



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

Mr DALI YUCEF Hikmet

Sur le thème

Élaboration et caractérisation des matériaux pérovskites déposés en couches minces

Soutenu le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BRIXI NIGASSA Mohammed El Amine	MCB	Université de Tlemcen	Président
M ^{elle} KERMAD Amina	MRA	CRAPC/LCSCO	Encadrante
M ^{me} SOULIMANE Ritha	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Avant toute chose, je remercie mon seigneur ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la patience, la force et la volonté pour accomplir ce travail.

Dédicaces

« On ne peut pas toujours expliquer ce qu'on ressent, car ce qui est dans nos cœurs est souvent plus fort que nos mots ».

Je dédie ce mémoire en premier lieu aux êtres les plus chers à mes yeux

À ma mère et à mon père, je leur dis merci. Pour tout le soutien, les encouragements et la motivation dont ils m'ont fait part tout au long de mon parcours scolaire

À ma très chère grand-mère qui m'a énormément soutenu et à mon très cher grand-père

À la mémoire de mes grands-parents, que Dieu leur fasse miséricorde

À mes chers tantes et oncles

Spécialement à ma chère tante Leila

À mes cousins et cousines

À mes amis proches qui se reconnaîtront

Et à toutes les personnes qui me sont chères

Remerciements

Ce travail a été réalisé en partie au niveau du laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO de l'université de Tlemcen.

Je tiens à remercier le directeur du laboratoire Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine pour nous avoir accueillis au sein de son laboratoire.

Je remercie sincèrement Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim, professeur à l'UABT et chef d'équipe de catalyse par les oxydes au niveau du LCSCO de nous avoir procuré les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je remercie infiniment mon encadrante M^{elle} Amina KERMAD, Maitre de recherche A au centre de recherche scientifique et technique en analyse physico-chimiques (CRAPC/LCSCO), pour sa bonne humeur, ses conseils précieux, sa disponibilité, sa rigueur et pour tous les efforts qu'elle a fourni qui ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier infiniment Mr BRIXI NIGASSA Mohammed El Amine, Maitre de conférences B à l'UABT, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire de Master.

Je remercie sincèrement M^{me} SOULIMANE Ritha, Maitre de conférences A à l'UABT, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier également M^{me} EL KORSO Sanaa, professeur à l'UABT pour ses précieux conseils et sa bonne humeur.

Je remercie sincèrement M^{elle} CHOUKCHOU-BRAHEM Zineb, doctorante au niveau du LCSCO pour son aide précieux durant les étapes de manipulation ainsi que pour les analyses Raman.

Je tiens à remercier Mr CHABANE-SARI Nasr Eddine, professeur à l'UABT et chef d'équipe au niveau l'unité de recherche matériaux et énergies renouvelables URMER, de nous avoir accueillis au sein du laboratoire où a été menée une partie de ce travail.

Je remercie également Mr BELAOUI Meymoun, doctorant au sein de l'URMER pour son assistance durant les manipulations ainsi que pour les caractérisations DRX et MEB.

Je remercie aussi Mr AMARA Sofiane, professeur à l'UABT de nous avoir donné son accord pour la réalisation des analyses MEB.

Je tiens à remercier les membres et le personnel technique du laboratoire LCSCO plus particulièrement Mr DERGAL Fayçal et M^{me} MOKRI Fatima pour les différentes caractérisations. Sans oublier SENOUCI BEREKSI Nadia doctorante au sein du LCSCO.

Je tiens à remercier sincèrement M^{me} BEDRANE Sumeya, ainsi qu'à tous les membres de l'équipe formation Chimie Appliquée.

Sommaire

Introduction générale :	1
-------------------------------	---

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction :	3
I.2. Définition d'une couche mince :	3
I.3. Le phénomène de piézoélectricité :	3
I.3.1. Définition de la piézoélectricité :	3
I.3.2. Les classes cristallines :	4
I.4. Les familles des matériaux piézoélectriques :	4
I.4.1. Les matériaux à base de bismuth en couches :	5
I.4.2. Les matériaux 2D ultraminces :	5
I.4.3. Les matériaux wurtzite :	5
a) L'oxyde de zinc (ZnO) :	5
I.5. Les matériaux pérovskites :	5
I.5.1. Pérovskites simples :	6
a) BaTiO ₃ (BT) :	6
I.5.2. Pérovskites complexes :	6
a) Pb (Zr _x Ti _{1-x}) O ₃ (PZT) :	6
I.6. Les méthodes de dépôt des couches minces :	7
I.6.1. Les méthodes de dépôt physiques (PDV) :	7
a) Ablation laser (PLD pulshed laser deposition) :	7
b) Évaporation thermique :	7
c) Pulvérisation cathodique (Sputtering) :	8
d) Epitaxie par jet moléculaire :	8
I.6.2. Les méthodes de dépôt chimiques :	9
a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :	9
b) Dépôt par spray pyrolyse :	9
c) Dépôt par bain chimique (CBD) :	10
d) Méthode sol-gel :	10

I.7. Propriétés et applications des pérovskites en couches minces :	14
I.8. Conclusion :	15

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction :	16
II.2. Synthèse des matériaux :	16
a) Mode opératoire du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT) :	16
b) Mode opératoire du BaTiO_3 (BT) :	17
II.3. Réalisation des couches minces pérovskites :	17
a) Nettoyage des substrats :	17
b) Dépôt par spin coating (centrifuge) :	17
c) Traitement thermique :	18
II.4. Techniques de caractérisation :	19
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :	19
II.4.2. Spectroscopie Raman :	21
II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	21
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	22
II.5. Conclusion :	22

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction :	23
III.2. Caractérisation du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ sur Silicium :	23
III.3. Caractérisation du BaTiO_3 sur Silicium :	27
III.4. Conclusion :	30
Conclusion générale :	31

Liste des figures

Figure 1 : Industries utilisant le PZT en couche mince.

