crystallographica, (2000), **B56**: p. 426-430

[JON02] Jones, G.O. and P.A. Thomas, «*Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* », Acta Crystallographica, (2002), **B58**: p. 168-178

[KRE01] Kreisel, J., et al., «*High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite*», Physical Review B, (2001), 63: p. 174106

[KRU01] Kruzina, T.V., V.M. Duda, and J. Suchanicz, «*Peculiarities of optical behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals*», Materials Science and Engineering, (2001), B87: p. 48-52

[KUS99] Kusz, J., et al., «*High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* » Phase Transitions, (1999), **70**: p. 223-229.

[LI04] Li Y., and al., «*Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - NaNbO_3 ceramics*», Materials Science & Engineering B, 112 (2004) 5

[LI05] Li, Y., et al., «*Piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoelectric ceramics*». Materials Letters, (2005), **59**: p. 1361-1364.

[NOS10] Sama N., «*Etude* » Thèse de l'Université de Valenciennes et du Hainault-Cambrésis, (2010)

[PED07] T. Pedersen, C. C. Hindrichsen, E.V. Thomsen, K. Hansen, R. Lou-Møller, «*Investigation of Top/Bottom Electrode and Diffusion Barrier Layer for PZT Thick Film MEMS Sensors*», Sensors 2007 IEEE, pp. 756-759.

[PET04] Petzelt, J., et al., «*Infrared, Raman and high frequency dielectric spectroscopy and phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* », Journal of Physics : Condensed Matter, (2004), **16**: p. 2719-2731.

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE BNT

[REM08] Remondière F., and al., “Study of the crystallization pathway of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ thin films obtained by chemical solution deposition”, Journal of Sol-Gel Science Technology, (2008)

[SAK74] Sakata, K. and Y. Masuda, «*Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution ceramics*», Ferroelectrics, (1974), **7**: p. 347-349

[SCA07] Scarisoreanu N., and al., «*Structural and electrical characterization of lead-free ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 thin films obtained by PLD and RF-PLD*», Applied Surface Science, 254 (2007) 1292

[SMO61] Smolenskii, G.A., et al., «*New ferroelectrics of complex composition*», Soviet Physics – Solid State, (1961), 2(11): p. 2651-2654

[SUC01] Suchanicz, J., et al., «*Axial pressure influence on dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ceramic*», Physica Status Solidi b, (2001), 225(2): p. 459-466

[SUC02] Suchanicz, J., «*Elastic constants of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ single crystal*» Journal of Materials Science, (2002), 37: p. 489-491.

[SUC96] Suchanicz, J., et al., «*Dielectric and structural relaxation phenomena in $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ single crystal*». Phase Transitions, (1996), 57: p. 173-182

[SUC98] Suchanicz, J., «*Behaviour of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ceramics in the A.C. electric field*», Ferroelectrics,(1998), 209: p. 561-568

[TAN05] : Tan, X., H. He, and J.-K. Shang, «*In situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics*», Journal of Materials Research, (2005), 20(7): p. 1641-1653

[VAK82] Vakhrushev, S.B., et al., «*Phase transition in sodium-bismuth titanate*», JETP Letters, (1982), 35: p. 134

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE BNT

[VAK85] Vakhrushev, S.B., et al., «*Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate*», *Ferroelectrics*, (1985), 63: p. 153-160

[SUC95] Suchanicz, J. and J. Kwapulinski, «*X-ray diffraction study of the phase transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* », *Ferroelectrics*, (1995), **165**: p. 249-253

[SUC95/2] Suchanicz, J., «*Investigations of the phase transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}O_3$* » *Ferroelectrics*», (1995), 172: p. 455-458

[VEL98] G. Vélú, «*Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisations électriques de couches minces ferroélectriques de PZT*», Thèse de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis., (1998).

[XU05] Xu, Q., et al., «*Synthesis and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics*», *Materials Chemistry and Physics*, (2005), **90**: p. 111-115

[XU08] Xu J., and al., «*Ferroelectric and non-linear dielectric characteristics of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ thin films deposited via a metallorganic decomposition process*», *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 116101

[YOO04] Yoo J., and al., «*Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ ceramics substituted with Sr*», *Materials Letters*, 58 (2004) 3831

[YU06] YU T., and al., «*Preparation and properties of sol-gel-derived $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ lead-free ferroelectric thin film*», *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3563

[ZHO04] Zhou Z. H., and al., «*Ferroelectric and electrical behaviour of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ thin films*», *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 804

[ZHO08] , «*Dielectric and piezoelectric properties of bismuth-containing complex perovskite solid solution of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ - $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$* », *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 1016

CHAPITRE 2 : CROISSANCES ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHEMIE DE COUCHES MINCES DE BNT

[ZVI82] Zvirgzds, J.A., et al., «*X-ray study of phase transitions in ferroelectric $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* », *Ferroelectrics*, 40 (1982) p. 75-77

CHAPITRE 3 :
CARACTERISATIONS
ELECTRIQUES DES COUCHES
DE BNT

3.1. Introduction

Les caractérisations électriques représentent une étape essentielle dans ces travaux de thèse. L'intégration de nouveaux matériaux dans les microsystèmes passe forcément par une caractérisation précise de leurs propriétés structurales (qualité cristalline, orientation des films, étude de l'interface) et électriques. Ces propriétés peuvent évoluer en fonction de facteurs extrinsèques comme le substrat sur lequel le matériau est déposé (l'électrode inférieure a une influence importante), l'épaisseur du film ou la température au cours de la mesure. Il est donc important d'évaluer l'influence que peuvent avoir ces facteurs. Dans ce chapitre, nous avons regroupé les caractérisations électrique et électromécanique de couches minces de BNT. Les mesures ont été réalisées par le biais d'électrodes supérieures de platine de 150 μm de diamètre recuites à 450°C. Leur procédé d'élaboration a déjà décrit plusieurs fois notamment dans la thèse de Mickaël Detalle [DET08]. Le film utilisé pour ces caractérisations est un film de BNT de 750 nm d'épaisseur déposé par pulvérisation cathodique sur un substrat de Si/SiO₂/TiO_x/Pt; ce film est polycristallin avec une orientation majoritaire selon la direction [110]. Le choix de cette épaisseur a été fixé afin de limiter les effets d'interface film / électrode inférieure; il est en effet bien connu que si l'épaisseur du film est trop fine (de l'ordre de 300 nm pour le PZT déposé sur électrode de Platine), les effets d'interface modifient considérablement les propriétés du film. Nous avons choisi dans un premier temps de nous pencher sur les propriétés diélectriques à température ambiante. Dans une seconde partie, nous avons étudié l'évolution de la permittivité en fonction de la température : des mesures en fréquence et en température permettent notamment de déterminer les températures de transitions de phase mais aussi de mettre en évidence le caractère relaxeur du BNT. Le troisième paragraphe est lui consacré aux caractérisations ferroélectriques (évolution de la polarisation en fonction d'un champ électrique appliqué). L'existence d'une polarisation de valeur non négligeable permet de confirmer la présence, à température ambiante, d'une structure pérovskite comme nous l'avons suggéré dans le chapitre précédent. Le paragraphe suivant est consacré à la détermination du coefficient piézoélectrique d_{33} ce qui est, en couches minces, pour le BNT, une première. Enfin, l'utilisation de la microscopie à champ proche et de ses différents modes, a permis l'étude des propriétés électriques à l'échelle nanométrique.

3.2. Propriétés diélectriques

3.2.1. Données bibliographie

Le $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ n'est pas un matériau ferroélectrique « classique ». Il est considéré comme un matériau relaxeur [JON02, ROL89, SUC88, SUC95B]. Un ferroélectrique relaxeur possède généralement une permittivité plus élevée que les ferroélectriques « classiques ». Ce nom de relaxeur provient du fait que la relaxation de la permittivité est fonction de la fréquence de mesure. On observe donc des comportements différents en fonction de la fréquence utilisée pour la caractérisation. La constante diélectrique des matériaux relaxeurs / ferroélectriques-relaxeurs est généralement plus élevée (plusieurs dizaines de milliers contre plusieurs centaines ou milliers pour les ferroélectriques classiques) et présente un maximum large et diffus en fonction de la température, qui contraste avec l'étroitesse du maximum que l'on observe dans le cas des ferroélectriques classiques (Fig 3-2). De plus, cette anomalie de la constante diélectrique n'est pas forcément liée dans le cas des matériaux relaxeurs à une transition de phase, mais peut être associée au ralentissement de la dynamique des nano régions polaires.

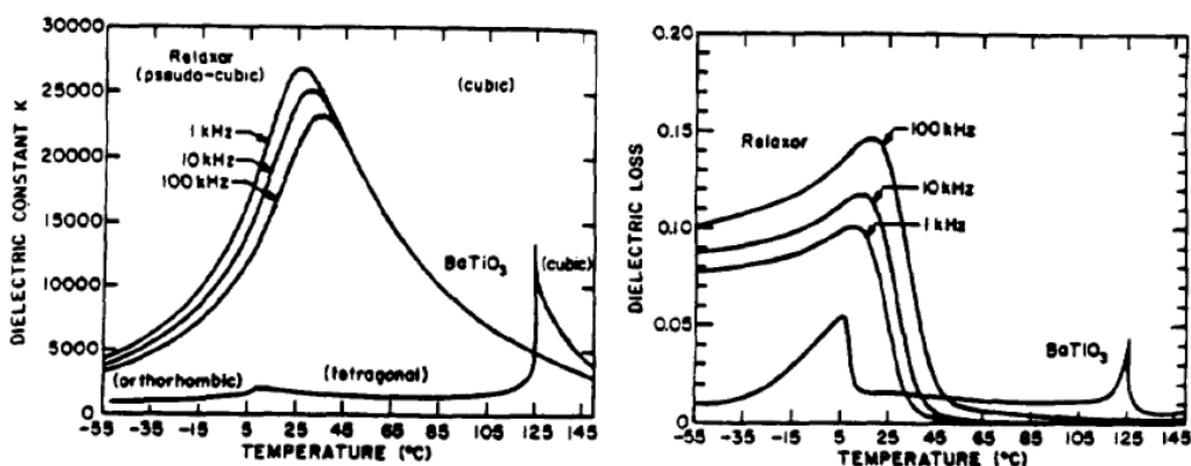


Fig 3-2 : Comportement diélectrique en température typique d'un relaxeur (0,93PMN/0,07PT) et d'un ferroélectrique classique (BaTiO_3) à 1, 10 et 100 kHz [MAR74].

Les mesures faites sur des céramiques de BNT donnent des valeurs de permittivité ϵ_{33} de l'ordre de 400 [JAF71, NAG04, SAK74, SMO61].

En couches minces, les mesures réalisées montrent des valeurs variables. Une première étude menée à l'université de Singapour sur un film de BNT de 170 nm d'épaisseur

déposé par pulvérisation cathodique sur un substrat de Si/SiO₂/Ti/Pt montre qu'elle varie entre 650 et 470 pour une fréquence variant entre 100 Hz et 10 kHz [ZHO04]. Deux autres études réalisées sur des films déposés par sol-gel sur un substrat de Si/SiO₂/Ti/Pt donnent des valeurs plus faibles que l'étude précédente. Yu and al. mesure à 100kHz une permittivité de 277 pour un film de 620 nm d'épaisseur [YU06] et Xu and al. observe une variation de la valeur de la permittivité de 465 à 410 pour une variation de la fréquence de 1kHz à 1 MHz (mesure réalisées sur un film de 450 nm d'épaisseur) [XU08]. La différence de valeurs observées peut s'expliquer par plusieurs paramètres : des conditions de mesures différentes (électrodes inférieures et supérieures, épaisseur du film, fréquence de la mesure), l'orientation cristallographique ainsi que par la qualité du film analysé.

Ces valeurs, en céramique et en couche mince, sont assez faibles si on les compare à des matériaux à bases de plomb comme le PZT ou le PMN-PT. Comme on l'observe « classiquement » il existe une forte différence entre la valeur de la permittivité du matériau sous forme de céramique et de film mince.

3.2.2. Instrumentation et caractérisation

Les caractérisations diélectriques consistent à déterminer le couple constante diélectrique (ϵ_R) et facteur de pertes ($\tan \delta$) du matériau, et à étudier leur évolution en fonction de différents facteurs (température, fréquence, tension). Ces mesures nous renseigneront sur la qualité du film et sur le caractère relaxeur des couches minces de BNT.

Dans le cas d'un condensateur plan, la constante diélectrique relative est définie par :

$$\epsilon_R = \frac{C.e}{\epsilon_0.S}$$

Où- C est la capacité de la structure,

- e est l'épaisseur du film,
- ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854.10^{-12}$ F/m),
- S est la surface de l'électrode supérieure.

La valeur de la constante diélectrique est donc calculée à partir de la mesure de la capacité de la structure.

Pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence) : $\epsilon = \epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega)$. On

défini le facteur de pertes diélectriques comme le rapport entre l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

où - δ est l'angle de pertes diélectriques.

Les pertes diélectriques traduisent le retard ou déphasage δ entre le champ électrique et la polarisation induite.

Les films de BNT ont tout d'abord été caractérisés à température ambiante. Les contacts électriques sont assurés par des pointes conductrices (mesures sous pointes). Un analyseur d'impédance HP4192A est utilisé pour mesurer la capacité et le facteur de perte. Avant toute mesure nous effectuons une calibration de l'analyseur : en circuit ouvert (C.O.) et en court-circuit (C.C.) sur les gammes de fréquences (5 Hz – 13 MHz) et de tensions utilisables (-30 V - +30 VDC et 0 V– 1,1 V_{ac}). La tension alternative de mesure, V_{ac}, doit être choisie de manière à ne pas modifier l'état de polarisation de l'échantillon testé. Celle-ci a été fixée constante et égale à 100mV. Des travaux réalisés au sein de l'équipe MIMM sur des films de PZT montrent en effet que cette valeur de la tension de mesure n'entraîne pas de modification de la capacité et du facteur de pertes de plus de 1% sur une gamme d'épaisseur variant de 400 à 1500 nm environ [HAC00]. La fréquence de travail a été fixée à 10 kHz. Cette fréquence est suffisamment importante pour éviter les instabilités et pollutions du signal observées aux basses fréquences, en particulier en dessous de 1 kHz.

Dans ces conditions de mesures (f=10kHz, V_{ac}=0,1V), nos films de BNT déposés sur un substrat de Si/SiO_x/TiO_x/Pt présentent une permittivité relative ε_{33} de 520 et les pertes diélectrique sont de l'ordre de 3% ; l'épaisseur des films est fixée à 750 nm. Ces mesures sont particulièrement importantes. En effet, nous obtenons des valeurs bien plus importantes que celles déjà observées par d'autres équipes. Même si la conception de couches de BNT n'a pas pour but l'utilisation de son caractère diélectrique, cette valeur est révélatrice d'une bonne qualité cristalline du film. Les pertes diélectriques sont du même ordre de grandeur que celles observées pour le PZT dans la même configuration d'électrodes. Nossikpendou SAMA a mesuré un $\tan \delta$ de 2,2% pour une couche mince de Si/SiO₂/TiO_x/Pt/PZT(610nm)/Pt [SAM10].

3.3. Evolution de la permittivité en fonction de la température

Cette caractérisation est essentielle dans l'étude d'un matériau. En effet, elle permet d'une part de connaître le caractère relaxeur ou non d'un composé ferroélectrique. De plus, elle permet de déterminer les transitions de phase et donc les propriétés du matériau aux températures étudiées. Cette connaissance est essentielle pour l'intégration du matériau dans un microsystème qui pourrait être utilisé à des températures différentes de l'ambiante.

3.3.1. Données bibliographiques

La figure 3-3 montre l'évolution de la permittivité d'une céramique de BNT en fonction de la température à différentes fréquences de mesure. Les deux anomalies (ruptures de pente) observées sur les courbes sont caractéristiques de changements de phases cristallographiques. Vers 230°C, un épaulement montre la fin de la phase ferroélectrique et on observe un maximum de la permittivité à 320°C.

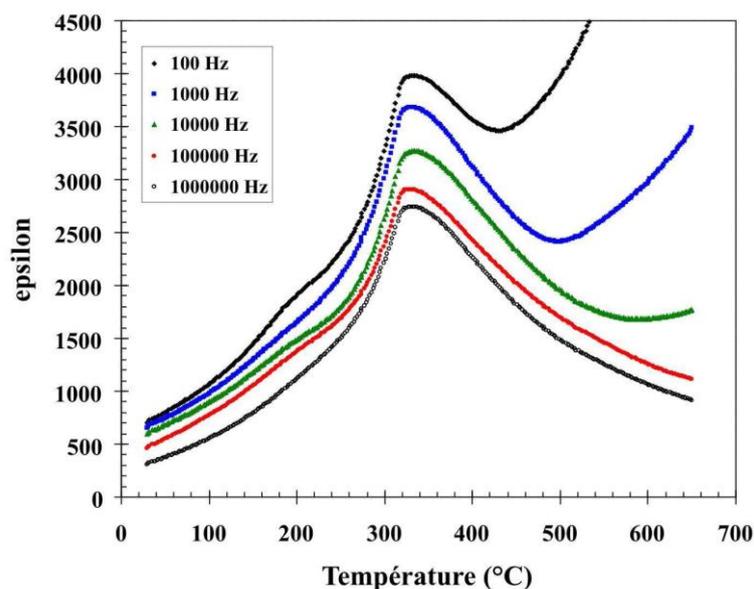


Fig 3-3 : Evolution de la permittivité du BNT en fonction de la température à différentes fréquences [GOM02]

L'anomalie observée à 230°C dépend de la fréquence de mesure. Cette observation atteste d'un caractère relaxeur du BNT. Si on compare ce caractère relaxeur avec celui du PMN, on observe deux différences majeures :

- l'anomalie diélectrique du PMN n'est pas associée à une transition de phase contrairement au BNT

- en dessous de la température de Curie, aucun ordre à longue distance n'est observé pour le PMN, alors que cet ordre est présent pour le BNT.

La mise en évidence de ce caractère relaxeur a conduit certains auteurs à conclure que le BNT possède, comme le PMN, des clusters polaires rhomboédriques au sein d'une matrice tétragonale. Cependant, ces clusters de BNT grossiraient tellement qu'ils interagiraient les uns avec les autres générant ainsi des domaines ferroélectriques [VAK85].

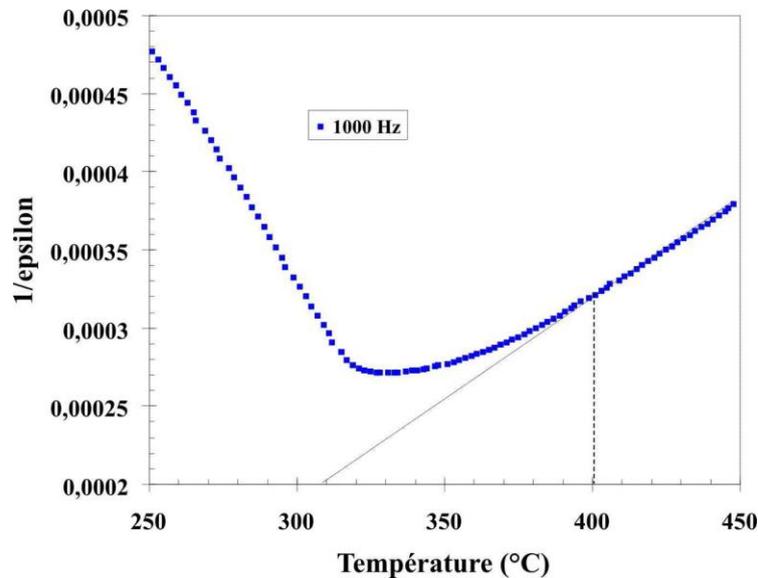
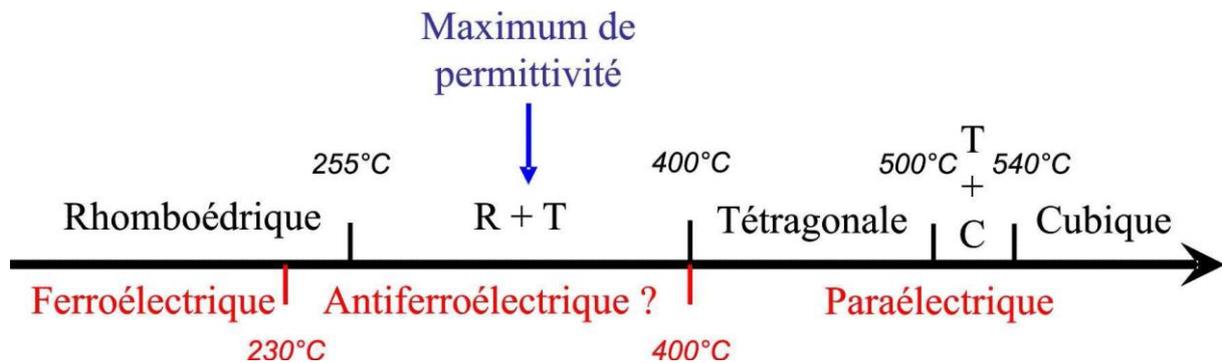


Figure 3-4: Evolution de l'inverse de la permittivité du BNT en fonction de la température. La loi de Curie-Weiss est vérifiée à partir d'environ 400°C [GOM02]

La loi de Curie-Weiss étant vérifiée à partir de 400°C (Fig. 3-4), le BNT est alors dans un état paraélectrique. Le maximum de permittivité est attribué habituellement à une transition de phase. Pour le BNT, certains auteurs ont attribué ce maximum à l'interaction entre une matrice non-polaire tétragonale avec des clusters rhomboédriques polaires [SUC02, SUC96].

La figure 3-5 résume les différentes transitions de phase et transitions d'états électriques du BNT sous forme de céramique. La transition entre l'état ferroélectrique et l'état



anti-ferroélectrique (230°C) ne coïncide pas exactement avec le début du passage dans la phase tétraogonale (255°C) ; mais ce début de transition R→T semble marquer la fin du comportement ferroélectrique du BNT. On peut cependant dire que la nature du BNT entre 230°C et 400°C n'est pas totalement comprise. En effet, dans cette gamme de température, les phases rhomboédriques (ferroélectriques) et tétraogonales (paraélectriques) cohabitent. Le mélange de ces deux phases devrait donner une réponse ferroélectrique et non antiferroélectrique.

Fig 3-5 : Schéma récapitulatif des transitions de phases et des transitions d'états électriques du BNT

3.3.2. Appareillage

L'équipe MIMM possède une platine facilement adaptable sur les bancs de mesures et peut être chauffée ou refroidie. Ce système possède une chambre close au sein de laquelle on pose l'échantillon. Dans cette chambre se trouve deux contacts électriques (pointes) permettant de réaliser des mesures. Il est possible de faire varier dans cette enceinte la température de -200°C à +600°C. Le refroidissement en dessous de l'ambiante se fait grâce à l'introduction d'azote liquide. L'ensemble est piloté grâce à un contrôleur tactile utilisable grâce à un stylet.

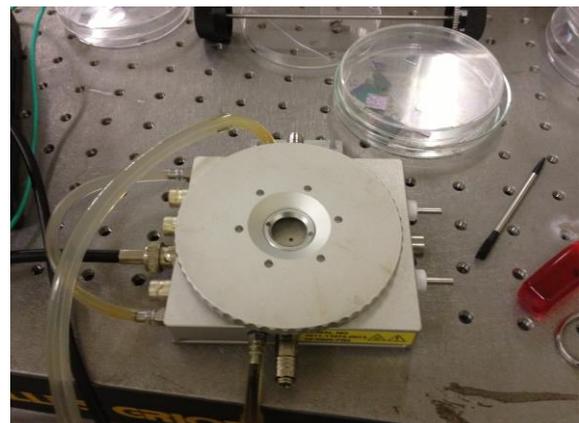


Fig 3-6 : Photos du système permettant les mesures en température ; à gauche l'ensemble du banc où l'on peut voir le microscope permettant la localisation des électrodes supérieures ; à droite, la chambre dans laquelle les échantillons sont placés ; les pointes permettant le contact électrique se trouvent également dans cette enceinte

3.3.3. Mise en évidence des changements de phase

Un matériau peut passer par différentes phases cristallographiques en fonction de la température et de la pression du milieu dans lequel il est placé. Ces changements d'états cristallographiques engendrent des modifications des propriétés électriques des matériaux. Ainsi, il est courant de voir un matériau passer de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique. Par exemple, la température de Curie du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ est de 400°C [JAF71] et pour un $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ c'est la température ambiante [SMO]. Nous avons vu précédemment que cette caractérisation du matériau sous forme de céramique avait montré un épaulement et un pic large : ce type de courbe est la signature d'un matériau ferroélectrique relaxeur. De plus, les sommets observés n'étaient pas forcément signe d'un changement de phase mais plutôt d'une interaction entre deux phases cristallographique : des clusters rhomboédriques dans une matrice tétragonale.

Dans la chambre permettant les mesures en température, nous avons placé un film de BNT de 300 nm déposé sur $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_x/\text{Pt}$. La température a été amenée dans un premier temps à -200°C . Ensuite nous avons augmenté la température par pas de 20°C et ce jusqu'à $+600^\circ\text{C}$. A chaque palier nous avons relevé la capacité et les pertes diélectriques de notre film. Les paramètres de l'impédancemètre sont les mêmes que précédemment c'est-à-dire $V_{ac}=0,1\text{V}$ et $f=10\text{kHz}$. La figure 3-7 présentent l'évolution de la capacité (en pF) et des pertes en fonction de la température.

La courbe rose, représentant l'évolution de la capacité, montre un maximum à 460°C . En nous appuyant sur les mesures réalisées sur céramique, on peut imaginer qu'elle correspond à la température de Curie, T_c et donc à la transition de phase entre la phase antiferroélectrique et la phase paraélectrique. En céramique, le maximum de permittivité est attribué à l'interaction cluster tétragonaux-matrice rhomboédrique. Nous n'observons pas ce phénomène.

Les pertes diélectriques sont représentées par la courbe bleue. La rupture de pente à 260°C correspond à la température de dépolarisation, T_d ; T_d est la température où le matériau passe de la phase ferroélectrique à la phase antiferroélectrique. En céramique, la courbe de la capacité présente à cette valeur un épaulement que nous n'observons pas sur notre courbes $C(T)$.

Nos valeurs de transitions de phase (T_d et T_c) sont supérieures à celles observées sur céramique. Cette différence peut être attribuée aux contraintes du substrat : la quantité d'énergie nécessaire aux changements de phase est plus grande à cause de ces contraintes.

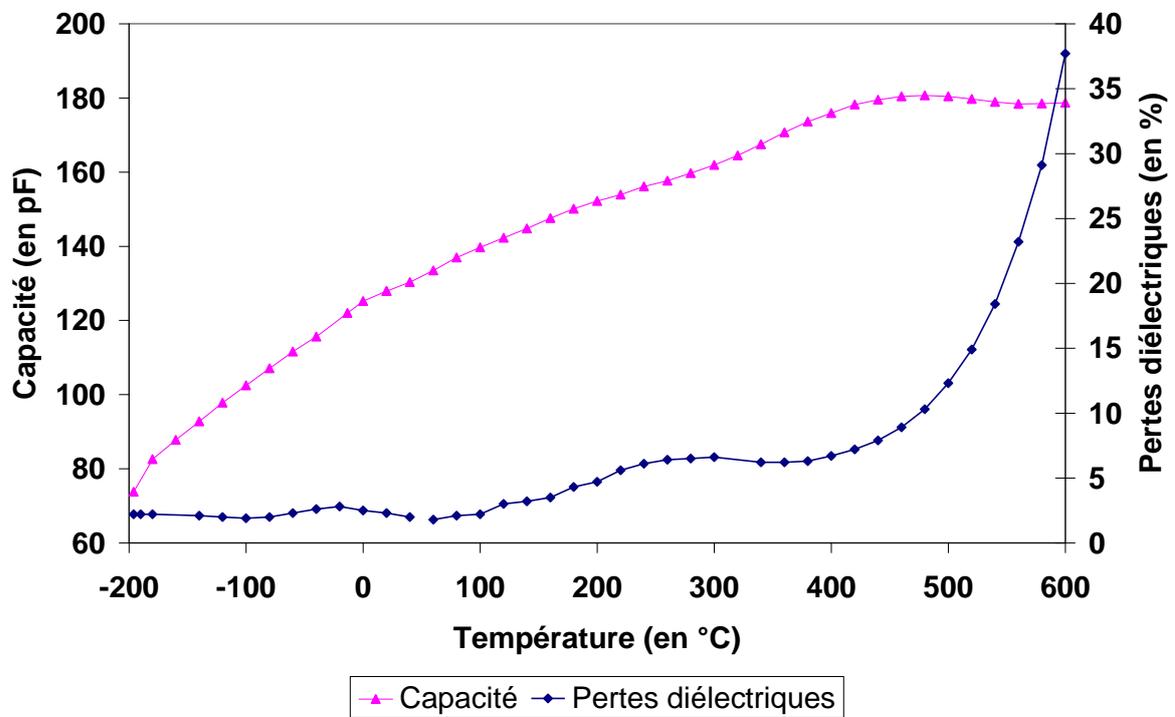


Figure 3-7 : Evolution de la capacité et des pertes diélectriques en fonction de la température pour un film de BNT de 300nm d'épaisseur déposé sur Si/SiO₂/TiO_x/Pt ($V_{ac}=0,1V$; $f=100kHz$)

3.4. Propriétés ferroélectriques

3.4.1. Bibliographie

Un matériau ferroélectrique ou ferroélectrique relaxeur se caractérise par son cycle d'hystérésis (figure 3-9), autrement dit la courbe $P(E)$. P est la polarisation du matériau considéré et E le champ électrique appliqué. Cette courbe donne accès aux valeurs caractéristiques du matériau ferroélectrique, explicitées dans le tableau 3-1.

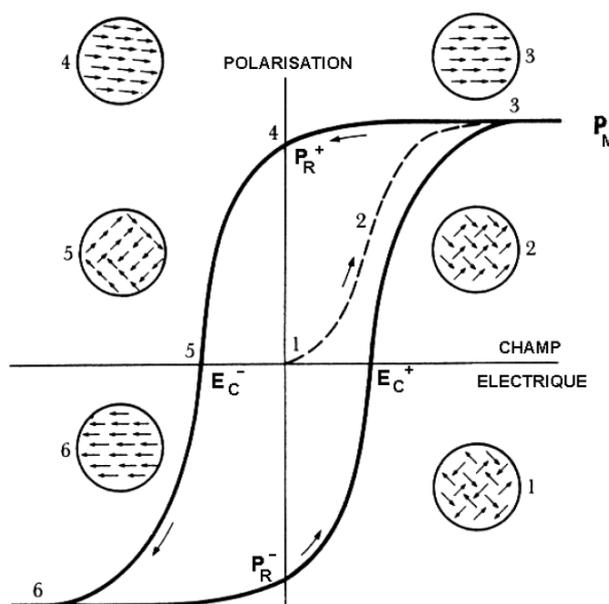


Figure 3-9 : Diagramme $P(E)$, terminologie du cycle d'hystérésis [HAC00].