Chapitre I : Partie bibliographique

Figure I.1 : Phénomène de piézoélectricité.

Figure I.2 : Les différentes classes cristallines.

Figure I.3 : Structure wurtzite du ZnO.

Figure I.4 : Structure pérovskite idéale.

Figure I.5 : Diagramme de phases du PZT.

Figure I.6 : Schéma de la PLD.

Figure I.7 : Schéma de l'évaporation thermique.

Figure I.8 : Schéma de la pulvérisation cathodique.

Figure I.9 : Schéma de l'épitaxie par jet moléculaire.

Figure I.10 : Schéma du dépôt chimique en phase vapeur.

Figure I.11 : Schéma du dépôt par spray pyrolyse.

Figure I.12 : Schéma de dépôt par bain chimique.

Figure I.13 : Procédé de dip coating.

Figure I.14 : Procédé de spray coating.

Figure I.15 : Procédé de spin coating.

Tableau I.1 : Travaux sur les pérovskites en couches minces.

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Photo du spin coater RCD8 de « SUSS MicroTec ».

Figure II.2 : Photo du four RTP As-one RTP System de « ANNEALSYS ».

Figure II.3 : Diffraction des rayons X.

Figure II.4 : Photo du DIFFRACTOMETER Ultima IV de « Rigaku ».

Figure II.5 : Les types de diffusions Raman.

Figure II.6 : Principe de la spectroscopie FTIR.

Figure II.7 : Signaux produits par l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon.

Tableau II.1 : Propriétés des produits utilisés.

Tableau II.2 : Conditions de calcination du PZT et du BT.

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Diffractogrammes du PZT sur silicium : **a)** PZT calciné à 680 °C et **b)** effet de la température de calcination.

Figure III.2 : Spectre Raman du silicium.

Figure III.3 : Spectre Raman du PZT calciné à 680 °C sur silicium.

Figure III.4 : Spectre Raman de M.D. Gonçalves.

Figure III.5 : Spectre Raman du PZT déposé sur silicium calciné à différentes températures.

Figure III.6 : Spectre FTIR du PZT déposé sur silicium : **a)** calciné à 680 °C et **b)** calciné à différentes températures.

Figure III.7 : Analyse MEB en surface pour : **a)** du silicium : **b)** PZT déposé sur silicium calciné à 680 °C.

Figure III.8 : Analyse MEB en clivage pour le PZT 680 °C déposé sur silicium.

Figure III.9 : Diffractogramme de BaTiO₃ déposé sur silicium calciné à différentes températures.

Figure III.10 : Spectre Raman du BT déposé sur silicium calciné à 800 °C.

Figure III.11 : Spectre Raman du BT déposé sur silicium calciné à différentes températures.

Figure III.12 : Spectre FTIR du BT déposé sur silicium : **a)** calciné à 800°C et **b)** calciné à différentes températures.

Figure III.13 : Analyse MEB en surface du BT déposé sur silicium calciné à 800 °C.

Figure III.14 : Analyse MEB en clivage pour le BT 800 °C déposé sur silicium.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Les nouvelles perspectives de la recherche scientifique nous incitent à nous tourner vers le développement de technologie à caractère socio-économique, ouvrant de nouveaux horizons dans divers domaines industriels.

La technologie des couches minces depuis plus de 40 ans a su se propulser en devenant un des leaders de la micro-miniaturisation ^[1]. L'une des propriétés qui rendent la technologie des couches minces intéressante est la propriété de « piézo-électricité » propre à certains types de matériaux.

Parmi eux les matériaux pérovskites qui sont des oxydes mixtes de type ABO_3 , leurs intégrations dans la technologie des couches minces fait d'eux des candidats de choix dans de nombreux domaines tels que le domaine électronique, photovoltaïque, catalytique, ou encore biomédical. L'un des matériaux pérovskites les plus utilisés est le PZT de formule chimique $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ en raison de ses excellentes propriétés électriques. Depuis une dizaine d'années le PZT occupe une part importante du marché électronique notamment dans les microsystèmes électromécaniques MEMS ^[2].