P_R^+	La polarisation rémanente positive lorsque le champ appliqué s'annule
P_R^-	La polarisation rémanente négative lorsque le champ appliqué s'annule
P_M	La polarisation maximale obtenue à saturation
E_C^+	Le champ coercitif positif nécessaire pour annuler la polarisation
E_C^-	Le champ coercitif négatif nécessaire pour annuler la polarisation
E_i	Le champ interne égal à la somme de E_C^+ et E_C^-

Tableau 3-1 : Synthèse des grandeurs caractéristiques évaluées par mesures ferroélectriques.

Comme expliqué précédemment, l'augmentation de la température provoque pour le BNT des transitions de phase. Jusque 230°C , le BNT est ferroélectrique, au-dessus de cette température il est antiferroélectrique (Fig 3-10). On observe sur les cycles d'hystérésis $P(E)$

enregistrés à température élevée ($>230^{\circ}\text{C}$) une double boucle [SUC98, SAK74, SUC01] et des polarisations rémanentes nulles. Le passage d'une phase ferroélectrique à une phase antiferroélectrique provoque généralement un doublement des paramètres de maille. Ce phénomène n'a pas été observé lors d'études menées par diffraction des rayons X [SUC95] et des neutrons [JON02]. La double-boucle peut être considéré comme une réponse à un système dans lequel cohabiterait les phases rhomboédrique et tétragonale sous l'action d'un champ électrique fort [SUC98]. Ce résultat confirme l'hypothèse émise précédemment.

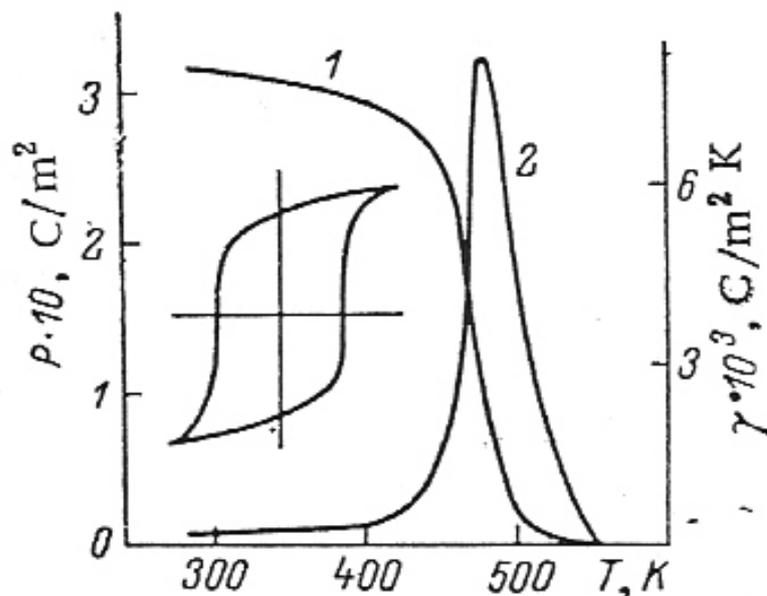


Figure 3-10 : Evolution de polarisation (1) et du coefficient pyroélectrique (2) du BNT en fonction de la température

Les valeurs de polarisation rémanentes enregistrées en couches minces sont beaucoup plus faibles. En effet, les polarisations rémanentes mesurées sur des films déposés par sol-gel sont comprises entre $8,3$ et $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; les champs coercitifs sont eux compris entre 130 et $200 \text{ kV}/\text{cm}$ [HAY08, XU08, YU06]. Les films déposés par voie sèche présentent des polarisations du même ordre de grandeur. Zhou and al. mesurent une polarisation rémanente de $11,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et des champs coercitifs de $37,9 \text{ kV}/\text{cm}$ sur un film déposé par pulvérisation cathodique tandis que Duclère and al. présentent un cycle P-E avec une polarisation rémanente de $15,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et des champs coercitifs de $126 \text{ kV}/\text{cm}$ enregistré sur un film déposé par ablation laser [ZHO04, DUC08]. Une nouvelle fois, il est difficile de faire une réelle comparaison. L'empilement des couches et l'orientation des films sont différents. Ces paramètres ont une influence sur les valeurs de polarisation.

3.4.2. Instrumentation et caractérisation

Les caractérisations ferroélectriques sont réalisées à l'aide d'un analyseur aixACCT TF 2000. L'appareil émet une tension d'excitation dépendante du temps décrite figure 3-11. La mesure débute par un pulse de pré-polarisation, suivies par trois excitations consécutives séparées par un palier de 1 s. La mesure des courants de basculement (générés par la réorientation des dipôles sous l'influence du champ électrique) est effectuée pendant les pulses 2 (en bleu sur la figure) et 4 (en rouge sur la figure), les deux autres servant simplement à renverser la polarisation. La polarisation est déterminée par intégration de courants de basculement. Les valeurs caractéristiques peuvent être étudiées de 1 Hz à 1 kHz, pour des tensions continues jusqu'à plusieurs centaines de volts.

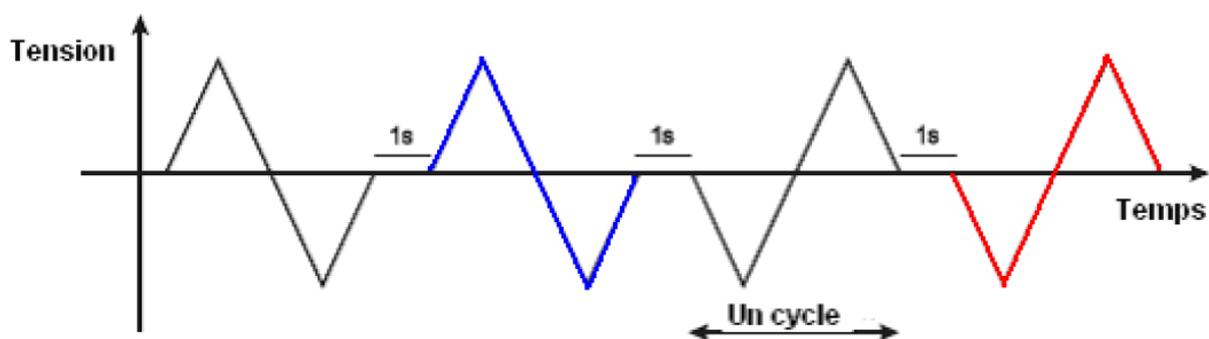


Figure 3-11 : Cycle d'excitation utilisé pour les caractérisations ferroélectriques.

Le cycle présenté en figure III-12 ci-dessous a été enregistré à 1000Hz sur un film de BNT de 750 nm. Le cycle est bien défini ; à champ maximal, on observe un début de saturation. La polarisation maximale enregistrée est de $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour un champ de 1500 kV/cm. Cette valeur peut être considérée comme importante et le BNT définit comme un bon matériau ferroélectrique. Les valeurs rémanentes sont plus faibles, de l'ordre de $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Cette valeur est bien inférieure aux mesures réalisées sur des PZT mais si on la compare à d'autres matériaux sans Plomb, elle se situe dans la moyenne. Nous avons mesuré des champs coercitifs de 125 kV/cm ce qui est classique pour les matériaux sous forme de couches minces.

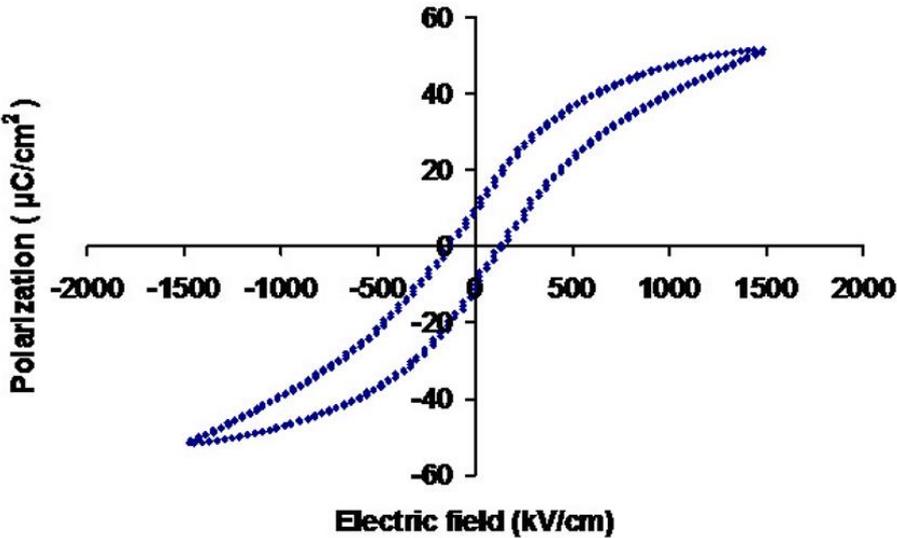


Figure 3-12 : Evolution de la polarisation en fonction d'un champ électrique pour une couche de BNT de 750nm déposée sur Si/SiO₂/TiO_x/Pt (f=1000 Hz).

3.5. Propriétés piézoélectriques

3.5.1. Bibliographie

La bibliographie traitant la piézoélectricité du BNT est assez pauvre. En céramique, plusieurs études ont été menées par différentes équipes. Jaffe et al. ont mesuré un d_{33} compris entre 90 et 100 pC/N [JAF71, NAG04, SAK74, SMO61]. Le dopage du BNT par formation de solutions solides avec du BaTiO_3 , du $(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ ou les deux permet d'augmenter ces valeurs. La création de solutions solides de BNT-BT par exemple a permis d'atteindre des valeurs de plus de 170 pC/N. La solution solide de BNT, sa synthèse et ses caractérisations seront abordées dans le quatrième chapitre.

L'étude des publications traitant le BNT en couches minces montre une énorme carence : aucune équipe n'a été en mesure de quantifier macroscopiquement l'activité piézoélectrique d'un film de BNT. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la caractérisation piézoélectrique de nos films et plus particulièrement à la détermination du coefficient d_{33} .

3.5.2. Instrumentation et caractérisation

Les caractérisations piézoélectriques des couches minces sont compliquées et délicates à réaliser. La difficulté majeure provient de l'empilement de différentes couches (substrat/électrodes/film piézoélectrique). En effet, la présence du substrat engendre des modifications du matériau notamment des contraintes sur ce matériau. Dès lors, le matériau déposé en couche mince se comporte différemment du matériau sous forme de céramique et les coefficients piézoélectriques mesurés en céramique et en couche minces sont différents. Dans le cas des couches minces, on parle d'un coefficient effectif ; on utilise l'indice « eff ». Il traduit l'effet du « blocage » du film sur son substrat. Le coefficient d_{33} correspond à la déformation du matériau piézoélectrique dans la direction longitudinale par rapport au champ électrique; la déformation existe sous l'effet de ce champ. Nos structures étant des capacités MIM, le coefficient d_{33} correspond à l'aptitude qu'a le matériau à se déformer perpendiculairement au substrat. Le coefficient d_{33} effectif est directement relié au déplacement dans le cas d'excitation par un signal alternatif de faible intensité par la relation [GER04]:

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

où - Δl est l'amplitude de la vibration

- V_{ac} l'amplitude du petit signal alternatif

Les caractérisations piézoélectriques de couches minces se font au sein de l'équipe par la détermination du coefficient d_{33eff} par interférométrie laser de type Mach-Zender [HER06]. La mise en place de cette caractérisation a été mise en place par Romain Herdier au cours de sa thèse [HER08]; notre banc de mesure est schématisé en figure 3-13. L'équipe MIMM a choisi un outil fonctionnant en simple faisceau alors que la plupart des équipes au travers le monde utilise un interféromètre double faisceau. L'utilisation d'un double faisceau permet d'extraire la contribution du substrat avec un faisceau focalisé sur la surface du film piézoélectrique et un second sur le substrat en face arrière de l'échantillon. Avec notre système simple faisceau, afin de supprimer la contribution du substrat de la déformation totale, l'échantillon est collé sur une lame en verre; de plus Romain Herdier a montré que l'utilisation d'électrodes supérieures d'un diamètre inférieure à 200 μ m permet de négliger la contribution du substrat [HER08]. L'échantillon est alors « clampé » sur ce substrat et seul la couche mince est libre de se déformer dans la direction 3. L'interféromètre utilisé est un Polytec OFV 512 combiné à un microscope optique de la marque Nikon. Cet outil permet d'acheminer le faisceau laser jusqu'à l'échantillon et de le positionner à l'endroit désiré (sur une électrode supérieure).

La figure 3-13 présente l'organisation du banc de mesure du coefficient d_{33} de l'équipe MIMM. L'interféromètre laser est adapté sur un microscope Olympus BX51 : les électrodes étant de petites tailles, il est nécessaire de grossir l'image afin de positionner correctement une pointe sur l'électrode supérieure (150 μ m de diamètre).

L'ensemble est équipé d'une caméra : elle permet la projection de l'image de l'échantillon sur un écran. Quelques précisions sont nécessaires afin d'obtenir une mesure correcte du coefficient piézoélectrique : l'échantillon est collé au préalable sur une lame de verre. Le but étant de limiter les effets liés à la fréquence de résonance du système ainsi que l'effet de torsion du substrat. Le coefficient d_{33eff} est directement lié au signal exciteur par la relation ci-dessous

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

Où Δl est l'amplitude de la vibration et V_{ac} l'amplitude du signal excitateur. Dans notre cas, $V_{ac}=1V$ avec $f=10kHz$.

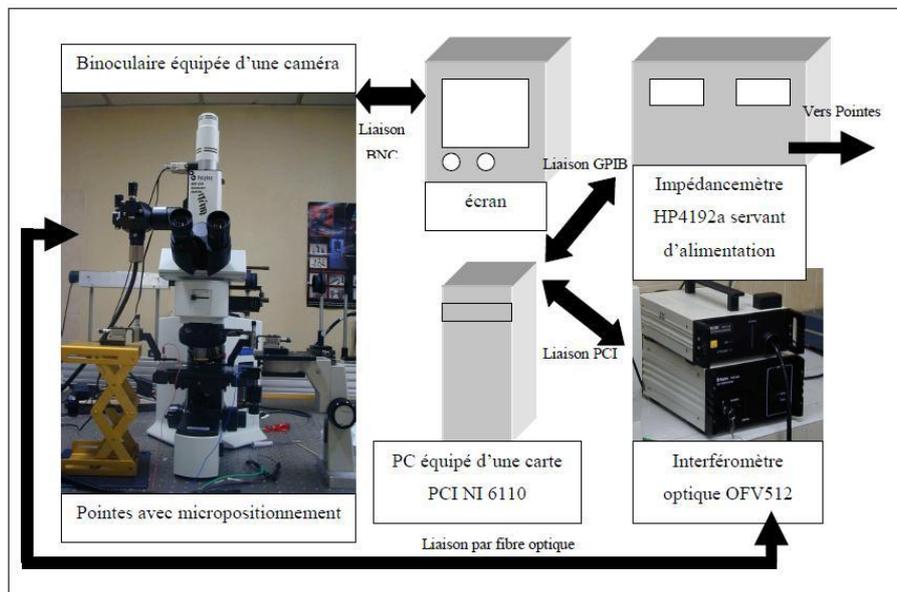


Fig 3-13 : Schéma d'ensemble du banc de caractérisation piézoélectrique

Pour réaliser le cycle présenté ci-dessous en figure 3-14, nous avons utilisé un film de 750nm d'épaisseur déposé sur une électrode de Platine. L'électrode supérieure possède un diamètre de 150 μm : il faut poser sur cette électrode une pointe mais aussi le spot du laser tout en évitant la superposition des deux. Une tension V_{ac} de 1V et de 10 kHz de fréquence a été utilisée pour exciter le matériau. Une seconde tension est appliquée afin de créer un champ électrique permettant la déformation du matériau.