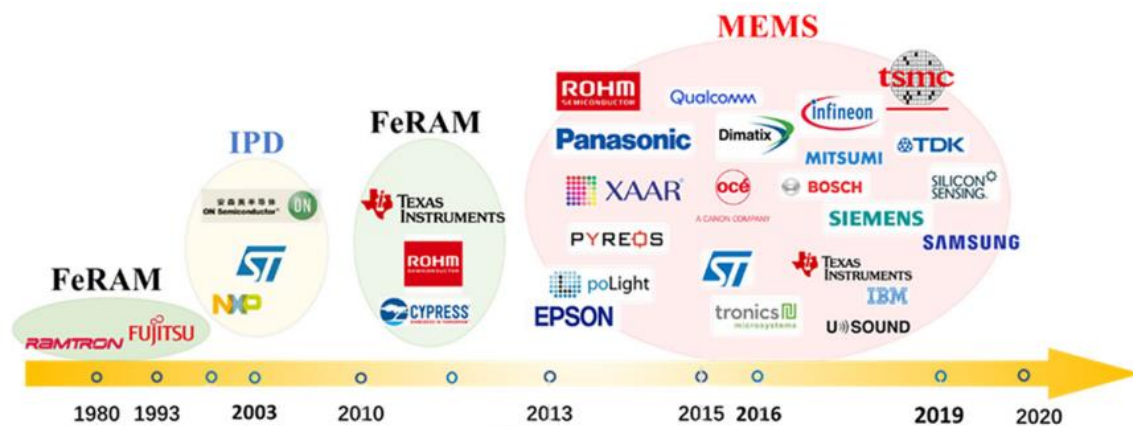


Figure 1 : Industries utilisant le PZT en couche mince ^[2].

Actuellement, les recherches menées pour la conception des pérovskites en couches minces s'orientent vers le développement de méthodes d'élaboration, permettant l'amélioration des propriétés tout en assurant une bonne reproductibilité et un faible coût monétaire. De nos jours plusieurs méthodes sont exploitées, parmi elles la méthode sol-gel. En effet un contrôle précis des conditions d'élaboration permettrait un gain en coût et en performance ^[3]. De ce fait, nous fixons comme objectif pour ce mémoire de fin d'étude : l'élaboration des matériaux pérovskites en couches minces par la méthode sol-gel, tels que le $BaTiO_3$ (BT) et le $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ (PZT), le dépôt est réalisé sur des substrats de silicium par la méthode spin coating ainsi que leurs caractérisations structurales par DRX, Raman, FTIR, et MEB.

Le manuscrit se compose de trois chapitres :

Dans le premier chapitre de bibliographie, nous présentons des généralités sur les couches minces, sur le phénomène de piézoélectricité, et sur les matériaux appartenant à la famille des piézoélectriques en mettant l'accent sur les matériaux pérovskites, où nous allons décrire leurs méthodes d'élaboration en couche mince, ainsi que leurs applications dans divers domaines.

Dans le deuxième chapitre expérimental, nous présentons toutes les étapes menant à la réalisation des couches minces pérovskites du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT) et du BaTiO_3 (BT) par la méthode sol gel en spin coating ainsi qu'une description des différentes techniques d'analyse employées pour la caractérisation structurale.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous exposons les différents résultats de caractérisation des couches minces pérovskites obtenus avec une interprétation de ces derniers.

Pour clôturer ce manuscrit, une conclusion générale et des perspectives seront données.

CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction :

L'objectif de la recherche moderne consiste à mettre en œuvre des technologies qui combinent plusieurs sciences telles que la chimie, la physique, et la mécanique. L'une des avancées qui a su répondre à cette demande est la « technologie des couches minces » devenant ainsi un des leaders de la micro-miniaturisation ^[1]. Leurs intérêts économique et pratique ont fait d'eux des candidats de choix dans de nombreux domaines tels que l'électronique (condensateurs, transistors, supraconducteurs), l'optique (couches anti-reflet, disques compacts CDs), chimique (couches anti-corrosion, capteurs de gaz, catalyse), magnétique (stockage d'information comme les disques durs), énergétique (cellules solaires), mécanique (résistance à l'usure), biomédical (capteurs neurologiques) ^[1, 4].

I.2. Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une couche fine d'un matériau déposé sur un support couramment appelé substrat. L'épaisseur de la couche a été réduite pouvant aller de quelques nanos (0,1 à 100 nm) pour les couches ultraminces à quelques microns (0,1 à 10 µm) pour les couches minces ^[5]. Cette faible épaisseur de la couche mince influe sur la distance entre cette dernière et le substrat provoquant la perturbation des propriétés physico-chimiques ^[6]. Par ailleurs pour une couche mince de même paramètres, les propriétés peuvent être significativement différentes selon la nature du substrat ^[7].

Dans la science de la matière, la relation entre les propriétés du substrat et la couche mince est liée à travers l'épaisseur de cette dernière. Si celle-ci est réduite c'est les propriétés liées à la surface entre la couche et le substrat qui sont prédominantes, inversement si l'épaisseur augmente les propriétés de la surface seront négligeables et le matériau retrouvera les propriétés de l'état massif (Bulk) ^[8]. Ce raisonnement peut être appuyé avec l'équation suivante :

$$P_T = P_V + P_s/e$$

Avec : P_T : propriété résultante

P_V : propriété liée au volume

P_s : propriété liée à la surface

e : épaisseur du matériau

Si l'épaisseur « e » augmente, le terme « P_s/e » est négligeable devant « P_V » ceci concerne le matériau à l'état massif, inversement si « e » diminue le terme « P_s/e » n'est plus négligeable et influence considérablement les propriétés de surface ^[7].

Parmi les matériaux déposés en couches minces figurent les matériaux piézoélectriques. Ils ont été largement étudiés grâce à leurs propriétés de « piézoélectricité » qui s'appliquent dans les domaines (électronique, photovoltaïque, etc...).