Tout comme le cycle ferroélectrique, le cycle piézoélectrique est bien défini. Nous obtenons ici une saturation en appliquant un champ électrique plus faible que pour les mesures ferroélectriques. Le déplacement maximal, d_{33max} est obtenu à 400 kV/cm et vaut 80 pm/V. Cette valeur est extrêmement importante. En effet, c'est la première fois qu'une équipe quantifie la piézoélectricité à l'échelle macroscopique d'une couche mince de BNT. De plus cette valeur est élevée : elle est supérieure à celles observées sur les autres matériaux sans Plomb en couche mince et comparable à celle des PZT non dopés. La valeur rémanente est assez faible. En effet, nous l'avons mesuré à 20 pm/V; le PZT présente des valeurs bien plus élevées (supérieures à 60 μm pour un PZT de 650 nm déposé également sur Platine [HER08]).

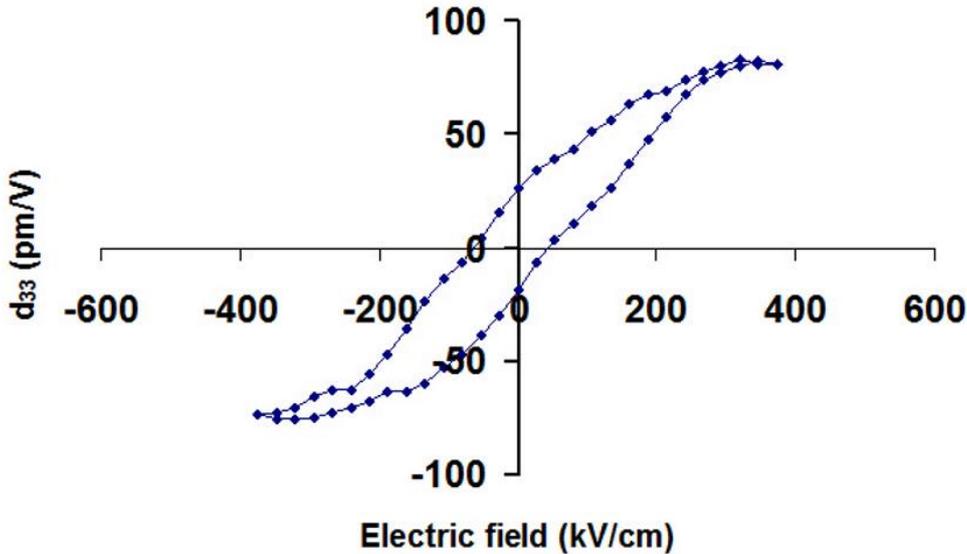


Fig 3-14 : Cycle piézoélectrique présentant l'évolution du coefficient d_{33} en fonction d'un champ électrique appliqué

3.6. Caractérisation à l'échelle locale

Les mesures électriques à l'échelle locale sont possible grâce à la microscopie à force atomique (AFM) et aux différents appareillages à laquelle on peut l'associer. Dans nos travaux, nous avons utilisé la microscopie à force piézoélectrique (PFM). Cette microscopie permet de générer une image piézoélectrique en balayant la surface de l'échantillon à l'aide de la pointe. Elle est basée sur la détection de la déformation de la surface d'un échantillon induite par une tension alternative excitatrice. Pour ce mode, la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon. Sur celle-ci est appliquée une tension alternative $V_{ac} \cdot \cos(2\pi ft)$ tel que le champ électrique résultant soit inférieur au champ coercitif du matériau [TOK05]. Cette tension de fréquence f fait vibrer l'échantillon à cette même fréquence. Celle-ci doit être inférieure à la fréquence de résonance de la pointe afin d'éviter la mise en résonance du système pointe-échantillon-tube piézoélectrique. La réponse piézoélectrique est quant à elle obtenue en enregistrant la déflexion du faisceau laser provoquée par le levier sur la photodiode [MAT02]. Cette déflexion est amplifiée et séparée du signal topographique par une amplification à détection synchrone.

Le signal issu de la détection synchrone est de la forme $A \cdot \cos(\Phi)$ où A est l'amplitude de la première harmonique du signal détecté et Φ la différence de phase entre la tension alternative excitatrice et cette première harmonique. Cette différence de phase donne des informations sur l'orientation des domaines piézoélectriques. Dans le cas où les domaines ont une polarisation spontanée perpendiculaire au plan de l'échantillon, les régions qui apparaissent en blanc sont en phase avec le signal excitateur et représentent des domaines négatifs (c-); leur polarisation est dirigée vers l'électrode inférieure; au contraire, les domaines apparaissant en noir vibrent en opposition de phase et représentent les domaines positifs (c+); leur polarisation est dirigée vers la pointe (Fig. 3-15).

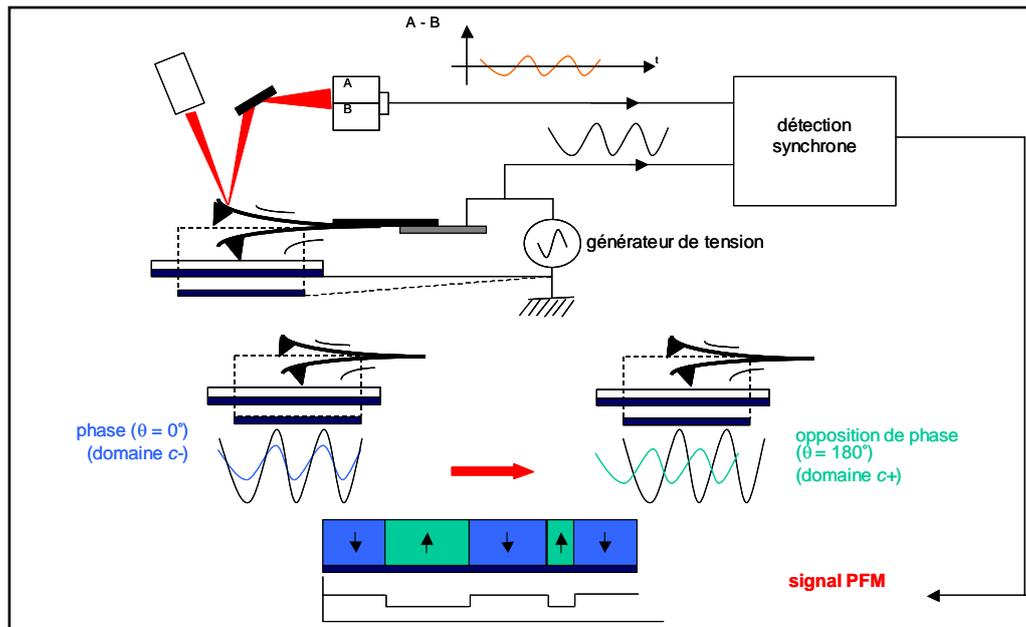


Fig. 3-15 : Principe d'acquisition d'images en microscopie à force piézoélectrique

En plus du contraste noir et blanc, des zones peuvent apparaître en gris. Elles peuvent avoir plusieurs origines [AUC96]:

- _ L'existence de zones amorphes non-ferroélectriques qui ne présentent pas de propriétés piézoélectriques;
- _ La présence de domaines piézoélectriques qui ne sont pas orientés selon la normale au plan de l'échantillon;
- _ Un domaine c^+ et un domaine c^- sondé simultanément d'où une réponse piézoélectrique mesurée moyenne.

Les matériaux ferroélectriques sont habituellement caractérisés par leur cycle d'hystérésis macroscopique. La microscopie à champ proche nous permet d'enregistrer des cycles piézoélectriques locaux (Fig. 3-16). Ce type de cycle nous donne une information sur la variation de la réponse piézoélectrique en fonction de la tension appliquée par la pointe. C'est une tension continue en forme d'escalier qui est caractérisée par la gamme de tension appliquée ($\pm U$), la durée de la période (T), la valeur de la hauteur de la marche (δV) et la durée du palier (W) (Fig. 3-17).

On applique simultanément à cette tension, une tension alternative d'amplitude 1,5 V et de fréquence 2 kHz nécessaire à l'obtention de la réponse piézoélectrique. Les mesures sont prises alors que les tensions sont appliquées : c'est la méthode de mesure sous champ. Ce

mode d'acquisition présente comme caractéristique principale d'être proche du mode d'acquisition des cycles d'hystérésis macroscopiques [GAU03, HON97].

La pointe utilisée pour les mesures de cycles d'hystérésis locaux est en silicium recouverte d'un dépôt en Platine/Iridium; son apex est d'environ 30 nm. La constante de raideur du levier est de 40 N/m et la fréquence de résonance est de 300 kHz.

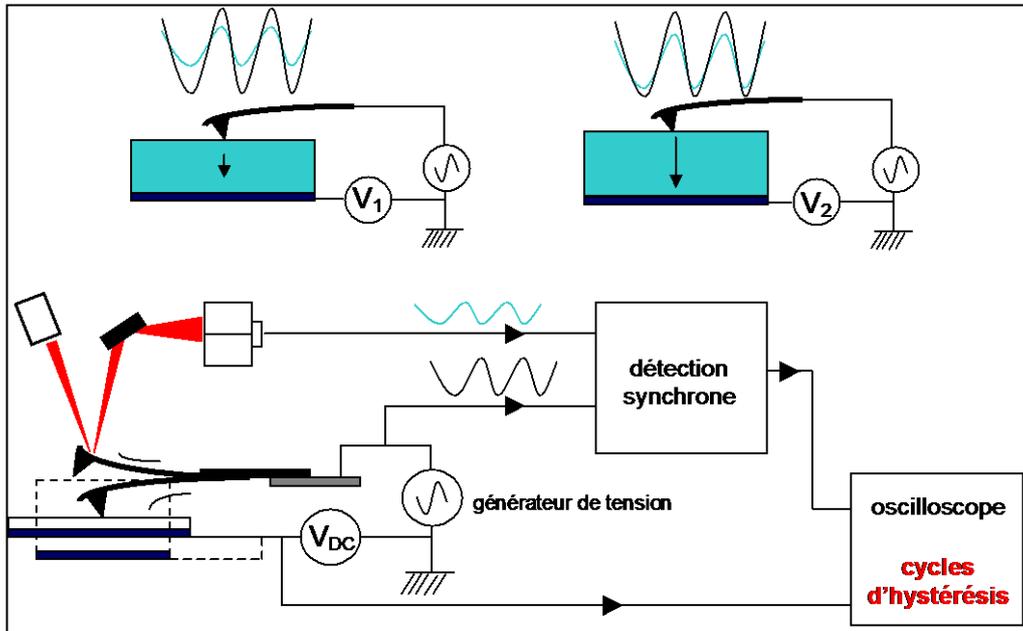


Fig 3-16 : Schéma de principe d'obtention des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux sous champ

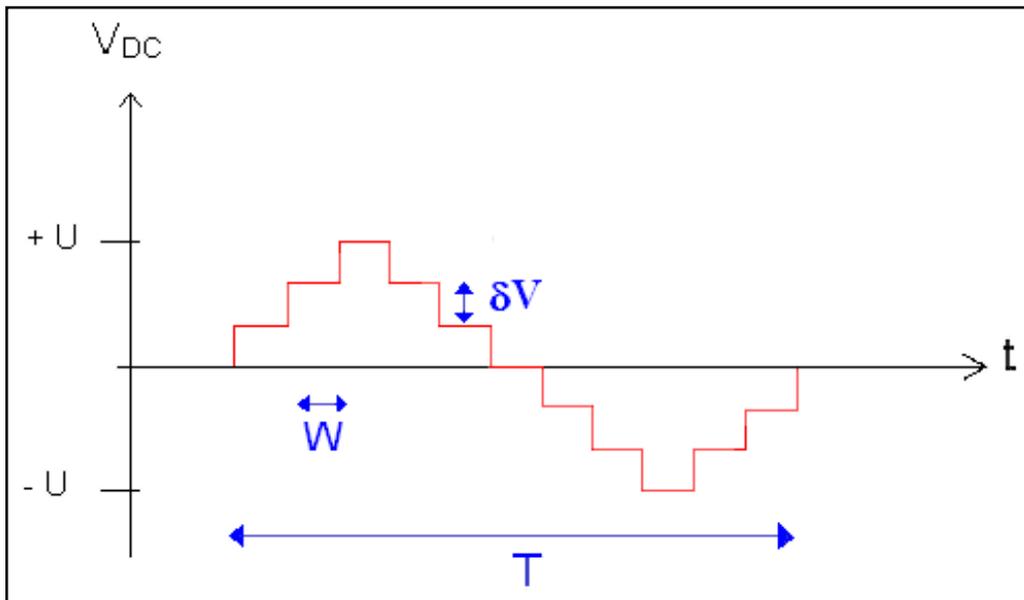


Fig. 3-17 : Diagramme des tensions appliquées pour la méthode sous champ [BLA06]

Les manipulations de microscopie à champ proche ont été réalisées à partir d'un microscope Multimode de chez Veeco; la partie électronique est gérée par un contrôleur Nanoscope III. Ce microscope permet d'acquérir des images de la morphologie de surface des films (images AFM), des images traduisant les propriétés piézoélectriques à la surface des films (images PFM) et d'enregistrer des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux.

La tension excitatrice a une fréquence de 2 kHz et une amplitude de 1,5V. Les cycles obtenus sont présentés en figure 3-18.

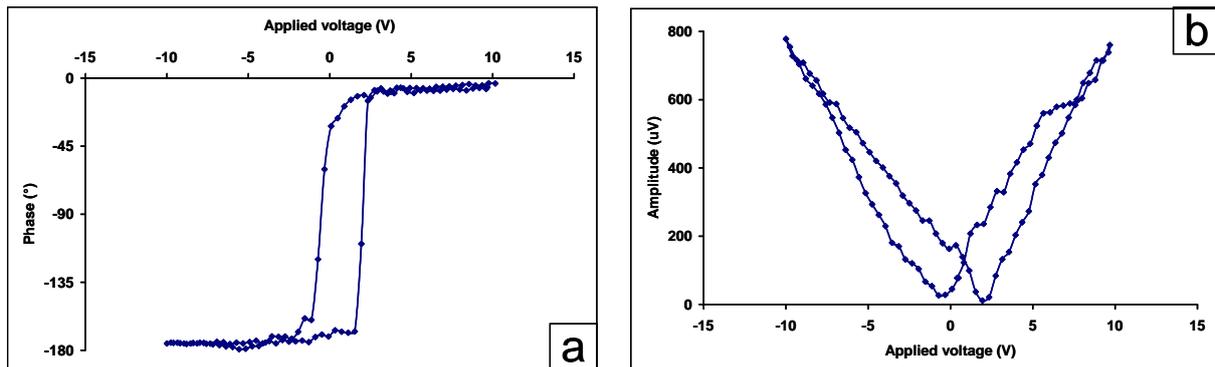


Figure 3-18 : Cycle piézoélectrique locaux enregistrés sur un film mince de BNT de 750nm d'épaisseur déposé sur Si/SiO₂/TiO_x/Pt ; a : évolution de la phase en fonction du champ électrique appliqué ; b : évolution de l'amplitude de la déformation en fonction du champ électrique appliqué

L'évolution de la phase nous apprend qu'à l'échelle locale, notre matériau est polarisable sous l'application d'un champ électrique et que cette polarisation est réversible sous l'action d'un champ électrique de direction opposé.