I.3. Le phénomène de piézoélectricité :

I.3.1. Définition de la piézoélectricité :

Découverte par les frères Curie en 1880 ^[9]. La piézoélectricité par définition est une propriété que possèdent certains matériaux à pouvoir produire une énergie électrique sous l'application d'une contrainte physique ou mécanique, c'est l'effet directe. Réciproquement l'effet inverse génère un mouvement mécanique sous l'effet d'une alimentation électrique ^[10].

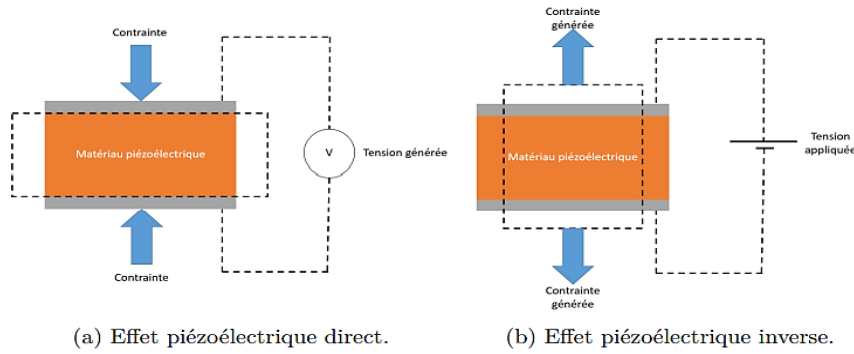


Figure I.1 : Phénomène de piézoélectricité ^[11].

I.3.2. Les classes cristallines :

L'application d'une contrainte à un matériau piézoélectrique va entraîner une déformation de la maille qui engendre un dipôle, la condition à respecter pour qu'un matériau soit piézoélectrique est la « non Centro symétrie » de la structure cristalline ^[11].

Dans les 32 classes cristallines, 11 classes sont centrosymétriques et 21 classes sont non centrosymétriques dont 20 piézoélectriques, parmi eux 10 sont pyroélectriques.

Les matériaux pyroélectriques sont des matériaux piézoélectriques qui peuvent se polariser spontanément en fonction de la température ^[12]. Ils produisent alors une énergie électrique s'ils sont soumis à une variation thermique ^[13].

Les matériaux ferroélectriques sont un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, ils ont la propriété de pouvoir se polariser s'ils sont soumis à un champ électrique extérieur ^[14].

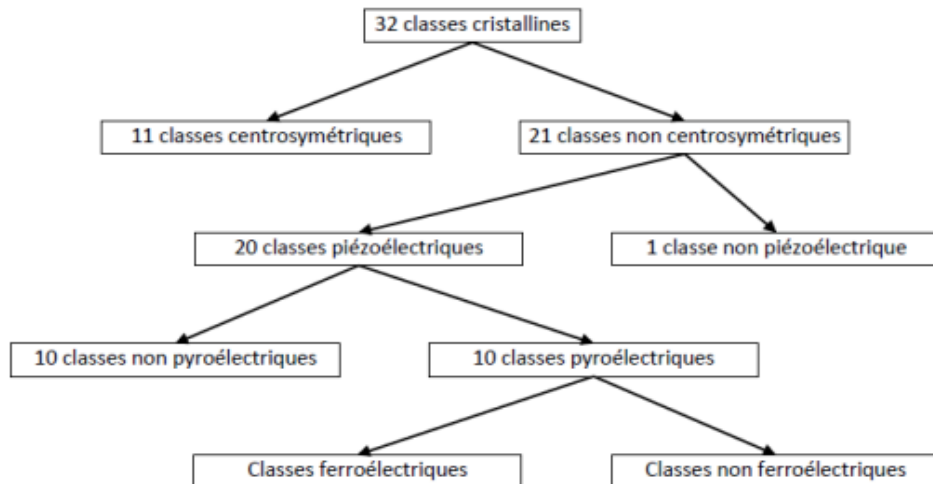


Figure I.2 : Les différentes classes cristallines ^[15].

I.4. Les familles des matériaux piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques sont assez diversifiés, nous les retrouvons sous différentes morphologies telles que les céramiques, les nanomatériaux, et les matériaux composites qui sont

l'association de deux éléments, chacun d'entre eux possède des propriétés bien définies, leur synergie va donner lieu à des matériaux pour des applications bien ciblées ^[16].

Parmi les matériaux qui composent la famille des piézoélectriques, nous retrouvons :

I.4.1. Les matériaux à base de bismuth en couches :

Couramment appelé (LBB) pour « layered bismuth based », la grande majorité d'entre eux possède une structure non-centrosymétrique leurs procurant ainsi des propriétés piézoélectrique et pyroélectrique. Les LBB sont respectueux de l'environnement et trouvent des applications dans le domaine électronique et récemment dans la piézocatalyse pour la dégradation de différents contaminants ^[17].

I.4.2. Les matériaux 2D ultraminces :

Ce sont des matériaux avec une structure cristalline déposée en feuillets forment ainsi un empilement, liés entre eux par la force de « Van Der Waals » tel que les MoS₂ (disulfure de molybdène). Ils présentent de bons coefficients piézoélectriques leurs permettant d'intégrer des applications pour des dispositifs biomédicaux et pour la dégradation de différents polluants ^[18].

I.4.3. Les matériaux wurtzite :

Le matériau principal dans cette famille est l'oxyde de zinc (ZnO).

a) L'oxyde de zinc (ZnO) :

En 1965, le premier matériau piézoélectrique déposé en couche mince fut le ZnO ^[19], il présente d'importantes propriétés piézoélectrique qui le rendent intéressant pour des dispositifs de micro-technologie. Le ZnO cristallise dans une structure hexagonale wurtzite et fait partie du groupe ponctuel 6mm ^[20].

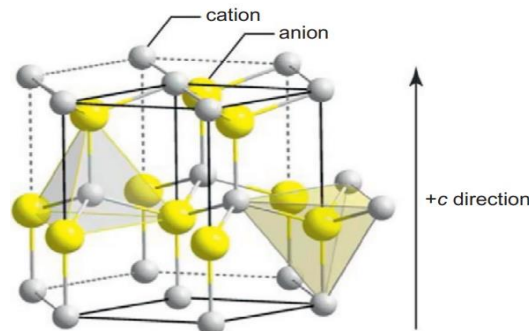


Figure I.3 : Structure wurtzite du ZnO ^[21].

I.5. Les matériaux pérovskites :

Les pérovskites à l'origine décrivent le minéral CaTiO₃, découvert par le chercheur russe « Lev Alexeievitch Perovski », les pérovskites par définition sont des oxydes mixtes de type ABO₃ où ^[22]:

- A : représente les cations bivalents à grand rayon ioniques tel que (Ba, Pb, Ca, Sr), ils occupent les sommets du cube.

- B : représente les cations trivalents à faible rayon ionique tel que (Zr, Ti, Sn, Ta), ils occupent le centre du cube.

- O : représente les anions O^{2-} ils occupent les milieux des faces.

Les pérovskites sont représentés par un empilement tridimensionnel cubique d'octaèdre de type BX_6 lié entre eux par les cations A de coordinence 12 qui sont aux sommets du cube, les cations B sont de coordinence 6 ^[23]. Comme illustré ci-dessous :

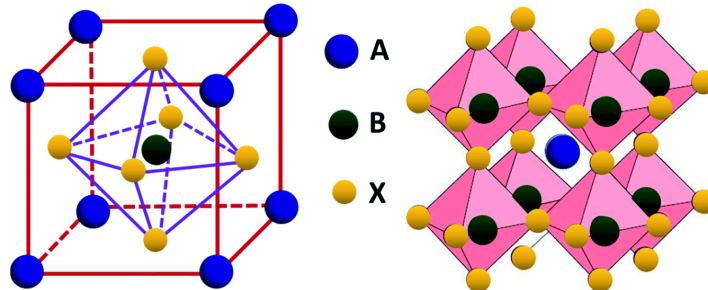


Figure I.4 : Structure pérovskite idéale ^[24].

Les pérovskites peuvent être de forme simple c'est à dire que les atomes A et B sont occupés par un seul atome ou peuvent être complexe, dans ce cas A ou B est occupé par différents atomes :

I.5.1. Pérovskites simples :

Il existe un grand nombre de pérovskites simples parmi eux le $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $LaFeO_3$, $PbTiO_3$, $BaZrO_3$, $PbZrO_3$. Dans le cadre de ce mémoire nous allons nous intéresser au matériau $BaTiO_3$:

a) $BaTiO_3$ (BT) :

Le titanate de baryum est un matériau pérovskite ferroélectrique présentant des coefficients élevés en piézoélectricité et ferroélectricité. Il trouve des applications dans de nombreux dispositifs électroniques et micro-électroniques ^[25].

Le $BaTiO_3$ possède une structure rhomboédrique si $(-273 < T_c < 90)^\circ C$, et orthorhombique si $(-90 < T_c < 5)^\circ C$, quadratique si $(5 < T_c < 120)^\circ C$, et cubique si $(T_c > 120^\circ C)$ au-dessus de cette température il devient para-électrique ^[26].

I.5.2. Pérovskites complexes :

Comme pour les pérovskites simples, les pérovskites complexes sont assez diversifiées. Nous allons nous intéresser à présenter les matériaux suivants :

a) $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) :

Le titano zirconates de plomb est un matériau pérovskite qui présente des très bonnes propriétés piézoélectriques. Il est élaboré par un mélange binaire de $PbTiO_3$ ferroélectrique et $PbZrO_3$ anti ferroélectrique qui vont donner lieu aux $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (où x représente le ratio de Zr/Ti) ^[27]. Le centre de la maille est occupé par 2 différentes atomes (Zr et Ti) qui dépendent du pourcentage de Zr/Ti. Les propriétés optimums sont remarquées a $Zr/Ti = 52/48$. La structure du PZT va dépendre de la température de curie (T_c) et du pourcentage de Zr/Ti dans la maille. Le PZT présente une structure quadratique et rhomboédrique en-dessous de $T_c=350^\circ C$ et une structure cubique au-dessus de T_c . La

phase morphotrope observé a Zr/Ti = 52/48 présente la coexistence des structures quadratique et rhomboédrique [28].