L'évolution de l'amplitude nous montre qu'en augmentant le champ, on augmente l'amplitude de la déformation et ce, sans jamais atteindre de saturation. Il aurait été intéressant d'appliquer une tension supérieure à 10V mais nous avons atteint les limites de l'instrument.

3.7. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés électriques de films de BNT déposés sur Si/SiO₂/TiO_x/Pt ont été complètement qualifiées aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle nanométrique.

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser les propriétés diélectriques de notre matériau. Nous avons pu mesurer une permittivité ϵ_{33} de 520 et des pertes diélectriques de 3%.

Par la suite, nous avons étudié l'évolution de la permittivité en fonction de la température. Cette évolution nous a permis de déterminer les transitions de la phase ferroélectrique à la phase antiferroélectrique ainsi que de la phase antiferroélectrique à paraélectrique. En effet, on observe une évolution de la permittivité différente quand la fréquence de mesure varie.

Les caractérisations ferroélectriques, réalisées en traçant un cycle d'hystérésis P(E), nous ont permis de mesurer une polarisation maximale élevée ($P_{\max}=50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). La valeur de la polarisation rémanente est de: $P_{\text{rem}} = 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

La caractérisation piézoélectrique est la partie la plus importante de ce chapitre. Pour la première fois, il a été possible de quantifier la déformation d'un film de BNT. Le coefficient $d_{33\text{eff,max}}$ est particulièrement élevé (80 pm/V) et comparable à celui du PZT. A contrario, la valeur rémanente est assez faible ($d_{33\text{eff,rem}} = 20\text{pm}/\text{V}$).

La conservation du caractère ferroélectrique à l'échelle locale a pu être déterminée par Microscopie à Force Piézoélectrique. L'enregistrement de cycles locaux montre la polarisabilité du film localement, la possibilité d'inverser cette polarisation et une déformation du film.

Ce chapitre montre que l'intégration du BNT dans certains composants en remplacement des matériaux à base de Plomb n'est pas utopique. Les valeurs sous champ ($d_{33\text{eff,max}}$ et P_{\max}) sont élevées. Le point faible reste les valeurs rémanentes qui sont assez faibles. L'utilisation de dopant et de solutions solides pourraient augmenter ces valeurs rémanentes. Le chapitre suivant traitera de la solution solide de $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$.

BIBLIOGRAPHIE

[AUC96] O. Auciello, A. Gruverman, H. Tikumoto, S.A. Pakrash, S. Aggarwal, R. Ramesh, *MRS Bull.* (January 1996) 33

[BLA06] C. Blach-Legend, «*Caractérisation de couches minces de Titano-Zirconate de Plomb (PZT) par des modes électriques de la microscopie à champ proche*», 2006, Thèse, université d'Artois

[HAC00] T. Haccart, «*Elaboration et caractérisations de films minces piézo-électriques de PZT et de PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique – intégration dans les microsystèmes* », Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 201 p., 2000.

[BOU06] R. Bouregba, G. Le Rhun, G. Poullain, and G. Leclerc, Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ thin-film capacitors, *J. Appl. Phys.* 99, 034102 (2006)

[DUC08] J.-R. Duclere, and al., «*Lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films grown by Pulsed Laser Deposition on epitaxial platinum bottom electrodes*», *Thin Solid Films*, 517 (2008) 592

[DET08] M. Detalle, «*Elaborations et caractérisations de films ferroélectriques relaxeurs de PMN-PT : intégration sur silicium et applications MEMS* », thèse micro-onde et micro-technologie, Université des Sciences et technologie de Lille, 267p, 2008.

[EME84] Emel'yanov, S.M., et al., «*Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals*», *Soviet Physical Solid State*, (1984), **26**(6): p. 1151-1152

[GAU03] B. Gautier, J-R. Duclere, M. Guilloux-Viry, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 108

[GER04] P. Gerber, A. Roelofs, C. Kügeler, U. Böttger, et R. Waser, «*Effects of the topelectrode size on the piezoelectric properties (d_{33} and S) of lead zirconate titanate thin films* », *J. Appl. Phys.* vol.96(5), pp.2800-04, 2004

[GOM02] Gomah-Pettry, J.-R., « *Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de plomb : $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - MTiO_3$ ($M = Ba, Sr, Ca$)* », Matériaux Céramiques et Traitements de Surface. Limoges : Université de Limoges, 2002, 130 p. Thèse n°65-2002.

[HAY08] Hayachi T., and al., « *Chemical Solution Processing and Properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ Thin Films* », IEEE, (2008)

[HER06] R. Herdier, D. Jenkins, E. Dogheche et D. Remiens, « *Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient d_{33} on thin film* », Review of Scientific Instruments, vol 77, p. 093905, 2006

[HER08] R. Herdier, « *Etude de films minces de matériaux à forte potentialité de déformation destinés la réalisation d'actionneurs pour le contrôle santé de structures* », thèse micro-onde et micro-technologie, Université des Sciences et technologie de Lille, 186p, 2008.

[HON97] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J.U. Jeon, Y.E. Pak, E.L. Colla, N. Setter, E. Kim, K. No, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2349

[JAF71] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, 1971.

[JON02] Jones, G.O. and P.A. Thomas, « *Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* », Acta Crystallographica, (2002), **B58**: p. 168-178

[LAR94] P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven, *J. Appl. Phys.* 76, 2405 (1994)

[LI04] Li Y., and al., « *Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-NaNbO_3$ ceramics* », Materials Science & Engineering B, 112 (2004) 5

[LI05] Li, Y., et al., « *Piezoelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$ piezoelectric ceramics* ». Materials Letters, (2005), **59**: p. 1361-1364.

- [18] H. T. Martinera, J.C. Burfoot, « *Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5* », *Ferroelectrics*, vol 7, p. 151, 1974.
- [MAT02] K. Matsuura, Y. Cho, *Appl. Surf. Sci.* 188 (2002) 421
- [NAG04] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, and T. Takenaka, “Developments in Dielectric Materials and Electronic Devices”; pp. 213–21 in *Ceramic Transactions*, Vol. 167, Edited by K. M. Nair. American Ceramic Society, Indianapolis, IN, 2004.
- [REM08] Remondière F., and al., “Study of the crystallization pathway of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films obtained by chemical solution deposition”, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, (2008)
- [ROL89] K. Roleder, J. Suchanicz, and A. Kania, “Time-Dependence of Electric Permittivity in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single-Crystals,” *Ferroelectrics*, 89, 1–5 (1989).
- [SAK74] Sakata, K. and Y. Masuda, «*Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solution ceramics*», *Ferroelectrics*, (1974), **7**: p. 347-349
- [SAM10] N. Sama, « *Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$* », thèse micro-onde et micro-technologie, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 257p, 2010
- [SCA07] Scarisoreanu N., and al., «*Structural and electrical characterization of lead-free ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 thin films obtained by PLD and RF-PLD*», *Applied Surface Science*, 254 (2007) 1292
- [SMO] G.Smolenskii, V.A.Isupov, «*Soviet Journal of Technical Physics*, Vol 24 p 1375»
- [SMO58] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskava, *Sov. Phys. Tech. Phys.* vol 3, p 1380, 1958
- [SMO61] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, “New Ferroelectrics of Complex Composition. IV,” *Sov. Phys.—Solid State*, 2 [11] 2651–4 (1961).

- [SUC01] Suchanicz, J., et al., «*Axial pressure influence on dielectric and ferroelectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramic*», Physica Status Solidi b, (2001), 225(2): p. 459-466
- [SUC02] Suchanicz, J., «*Elastic constants of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ single crystal*» Journal of Materials Science, (2002), 37: p. 489-491.
- [SUC88] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania, and J. Handerek, “*Electrostrictive Strain and Pyroeffect in the Region of Phase Coexistence in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$,*” Ferroelectrics, 77, 107–10 (1988).
- [SUC95] Suchanicz, J. and J. Kwapulinski, «*X-ray diffraction study of the phase transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$* », Ferroelectrics, (1995), **165**: p. 249-253
- [SUC95B] J. Suchanicz, “*Investigations of the Phase Transitions in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$,*” Ferroelectrics, 172 [1] 455–8 (1995).
- [SUC96] Suchanicz, J., et al., «*Dielectric and structural relaxation phenomena in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ singlecrystal*». Phase Transitions, (1996), 57: p. 173-182
- [SUC98] Suchanicz, J., «*Behaviour of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics in the A.C. electric field*», Ferroelectrics,(1998), 209: p. 561-568
- [TAG06] A. K. Tagantsev and G. Gerra, Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films, J. Appl. Phys. 100, 051607 (2006).
- [TOK05] T. Tokuda, T. Nakano, D. Fujiu, J. Ohta, M. Nunoshita, *Mat. Lett.* 59 (2005) 1234
- [VAK85] Vakhrushev, S.B., et al., «*Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate*», Ferroelectrics, (1985), 63: p. 153-160
- [XU05] Xu, Q., et al., «*Synthesis and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics*», Materials Chemistry and Physics, (2005), **90**: p. 111-115
- [XU08] Xu J., and al., «*Ferroelectric and non-linear dielectric characteristics of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ thin films deposited via a metallorganic decomposition process*», Journal of Applied Physics, 104 (2008) 116101

[YOO04] Yoo J., and al., «*Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ ceramics substituted with Sr*», Materials Letters, 58 (2004) 3831

[YU06] YU T., and al., «*Preparation and properties of sol-gel-derived $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ lead-free ferroelectric thin film*», Thin Solid Films, 515 (2007) 3563

[YU07] T. Yu, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, “Preparation and properties of sol-gel derived $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ lead-free ferroelectric thin film”, Thin Solid Films, [515] 3563-3566 (2007).

[ZHO04] Zhou Z. H., and al., «*Ferroelectric and electrical behaviour of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ thin films*», Applied Physics Letters, 85 (2004) 804

[ZHO08] , «*Dielectric and piezoelectric properties of bismuth-containing complex perovskite solid solution of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3-Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$* », Journal of Materials Science, 43 (2008) 1016

CHAPITRE 4 :CROISSANCES ET
CARACTERISATIONS DE
COUCHES MINCES DE BNT-BT

4.1. Bibliographie

Le BNT-BT est une solution solide de BNT et de BT et peut être décrite plus précisément par : $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$. Dans la suite de ce manuscrit, le composé sera appelé BNBT100x. Ce composé cristallise dans une structure pérovskite dans laquelle le site A est occupé par les atomes de Bismuth, de Sodium et de Baryum, le site B par des atomes de Titane et le centre des faces par des atomes d'oxygènes. Cette solution solide a été découverte par Takenaka, son diagramme de phase est présenté en figure 4-1 [TAK91]. La frontière de la phase morphotropique (FPM) qui sépare les phases rhomboédrique et tétragonale est située, à température ambiante, à 6% de BaTiO_3 dans le composé. Au-dessus de cette valeur, le composé cristallise dans une structure quadratique (groupe ponctuel : $P4mm$), en dessous, dans une structure rhomboédrique (groupe ponctuel : $R3m$) ; le matériau dans la FPM peut être considéré comme un composé biphasique quadratique/rhomboédrique.

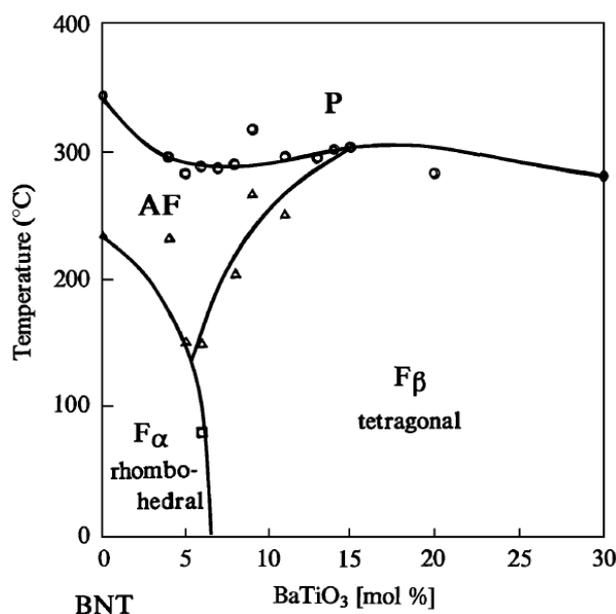


Fig. 4-1 : Diagramme de phase du BNT-BT en fonction du taux de BaTiO_3 et de la température. F_α , phase rhomboédrique ferroélectrique; F_β , phase tétragonale ferroélectrique; AF, phase antiferroélectrique; P, phase paraélectrique [TAK91]

Les propriétés électriques du BNT-BT dans la FPM sont exaltées, tout comme le PZT. L'évolution du coefficient ϵ_{33} en fonction du taux de BaTiO_3 , mesurée à température ambiante par l'équipe de Takenaka, montre une forte augmentation de la permittivité autour de la FPM (Fig 4-2).

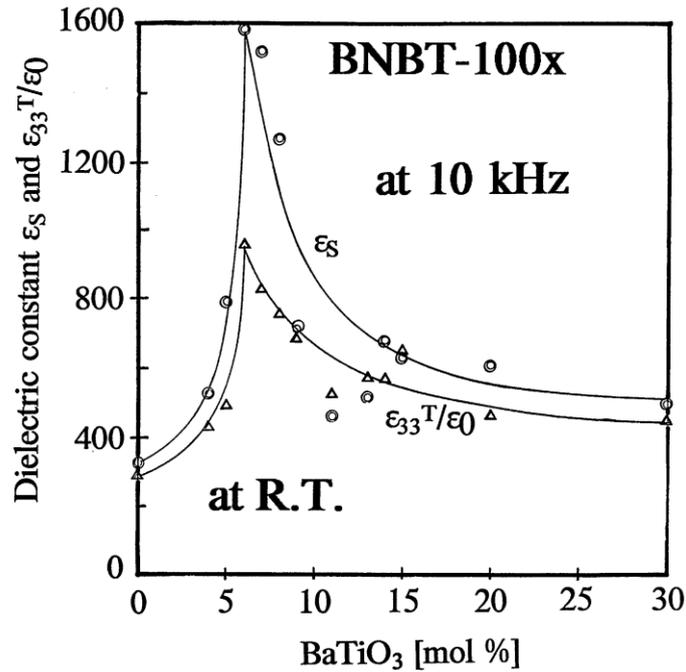


Fig. 4-2 : Evolution des coefficients diélectrique ϵ_s et ϵ_{33} du BNBT100x en fonction du taux de BaTiO₃ dans la solution solide

Ce résultat est confirmé par Xu et al. . Leurs différentes études ont porté sur l'évolution de la déformation (coefficient d_{33}), du facteur de couplage électromécanique (k_p), de la polarisation rémanente (P_r) et des champs coercitifs (E_c) en fonction du taux BT. Leurs résultats sont présentés en figure 4-3. On voit très clairement un maximum des valeurs de polarisation, de déplacement et de couplage électromécanique sur les courbes présentées sur cette figure. Ce maximum est localisé pour $x=6\%$. Les champs coercitifs atteignent eux un minimum pour 8%. Une fois encore, les propriétés électriques dans la zone morphotropique sont les meilleures.