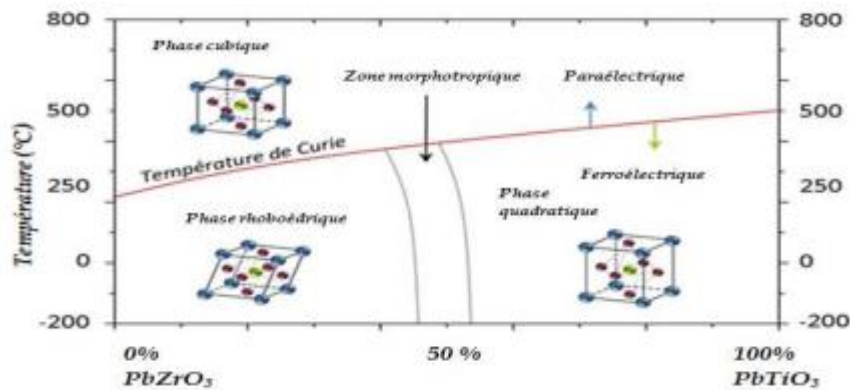


Figure I.5 : Diagramme de phases du PZT [29].

I.6. Les méthodes de dépôt des couches minces :

Il est possible de diviser les méthodes de dépôt en 2 groupes, à savoir les méthodes physiques généralement en phase vapeur appelée PDV et les méthodes de dépôt chimique.

I.6.1. Les méthodes de dépôt physiques (PDV) :

a) Ablation laser (PLD pulshed laser deposition) :

Elle consiste à envoyer un faisceau laser sur un matériau en rotation afin de former un dépôt sur un substrat placé parallèlement au matériau. Tout d'abord le substrat est placé dans une chambre sous vide et subit un traitement thermique, le faisceau laser va ioniser les particules et les arracher se déposant ainsi sur le substrat qui va croître pour donner le film mince [30].

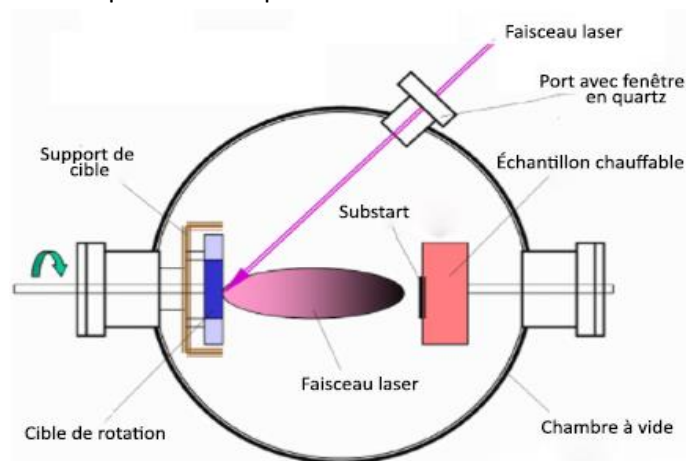


Figure I.6 : Schéma de la PLD [31].

b) Évaporation thermique :

Dans une chambre sous vide le matériau est déposé dans un creuset parallèlement au substrat déposé sur la partie supérieure de la chambre, le filament va subir un courant électrique qui va évaporer le matériau et venir se déposer sur le substrat [32].

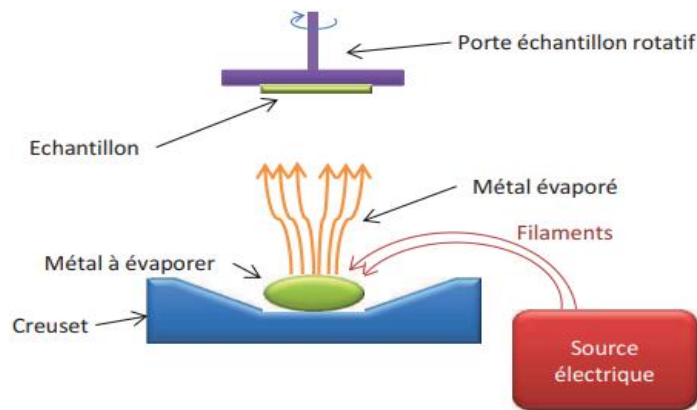


Figure I.7 : Schéma de l'évaporation thermique ^[32].

c) Pulvérisation cathodique (Sputtering) :

Le principe de la méthode consiste à pulvériser des particules d'un gaz rare, généralement l'Argon (Ar) ionisé sur une cathode contenant le matériau à déposer, donnant lieu à une rupture des liaisons. Les particules de surface vont être projetées et accumulées sur le substrat. Le processus se déroule dans une chambre vide, où un nuage de plasma va se créer entre la cathode et le substrat dû à l'application d'une tension électrique sur le matériau ^[30].

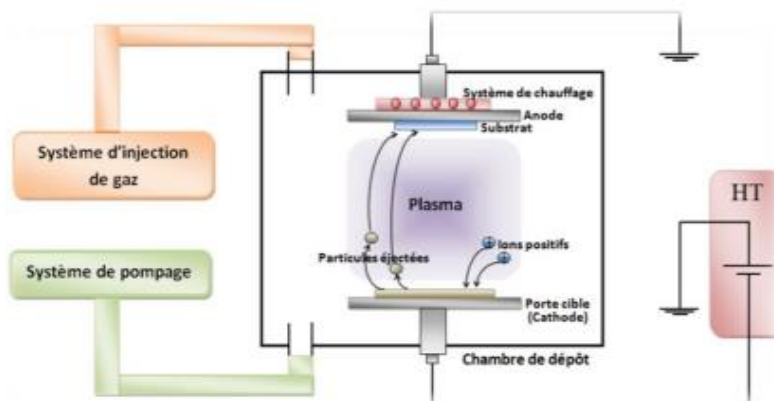


Figure I.8 : Schéma de la pulvérisation cathodique ^[8].

d) Epitaxie par jet moléculaire :

La méthode consiste à chauffer différents atomes placés dans des cellules d'effusion afin de les évaporer, les flux atomiques produits vont être dirigés sur la surface du substrat en chauffe afin d'y former un dépôt. Par ailleurs la méthode requiert une température de chauffe pour le substrat approprié vis-à-vis du flux atomique ^[33].