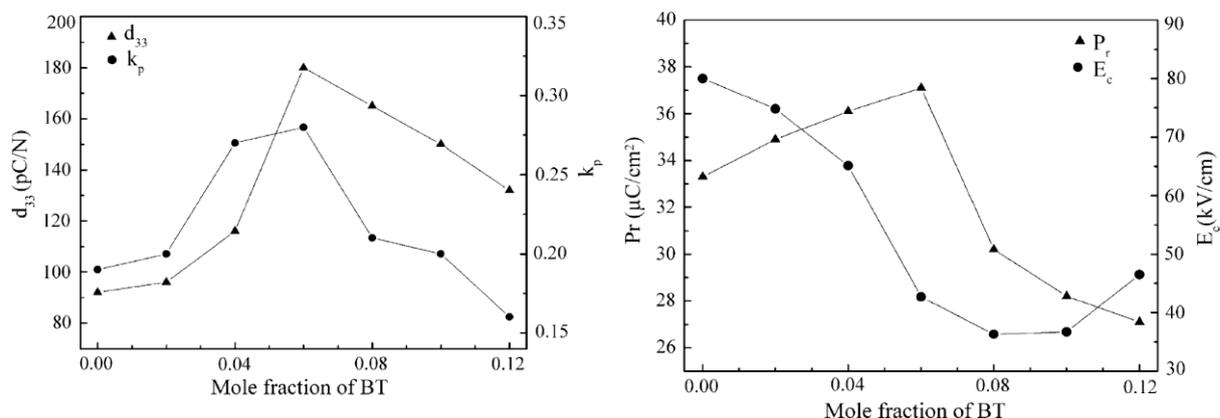


Fig. 4-3 : Evolution du d_{33} , de k_p , de P_r et E_c de la solution solide de BNT-BT en fonction du taux de Baryum [XU05/2]

Afin d'obtenir les meilleures propriétés électriques, il est donc préférable de synthétiser le BNBT dans sa phase morphotropique. Ce phénomène est comparable à celui observé pour le PZT.

Le tableau 4-1 ci-dessous présente quelques grandeurs mesurées sur des céramiques de BNBT. Il ne se veut pas exhaustif ; il a simplement pour objectif de présenter quelques valeurs caractérisant les propriétés électriques du BNBT en tant que céramique.

	ϵ_{33}	P_r (en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	d_{33} (en pm/V)	référence
BNBT6	580	20	125	TAK91
BNBT5	820			TAK05
BNBT6	625		129	WAN05
BNBT6	1300		176	XU08
BNBT6		37,1	180	XU05/2
BNBT6		38,8	155	CHE08
BNBT6	1099			CHE08
BNBT6	831		162	WAN05

Dopé avec CeO_2 et La_2O_3

Tableau 4-1 : Quelques coefficients électriques mesurés sur des céramiques de BNBT100x

Ces mesures nous montrent qu'il est possible d'obtenir des propriétés très intéressantes pour le BNT-BT. Atteindre des valeurs de déplacements de 180pC/N et de polarisation de 38,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ permet d'imaginer l'intégration de ce matériau dans des dispositifs de micro et nanotechnologie. En effet, ces valeurs sont proches de celles du PZT et la substitution du PZT par ce type de solution solide (BNT-NT / BNT-BKT / BNT-BKT-BT). La variation des valeurs peut s'expliquer de plusieurs manières. La voie de synthèse utilisée en céramique a une forte influence sur les propriétés du matériau. De plus, les paramètres de mesures (fréquence du signal par exemple) ne sont pas toujours les mêmes. Enfin, la qualité de la synthèse a également un rôle important sur les propriétés.

Les publications concernant le BNT-BT en couches minces sont peu nombreuses. Par voies chimiques, Guo et al. montrent une permittivité relative de 740 pour un film de 250nm d'épaisseur de BNBT6 orienté selon la direction [100] et déposé sur Si/Al₂O₃/LaNiO₃ [GUO08]. Un film de BNBT3 de 450nm d'épaisseur déposé par pulvérisation cathodique sur une électrode de Platine montre une polarisation rémanente de 13,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et [LIN11]. Ces valeurs sont supérieures à nos valeurs obtenues sur BNT pur ainsi que celles trouvées dans la littérature (Chap .3-1). Ils semblent donc que l'introduction de BaTiO₃ dans une matrice de BNT permettrait une amélioration des propriétés électriques

4.2. Croissance des couches

La croissance des couches de BNT-BT a également été réalisée par pulvérisation à partir d'une cible contenant l'ensemble des éléments nécessaires (Bi, Na, Ti, Ba, O) ; les cibles sont réalisées à partir du pressage de poudre de Bi_2O_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, TiO_2 et BaTiO_3 . Envisagée au début, l'idée de la co-pulvérisation a été abandonnée. Initialement nous voulions utiliser une cible de BNT et une cible de BT. L'avantage de la co-pulvérisation est une modification facile de la stœchiométrie du plasma et donc du film en faisant varier les puissances appliquées sur les différentes cibles. Cependant, la phase morphotropique du BNT-BT étant autour de 6% de BaTiO_3 , il était impossible d'utiliser cette technique. Pulvériser simultanément avec une cible de BNT et une cible de BT, même en utilisant des puissances de dépôts différentes, ne permettrait pas d'obtenir des taux de BT aussi faibles dans le film. Nous avons donc utilisé une gamme de cibles de BNBT100x avec x avec : $2 < x < 10$. Le substrat choisi est le même que pour la croissance des couches de BNT c'est-à-dire un substrat de Silicium, oxydé en surface sur lequel nous avons déposé une électrode de Platine maintenue par une couche d'accroche en oxyde de Titane.

Après l'étude bibliographique présentée au paragraphe précédent, le choix des compositions était facile : il fallait absolument se placer dans la zone morphotropique afin d'obtenir les meilleures propriétés électriques. Nous avons fait l'hypothèse que la stœchiométrie du film ne serait pas la même que celle de la cible car les rendements de pulvérisation des éléments sont différents ainsi que la phase de transfert dans le plasma. A partir de ce constat, il semblait intéressant de réaliser une série de cibles de compositions différentes. Ainsi nous pourrions étudier l'évolution des propriétés électriques en fonction du taux de BaTiO_3 et déterminer la composition de la cible permettant la synthèse de couches minces dont la composition sera proche de la FPM. La stœchiométrie des couches synthétisées sera également étudiée par RBS. Les cibles utilisées pour les dépôts ont été pressées à froid à partir de poudres de Bi_2O_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de BaTiO_3 et de TiO_2 . Elles ont un diamètre de trois pouces et une épaisseur d'environ trois millimètres. Le bâti utilisé pour la croissance des films de BNT-BT est le MP600 de la société Plassys, le même que celui utilisé pour les dépôts de BNT.

Suite aux bons résultats obtenus avec le BNT, nous avons décidé d'utiliser les paramètres de dépôt et de recuit identiques à ceux utilisés précédemment pour la croissance des films de BNT. En effet, travaillant sur un temps imparti relativement court, nous ne

pouvions faire une étude complète sur les paramètres de dépôt et de recuit. La quantité de BaTiO₃ introduite étant faible, nous avons considéré que les paramètres, en particulier de dépôt, qui avaient fonctionné précédemment pour la croissance de films de BNT, pouvaient être utilisés à nouveau. Ces paramètres sont décrits dans le tableau 4-2. La procédure, complexe, de dépôt des couches de BNT a été conservée. Pour rappel, un premier dépôt d'une épaisseur de l'ordre de 50nm est réalisé. L'échantillon est recuit au sein du bâti de pulvérisation cathodique. S'en suit un deuxième dépôt plus épais et un second recuit dans l'enceinte de pulvérisation. Les échantillons sont alors cristallisés et peuvent être sorti du bâti afin d'être caractérisés.

Puissance rf	100W
Pression lors du dépôt	10 mTorr
Gaz utilisé lors du dépôt	Argon
Substrat	Si/SiO ₂ /TiO _x /Pt

Température de recuit	675°C
Atmosphère de recuit	Oxygène
Durée du recuit	60 minutes

Tableau 4- 2: Paramètres de dépôts et de recuits des films minces de BNT-BT

4.3. Caractérisations structurales et microstructurales

La caractérisation de la microstructure et de la structure des films a été étudiée comme précédemment : la cristallisation par diffraction des rayons X, la composition des films par RBS et la microstructure par MEB. Nous avons ajouté la spectroscopie Raman réalisée par Jean-François Blach au sein de l'UCCS de Lens. En ajoutant du BaTiO_3 au sein du $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$, deux phénomènes pouvaient se produire :

-au sein de la matrice de BNT, la création d'îlots de BT. Cette création aurait eu pour conséquence sur les diagrammes de diffractions des RX la présence de pics correspond aux BNT mais aussi de BT. Cela aurait signifié qu'il n'y a pas incorporation du BT dans le BNT comme décrit précédemment.

- l'intégration parfaite du BT dans le BNT et donc la création d'une solution solide de BNT-BT par la substitution d'atome de Bismuth et de Sodium. Dans ce cas, on n'observerait pas de nouveaux pics de diffraction mais un décalage des pics existants. Le paramètre de maille du BT étant plus petit que celui du BNT on observerait un décalage vers des angles plus petits des pics.

La spectroscopie Raman nous permet de déterminer comment le BT s'est inséré dans le BNT.

4.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur notre diffractomètre θ - θ (décrit précédemment dans le chapitre 2).

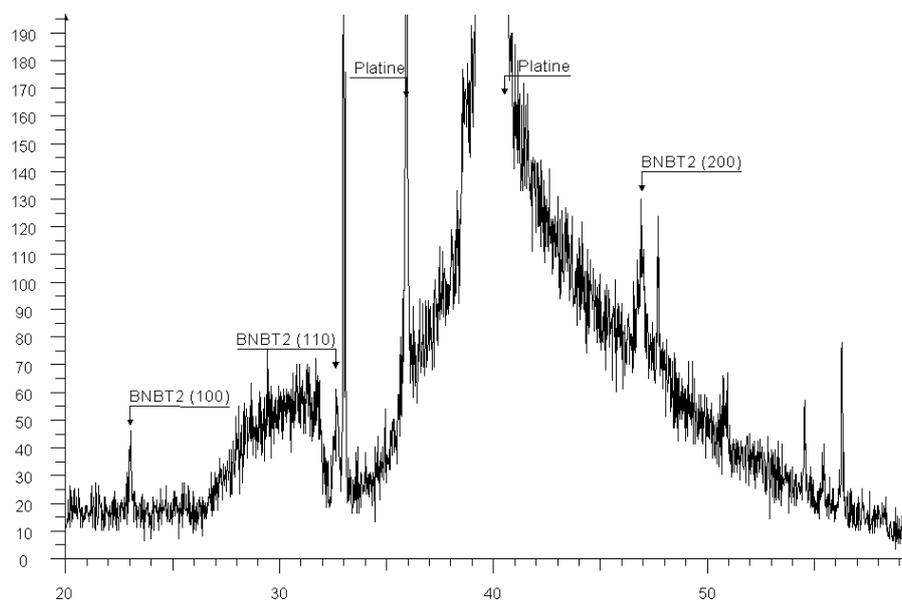


Fig. 4-4 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film de BNBT2 de 400nm déposé sur Si/SiO₂/TiO_x/Pt

La figure 4-4 présente le diagramme de diffraction des rayons X d'un film de BNBT de 400nm déposé à partir d'une cible contenant 2% de BaTiO₃. Ce diagramme est proche de ceux obtenus sur les films de BNT. Le film est polycristallin : les pics caractéristiques des orientations (100) et (110) sont présents sur la courbe. Le pic correspondant à l'orientation (110) a une intensité plus grande que celui de l'orientation (100). On s'aperçoit cependant de la faiblesse de l'intensité des pics. En effet, pour la même épaisseur, l'intensité des pics des diagrammes de BNT était deux à trois fois plus grande. On peut donc penser que la cristallisation est moins bonne lors d'ajout de BT.

La formation d'une solution solide de BNT-BT ou la formation d'îlots de BT au sein d'une matrice de BNT est la première interrogation à lever. Dans une solution solide, on peut appliquer la loi de Vegard qui dit qu'à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constituants [WES91]. Dans notre cas, on peut s'attendre à une évolution linéaire de l'angle de diffraction en fonction du taux de BaTiO₃. Expérimentalement, nous avons déterminé que l'angle de diffraction du (110) du BNT pur est de 32,68°. Des études menées en tout début de thèse sur des films minces de BaTiO₃, nous permettent de dire que le sommet du pic (110) du BT en couche mince apparaît à 31,08°. La figure 4-5 présente l'évolution de l'angle de diffraction du pic (110) en fonction du taux de BaTiO₃ présent dans la cible.

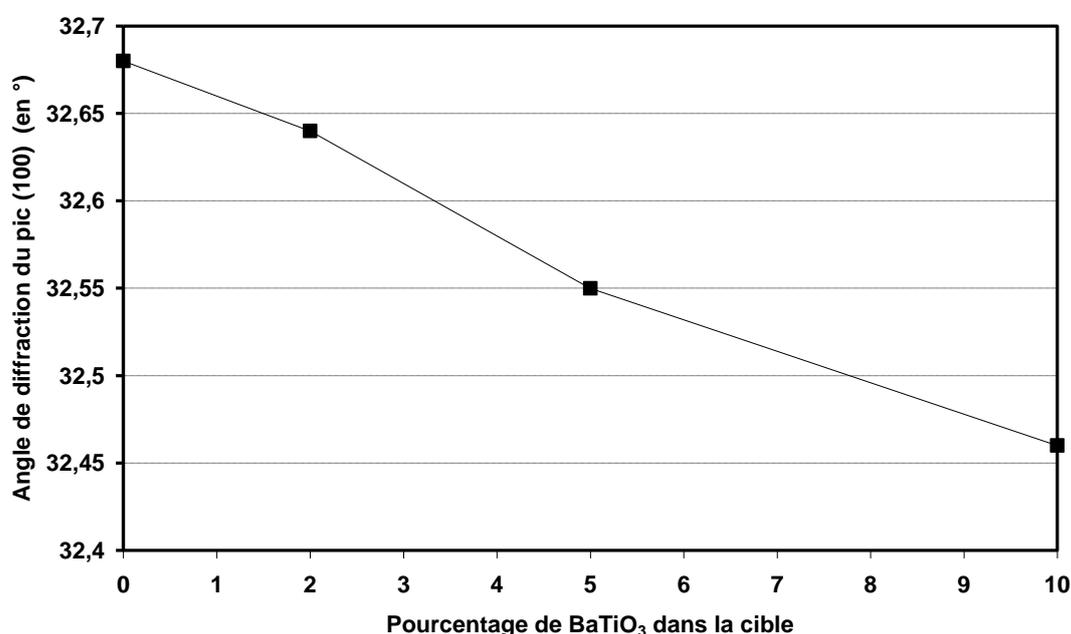


Fig. 4-5 : Evolution de l'angle de diffraction (2Theta) du pic (110) de couches minces de 400nm d'épaisseur de BNBT100x déposées sur Si.SiO₂/TiO_x/Pt en fonction du taux de BaTiO₃ contenu dans la cible

On observe une diminution de l'angle de diffraction avec l'augmentation du taux de BaTiO₃ dans le composé. Cette tendance est en accord avec la loi de Vegard et correspond à celle que nous pensions observer.