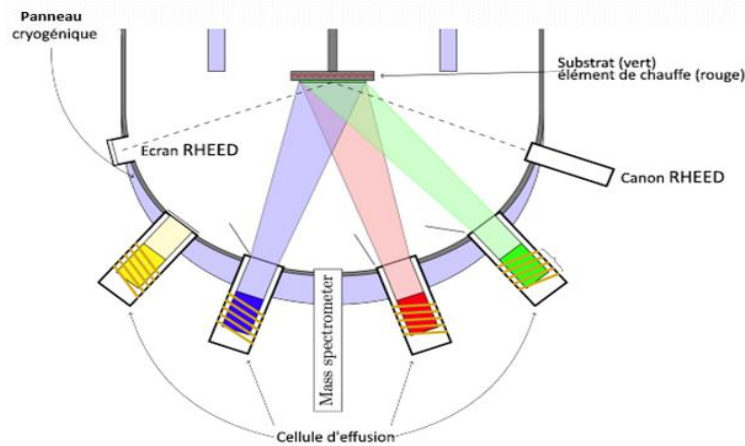


Figure I.9 : Schéma de l'épitaxie par jet moléculaire [34].

I.6.2. Les méthodes de dépôt chimiques :

a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Des précurseurs en phase vapeur sont transportés par un gaz vecteur tel que l'azote vers le substrat où ils vont s'adsorber puis réagir, les produits secondaires seront désorbés et doivent être dans un état gazeux pour faciliter leurs extractions hors du réacteur [35].

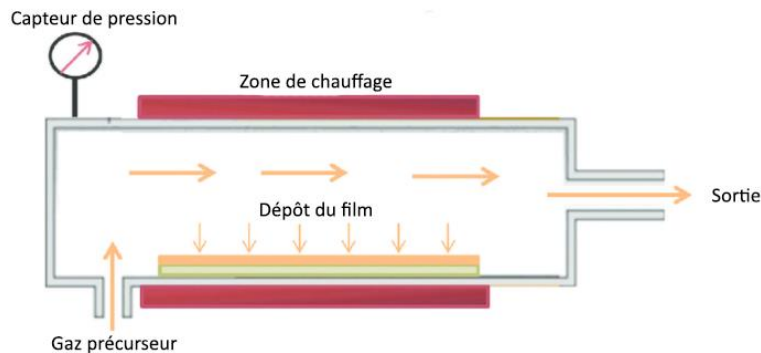


Figure I.10 : Schéma du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [36].

b) Dépôt par spray pyrolyse :

Le principe de la méthode consiste à vaporiser une solution de sel précurseur par le biais d'un atomiseur sur un substrat en chauffe qui va permettre l'actionnement de la réaction chimique sur la surface du substrat [37].

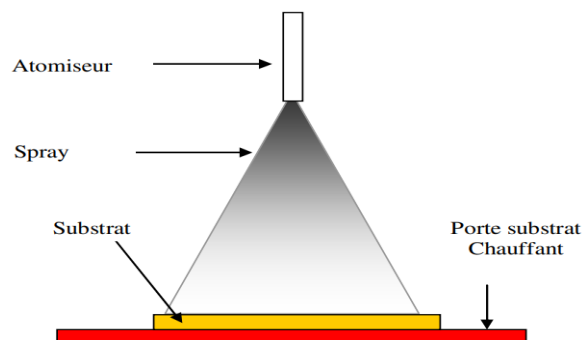


Figure I.11 : Schéma du dépôt par spray pyrolyse [38].

c) Dépôt par bain chimique (CBD) :

La méthode consiste à introduire un substrat dans un bain chimique à basse température contenant des ions chalcogènes et des ions métalliques comme précurseurs. Les particules vont s'adsorber sur le substrat et croître pour former un dépôt ^[39].

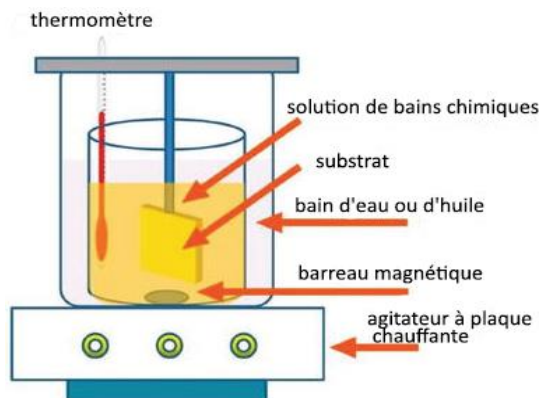


Figure I.12 : Schéma de dépôt par bain chimique (CBD) ^[40].

d) Méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel consiste à passer d'une solution liquide « sol » à un « gel » par l'intermédiaire de réactions d'hydrolyse et de condensation, le sol est obtenu par le mélange de précurseurs métalliques (alkoxydes métalliques) en solution liquide via la réaction d'hydrolyse, le gel est obtenu via la réaction de condensation du sol. Ce procédé possède de nombreux avantages tels que l'élaboration des matériaux sous plusieurs formes (poudre, fibre, couche mince), et un contrôle de la stœchiométrie, de la pureté, et de l'homogénéité, ainsi que le fait de travailler à basse température (chimie douce) ^[41].