L'utilisation des paramètres de dépôts du BNT sur une cible de BNBT nous permet la synthèse de couches minces de BNBT. Les films cristallisés sont polycristallins avec une orientation majoritaire selon la direction [110]. Il faut souligner que l'intensité des pics de diffraction est assez faible et notamment plus faible que celle des pics de films de BNT pur.

4.3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie et la microspectroscopie Raman sont des méthodes non destructives d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. Elles exploitent le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le milieu traversé. Ces informations et notamment l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du matériau (milieu traversé) à caractériser.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X c'est-à-dire la cristallisation de BNBT et non pas la cristallisation de BNT et de BT. Les signaux correspondant à ces deux matériaux en spectroscopie Raman sont très différents. Le BNT présente principalement une large bosse alors que le BT est repérable par des pics. La figure 4-6 présente les différents spectres possibles.

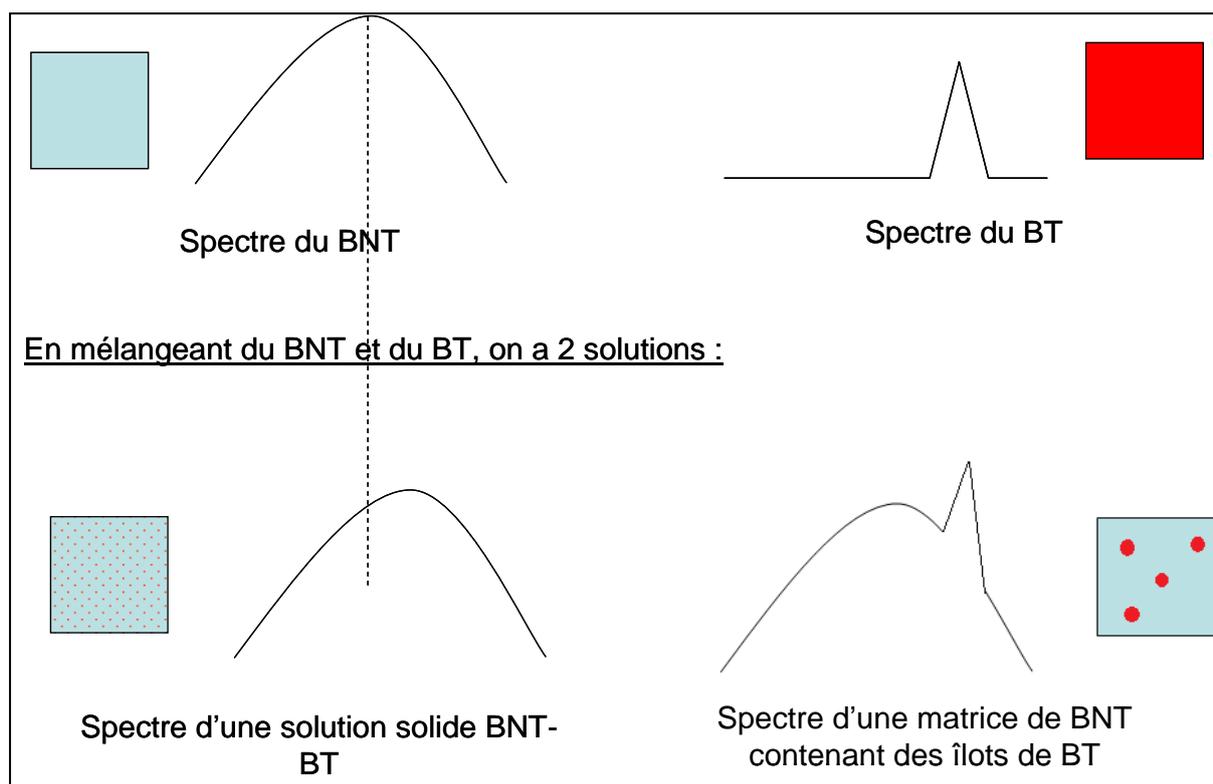


Fig.4-6 : Schématisation du signal Raman pour : le BNT, le BT, le BNT-BT et un mélange de BNT et de BT

Jean-François Blach a analysé trois films grâce à son spectromètre Raman : un film de BNT, un film de BNBT5 et un film de BNBT10. Ces résultats ont confirmé ceux obtenus par DRX. Le spectre obtenu montre à chaque fois la bosse caractéristique du BNT. L'ajout de BT

provoqué le décalage de cette bosse et ce décalage était d'autant plus important que le taux de BT augmentait. Les spectres obtenus sur les films de BNBT5 et BNBT10 présentent uniquement le signal issu du BNT (mais décalé en fréquence) et pas le pic caractéristique de BT.

La spectroscopie Raman nous a permis de confirmer les résultats précédents c'est-à-dire la cristallisation de films de BNT-BT.

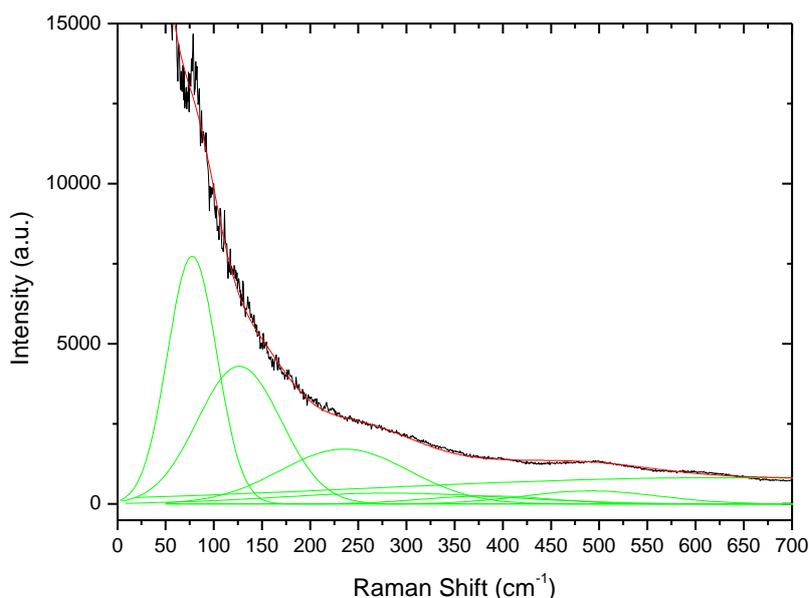


Figure 4-7 : Spectre Raman obtenu sur un film de BNBT10 de 400nm d'épaisseur
 75cm^{-1} : Bande de la liaison Bi-O
 130cm^{-1} : Bande de la liaison Na-O
 $235\text{ et }630\text{cm}^{-1}$: Bandes de l'octaèdre de TiO_6

4.3.3. Caractérisation de la stœchiométrie

Les caractérisations structurales précédentes (DRX et Raman) nous ont permis de confirmer que notre process permettait la croissance de films de BNBT et que l'augmentation du taux de BT dans la cible provoquait une augmentation du taux de BT dans le film. Mais ces techniques ne permettent pas de quantifier le taux de titanate de baryum dans les films. Il est possible que le taux de Baryum dans le film soit différent de celui de la cible utilisée pour le synthétiser. Pour lever cette incertitude, un film de BNBT4 a été envoyé pour une caractérisation par Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). Cette analyse a montré que le taux de Baryum dans le film est également de 4%. La stœchiométrie entre la cible et le film est conservée. La stœchiométrie des autres éléments est très légèrement modifiée : on peut considérer que la stœchiométrie du film analysé est bien $97(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}3\text{BaTiO}_3$.

4.4. Caractérisations électriques

La partie précédente a mis en évidence la cristallisation, la composition (et notamment l'incorporation du BT dans le BNT) de couches minces de BNBT. La suite logique est la caractérisation électrique des couches minces synthétisées. Les résultats qui seront présentés dans cette partie ont été obtenus sur des couches minces de BNT, de BNBT2, BNBT5 et BNBT10. Les films ont été déposés sur des substrats de Si/SiO₂/TiO_x/Pt. Ils ont tous une épaisseur de 400nm. Pour permettre la caractérisation électrique, des électrodes supérieures de Platine (de forme circulaire d'un diamètre de 150 μm) ont été déposées sur les films. Notre but n'était pas d'obtenir de simples coefficients électriques : nous voulions observer une évolution des propriétés en fonction du taux de Baryum comme cela a déjà été mis en évidence en céramique.

La figure 4-8 présente l'évolution de la permittivité en fonction du taux de BaTiO₃. Les mesures ont été réalisées sur l'analyseur d'impédance HP4192A. La courbe obtenue présente un maximum de permittivité pour 2% de BaTiO₃ dans la cible. Ensuite, avec l'augmentation de la quantité de Baryum, la permittivité diminue. Nous pensions obtenir un maximum de permittivité, comme pour le matériau céramique aux alentours de 7% de BT dans la cible. A la vue de ces résultats, on peut supposer un décalage de la FPM vers des taux de BT plus bas lorsque le matériau est sous forme de film mince.

La permittivité du BNBT2 est supérieure de 14% à celle du BNT pur (respectivement 375 et 330). Cette augmentation est de faible amplitude si on la compare à celle observée en céramique (plus de 200% d'augmentation). Cette permittivité est également faible si on la compare avec celle obtenue par Guo et al.. Il a mesuré une permittivité de 740 pour un film de BNBT6 de 250nm d'épaisseur (mais déposé sur LNO) [GUO08].

A champ nul, les pertes diélectriques sont de l'ordre de 7% pour le BNBT2 et augmentent avec le taux de BT; de plus, ces pertes augmentent de façon exponentielle lors de l'application d'un champ électrique externe. Les films de BNT présente eux des pertes de 3% qui restent stable lors de l'application d'une tension.

La figure 4-9 présente l'évolution de coefficients ferroélectriques (polarisation rémanente, polarisation maximale, champs coercitifs) en fonction du taux de BT. Les valeurs utilisées pour tracer ces courbes ont été obtenus en traçant des cycles d'hystérésis P(E) à champ maximum constant. Les trois courbes ont la même évolution : une augmentation des valeurs de 0 à 2% où elles atteignent un maximum puis une diminution des différents coefficients. L'évolution ferroélectrique est comparable à celle observée précédemment pour

les mesures diélectriques : un faible de taux de BaTiO₃ (2%) améliore la ferroélectricité mais de très peu par rapport à l'augmentation observée sur céramique. Nous mesurons une polarisation rémanente de 4μC/cm². Lin et al. ont obtenu une P_r=13,8μC/cm² pour un film de 478nm de BNBT3 déposé sur le type de substrat que nous utilisons [LIN11].

La figure 4-10 présente l'évolution de la piézoélectricité en fonction du taux de Baryum. L'ajout de BaTiO₃ dégrade la piézoélectricité de nos films. Le maximum observé est à 0% de BT ce qui correspond au film de BNT pur. Plus la quantité de Baryum augmente, plus les différents coefficients diminuent. Ce résultat est contraire à nos attentes. L'ajout de BaTiO₃ dans nos films de BNT avait pour but une exaltation des propriétés électriques et notamment du coefficient d₃₃.

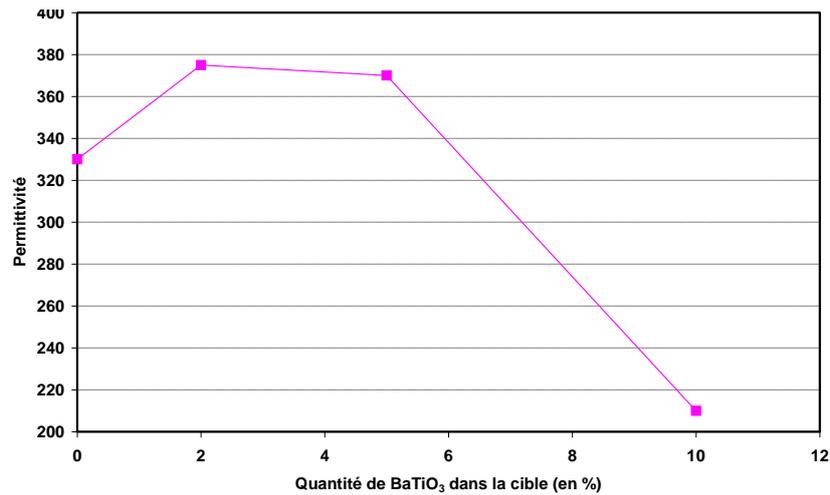


Fig. 4-8 : Evolution de la permittivité de films de BNBT en fonction du taux de BT

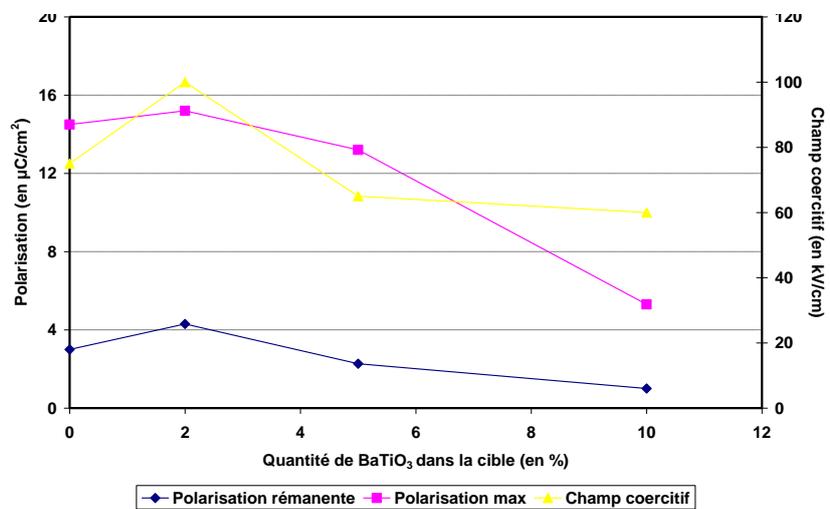


Fig 4-9 : Evolution de différents coefficients ferroélectriques de couches minces de BNBT en fonction du taux de BT

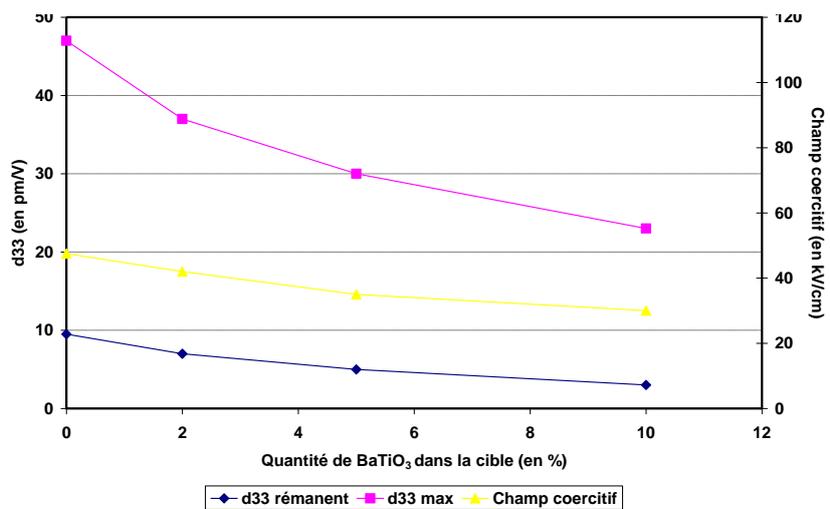


Fig. 4-10 : Evolution de différents coefficients piézoélectriques de couches minces de BNBT en fonction du taux de BT

4.5. Discussion

Les mesures électriques précédentes posent plusieurs problèmes :

-les propriétés diélectriques et ferroélectriques s'améliorent avec l'incorporation de BT dans le BNT. Pourquoi l'augmentation des différents coefficients est faible comparée à l'augmentation observée sur céramique ?

-toujours d'après les mesures diélectrique et ferroélectrique, la phase morphotropique semble exister pour une composition contenant 2-3% de BT. En céramique, cette phase existe pour un matériau contenant 6 à 7% de BT.

-pourquoi l'introduction de BT n'améliore pas la piézoélectricité ?

L'hypothèse que l'on peut avancer pour expliquer ces phénomènes est l'apparition de courant de fuite. En effet, nous avons observé dans un premier temps des pertes diélectriques supérieures à celles du BNT et une augmentation de ces pertes avec l'augmentation du taux de BT. De plus, l'application d'un champ a pour conséquence une augmentation exponentielle de $\tan \delta$ ce qui n'est pas observé sur un film de BNT.

Le tracé des cycles $P(E)$ et $d_{33}(E)$ a été limité. En effet, l'application d'un champ électrique important donne des résultats incohérents et des cycles représentatifs de courant de fuite important.

Les courants de fuite présents dans nos films de BNBT empêchent une bonne qualification de nos films. L'augmentation de ces courants avec le taux de BaTiO_3 pourrait expliquer le décalage de la FPM vers un taux faible de BT.

4.6. Conclusion

L'analyse bibliographique montre que la formation d'une solution solide de BNT-BT a un réel intérêt pour les dispositifs utilisés en microélectronique. Les bonnes propriétés électriques du BNT sont améliorées de façon significative par l'ajout de BaTiO_3 et ce tout particulièrement dans la zone morphotropique (94BNT-6BT). C'est pour cette raison que nous avons décidé de faire croître par pulvérisation cathodique des films de BNBT dont la composition est proche de celle de la FPM.

La caractérisation de nos films par diffraction des rayons X a mis en évidence la formation de BNT-BT sur nos substrats. La substitution d'atomes de Bismuth et de Sodium par des atomes de Baryum provoque une évolution des paramètres de maille et donc un déplacement angulaire des pics sur les diagrammes de diffraction.

La spectroscopie Raman a permis de confirmer la formation d'une solution solide de BNT-BT et non pas d'îlot de BT au sein d'une matrice de BNT.

Les caractérisations électriques n'ont pas donné les résultats attendus. Un maximum de permittivité et des coefficients ferroélectrique est certes obtenu avec l'ajout de BT mais avec un taux de 2% ; cette valeur est beaucoup plus faible que celle observée dans la littérature. De plus, les études menées en céramique, ont montré que le BNBT a normalement des valeurs bien plus grandes que celle du BNT. Les valeurs que nous observons en couches minces sont très légèrement supérieures. Nous n'avons pas d'explications simples pour comprendre les résultats observés.

Au cours de futures travaux sur la solution solide de BNT-BT, il faudrait dans un premier temps réaliser une étude des paramètres de croissance/recuit afin d'améliorer la cristallisation des films

BIBLIOGRAPHIE

[CHE08] C. Xu, D. Lin, K.W. Kwok, « *Structure, electrical properties and depolarization temperature of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics* », Solid State Sciences 10 (2008) 934e940

[GUO08] Y. Guo, D. Akai, K. Sawada, M. Ishida, “*Dielectric and ferroelectric properties of highly (100)-oriented (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ thin films grown on LaNiO₃/g-Al₂O₃/Si substrates by chemical solution deposition* », Solid State Sciences 10 (2008) 928-933

[LIN11] Ying-Hsun Lin, Ping-Shou Cheng , Chia-Ching Wu, Tai-Ping Sun, Jing-Jenn Lin , Cheng-Fu Yang, “ *Properties of RF magnetron sputtered 0.95 (Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO₃-0.05 BaTiO₃ thin films* », Ceramics International 37 (2011) 3765–3769

[TAK91] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, “*(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics*”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 30 [9B] 2236–9 (1991)

[TAK05] H. Takeda, W. Aoto, T. Shiosaki, “*BaTiO₃-Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ solid-solution semiconducting ceramics with $T_c > 130^\circ\text{C}$* », APPLIED PHYSICS LETTERS 87, 102104 (2005)

[WAN05] X. X.Wang, H.L.W. Chan; C.L. Choy, “*(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics with simultaneous addition of CeO₂ and La₂O₃*”, Appl. Phys. A 80, 333–336 (2005)

[WES91] Anthony R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons, 1991

[XU05] Qing Xu a,* , Min Chen a,b, Wen Chen a, Han-Xing Liu a, Bok-Hee Kim b, Byung-Kuk Ahn, “*Effect of CoO additive on structure and electrical properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO_3$ ceramics prepared by the citrate method*”, *Acta Materialia* 56 (2008) 642–650

[XU05/2] Qing Xu*, Shutao Chen, Wen Chen, Sujuan Wu, Jing Zhou, Huajun Sun, Yueming Li, « *Synthesis and piezoelectric and ferroelectric properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics* », *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 111–115

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été consacrés à l'étude de couches minces de $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (BNT) et de $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT ou BNBT), leur croissance et leurs caractérisations structurales et électriques. Ce manuscrit est construit en quatre chapitres dont les principaux résultats vont être rappelés.

Tout d'abord, une analyse de la littérature a permis de relater les caractéristiques des matériaux ferroélectriques / piézoélectriques : leur histoire, la relation qui existe entre leur structure cristalline et leurs propriétés électriques ainsi que leurs différentes applications en microélectronique. Il se trouve que les meilleurs matériaux ferroélectriques / piézoélectriques contiennent du plomb : le matériau de référence étant le PZT. Les problèmes liés à l'utilisation du Plomb dans les matériaux fonctionnels pour l'électronique ont ensuite été abordés; les réactions suite à une intoxication par cet élément chimique sont décrites comme par exemple le saturnisme. L'ensemble de ces problèmes a conduit les autorités aussi bien au niveau national, européen que international à limiter l'utilisation du Plomb (ainsi que d'autres éléments : le document rédigé par l'Union Européenne à ce sujet, RoHS,) est décrypté. A ce titre, les principaux fondeurs en microélectronique se sont regroupés pour travailler sur les interconnexions sans plomb. Dans cette logique de matériaux sans plomb, une synthèse des différents articles traitants de ces matériaux a été menée. Deux familles de piézoélectriques à structure pérovskite, à base de Potassium et à base de Bismuth, présentent les meilleures propriétés électriques. Le KNN et le BNT, ainsi que leurs dérivés, semblent être les matériaux pouvant remplacer les composés à base de Plomb comme le PZT, le PMN-PT,.... Leurs propriétés sont bien connues en céramique mais très peu en couches minces. Nous nous sommes concentrés dans ce travail sur le BNT.

L'étude de la cristallographie du BNT ainsi que les paramètres ayant permis sa synthèse en couches minces sont relatés dans le second chapitre, la littérature est particulièrement pauvre dans ce domaine. Le $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ cristallise, à température ambiante, dans une structure pérovskite rhomboédrique. Le sommet des mailles est occupé à part égale par les atomes de Bismuth et de Sodium. Le BNT n'est pas une solution solide comme le BST ou le PZT. La différence de valence des ions Bismuth et Sodium (respectivement +I et +III) fait qu'il n'existe que dans la composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$. L'augmentation de la température provoque une modification de structure cristalline du BNT. Cette augmentation crée dans un premier temps la formation de clusters tétraonaux au sein d'une matrice rhomboédrique. Ces clusters croient jusqu'au point où le matériau est cristallisé

uniquement sous forme tétragonale. A la température de Curie, la structure cristalline change une nouvelle fois : elle passe de la phase tétragonale à la phase cubique.

La croissance de couches minces de BNT a été ensuite entreprise par pulvérisation cathodique rf magnétron. Les films sont déposés sur Si/SiO₂/TiO_x/Pt(111). L'évolution de la cristallisation en fonction des paramètres de dépôt et de recuit a été suivie par diffraction des rayons X. Les diagrammes obtenus nous ont permis de déterminer les paramètres de croissance optimum. La meilleure cristallisation est observée pour des films de BNT déposés à 100W avec 10mTorr d'Ar. Cette étape de pulvérisation est suivie d'un recuit au sein du réacteur à 675°C sous Oxygène. La cible utilisée est déficitaire en oxygène : il est nécessaire d'utiliser ce type de composition de cible afin d'obtenir un film stœchiométrique.

La fabrication d'électrodes supérieures par la méthode de la photolithographie nous a permis de caractériser électriquement les films synthétisés précédemment. Un analyseur d'impédance nous a permis de mesurer une permittivité de 520 et des pertes diélectriques de l'ordre de 3% pour un film de BNT de 750nm d'épaisseur. La fréquence du signal utilisé pour cette mesure est de 10 kHz et $V_{ac}=0,1V$. Une permittivité de 520 pour un matériau sans Plomb est un bon résultat. Les valeurs trouvées dans la littérature sont moins élevées. La valeur des pertes est du même ordre de grandeur que celles observées habituellement avec ce type de structure (Pt/diélectrique/Pt).

L'évolution de la permittivité en fonction de la température a permis de mettre en évidence les différents changements de phase. La température de dépolarisation, T_d , qui caractérise le passage d'une phase ferroélectrique à une phase antiferroélectrique, est déterminable par un épaulement. Cette transition de phase se situe à 260°C sur les films que nous avons synthétisés. Une rupture de pente à 460°C est synonyme de la transition antiferroélectrique-paraélectrique. Elle correspond à la température de Curie, T_c . Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles déterminées sur des céramiques ($T_d=230^\circ C$; $T_c=400^\circ C$).

Les caractérisations ferroélectriques et piézoélectriques par l'enregistrement de cycles d'hystérésis nous ont permis de déterminer des valeurs élevées lors de l'application d'un champ électrique sur un film de BNT de 750nm d'épaisseur. Il a été possible de mesurer une polarisation maximale de 50 $\mu C/cm^2$ pour un champ appliqué de 1500 kV/cm. Mais surtout, pour la première fois, le coefficient piézoélectrique d_{33eff} a pu être déterminé. Sa valeur est élevée ; en effet, nous avons déterminé un coefficient $d_{33eff,max}$ de 80 pm/V. Cette valeur est comparable à celles mesurées sur des films de PZT dans la même configuration d'électrodes.

Afin d'améliorer les valeurs rémanentes de polarisation et de déformation du BNT, nous avons choisi de synthétiser des films de la solution solide BNT-BT. Dans cette solution, des atomes de Baryum viennent substituer des atomes de Bismuth et de Sodium au sommet de la maille pérovskite. Les études réalisées sur cette solution solide sous forme de céramique ont montré une phase morphotrope dans laquelle les propriétés électriques seraient exaltées. Cette phase existe quand la composition est proche de $94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-6\text{BaTiO}_3$. A partir de cibles de BNT-BT (ou BNBT), nous avons fait croître des films de différentes compositions en BT (de 2 à 10%). L'utilisation de la diffraction par rayons X ainsi que la spectrométrie Raman ont permis la mise en évidence d'une bonne incorporation du BaTiO_3 au sein de la matrice de $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$. La faible intensité des pics de diffraction montre que la cristallisation de cette solution solide n'est pas optimum et pourrait être améliorée.

Les mesures électriques réalisées ne sont pas conformes à nos attentes. Nous espérons observer la même évolution que pour les matériaux céramiques c'est-à-dire une forte augmentation des propriétés électriques grâce à l'incorporation de Baryum dans le BNT. Nous observons une légère augmentation de la permittivité ainsi que des polarisations rémanente et maximale pour 2% de Ba dans le film. Une quantité plus grande de Baryum provoque une dégradation des propriétés électriques. Nous essayons d'expliquer cette dégradation par une forte augmentation des courants de fuite caractérisée notamment par des pertes diélectriques plus élevées pour le BNT-BT que pour le BNT. Ces courants de fuite pourraient être issus d'une cristallisation des films moins bonne.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont prometteurs. Le BNT semble être un candidat sérieux pour remplacer les matériaux à base de Plomb dans les applications piézoélectriques de type MEMS. La solution solide de BNT-BT, prometteuse en céramique, n'a pas donné les résultats escomptés en couches minces. Plusieurs voies sont possibles afin de passer d'un matériau prometteur à un matériau utilisable par l'industrie :

- il semble compliqué d'améliorer la cristallisation de nos films de BNT. Par contre, il serait intéressant de faire croître ce matériau selon d'autres orientations cristallographiques et d'étudier l'anisotropie électrique de ce matériau. La croissance selon l'axe c (orientation (001)) pourrait être intéressante pour augmenter le coefficient $d_{33\text{eff}}$

- L'utilisation d'autres types d'électrodes est également une voie à envisager. Des études ont montré que des électrodes d'oxydes permettent une forte augmentation des propriétés électriques. Par exemple, au sein de l'équipe MIMM, il a été possible de doubler le coefficient piézoélectrique du PZT grâce à l'utilisation d'électrodes de LaNiO_3

- Une autre voie pertinente est, à mon sens, une étude sur les paramètres de dépôt et de recuit du BNT-BT. Avec une meilleure qualité cristalline, on peut envisager une amélioration des propriétés électriques.

Résumé

Intérêt industriel, pression politique : deux raisons majeures pour lesquelles la synthèse de couches minces piézoélectriques sans Plomb performantes est devenue un sujet de recherche important.

L'objectif de ces travaux est la synthèse et la caractérisation d'un matériau prometteur : le BNT. L'élaboration de couches minces de BNT par pulvérisation cathodique rf-magnetron a été optimisée. L'étude montre qu'un recuit à 675°C sous Oxygène permet la meilleure cristallisation du BNT. Les caractérisations électriques ont mis en évidence de bonnes propriétés diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique. Les valeurs de polarisation et de déplacement obtenus en appliquant un champ électrique sont remarquables. Cependant, les valeurs rémanentes sont peu élevées. L'étude en température a permis de déterminer les transitions de phase et de démontrer le caractère relaxeur du BNT.

Le mélange de BT avec le BNT dans une solution solide doit améliorer les performances électriques. Des courants de fuite ont provoqué l'effet inverse c'est-à-dire une dégradation des propriétés de nos couches minces.

Title : Synthesis and characterisations of Lead-free Piezoelectric thin films

Abstract

Industrial interest, political pressure: two major reasons for the synthesis of unleaded piezoelectric thin layers with high performances have become an important research topic.

The objective of this work is the synthesis and characterization of a promising material: NBT. The development of NBT thin films by rf-magnetron sputtering was optimized. The study shows that annealing at 675°C under oxygen allows better crystallization of NBT. Electrical characterizations showed good dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties. Polarization and displacement values obtained by applying an electric field are remarkable. However, values of remnant polarization are low. The temperature study was used to determine phase transitions and highlighted the relaxor character of NBT.

The mixture of BT with the NBT in a solid solution should improve the electrical performances. Leakage currents caused the opposite effect, that is to say, a degradation of the properties of our thin films.

Discipline : Electronique (spécialité Micro-ondes et Microtechnologies)

Mots clés : sans-plomb, piézoélectrique, diélectrique, ferroélectrique, couches minces, pulvérisation cathodique, pérovskite, substrats, silicium

Keywords : Lead-free, piezoelectric, dielectric, ferroelectric, thin films, sputtering, perovskite, substrate, silicon

Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis
Le Mont Houy – 59313 Valenciennes Cedex 9

Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologie-UMR CNRS 8520
Département Opto-Acousto-Electronique
Equipe Matériaux et Intégration en Micro-électronique et pour les Micro-systèmes
Cité Scientifique, Bâtiment P3
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex-FRANCE.