Parmi les méthodes de dépôt du sol-gel en couche mince nous pouvons citer :

-Le dépôt par Dip coating (trempage-tirage) : dans une solution nous allons immerger et tirer de façon constante un substrat afin d'y déposer une couche sur la surface. Après extraction le substrat va sécher à température ambiante afin d'évaporer les solvants ^[42].

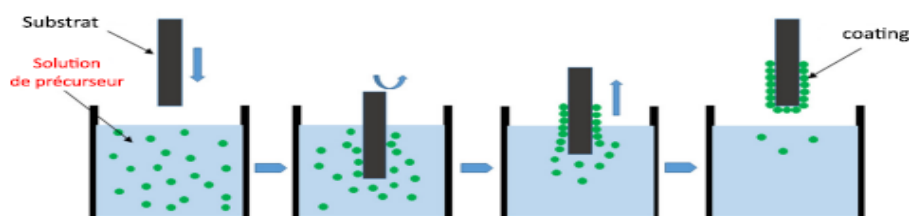


Figure I.13 : Procédé de dip coating ^[42].

-Le dépôt par spray coating (pulvérisation) : le spray coating est une méthode très diversifiée. Le principe consiste à vaporiser une solution sur un substrat, les gouttelettes éjectées peuvent être déposées par simple effet de gravité ou entraînées à l'aide d'un fluide porteur ^[43].

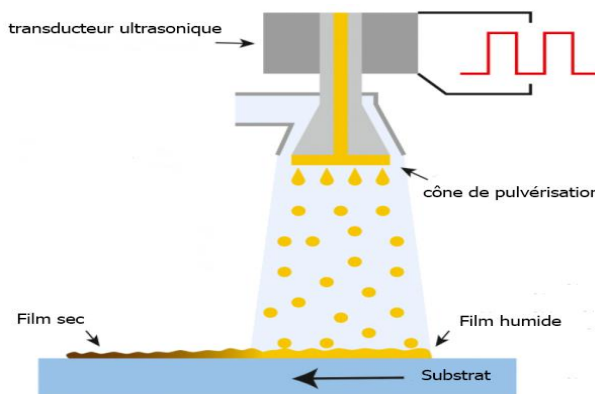


Figure I.14 : Procédé de spray coating ^[43].

-Le dépôt par Spin coating (centrifuge) : il consiste à étaler la solution au centre de la surface du substrat placé sur une plaque (spin coater) en rotation très rapide, la force centrifuge va étaler et éliminer l'excès de la solution, les paramètres clés pour l'obtention d'un film uniforme sont la viscosité, la vitesse et le temps de rotation ^[44]. Dans le cadre de ce travail les dépôts seront élaborés par cette technique.

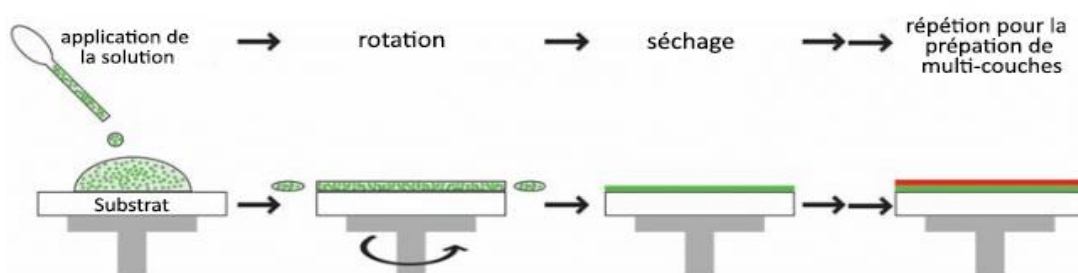


Figure I.15 : Procédé de spin coating ^[45].

Le tableau ci-dessous regroupe différents travaux sur les couches minces pérovskites par la méthode sol-gel en spin coating.

Tableau I.1 : Travaux sur les pérovskites en couches minces.

Référence	Matériaux	Condition d'élaboration	Caractérisation et application	Résultats
H. Aminirastabi et al. ^[46]	BaTiO ₃ sur un substrat en Si recouvert d'ITO (oxyde d'indium-étain)	-Spin coating : 3000 rpm / 60s -Calcination : (300-800) °C / 2h et d'autres échantillons calcinés à 700 °C / (1-600) min	DRX, IR, SEM	Etude sur l'influence de la température de calcination et du temps de calcination sur les propriétés structurales, à 700°C / 2h est obtenue la meilleure structure.
B. Bajac et al. ^[47]	BaTiO ₃ sur un substrat Si/SiO ₂ /TiO ₂ /Pt	-Spin coating : 3000 rpm / 30s -Séchage : 500 °C / 5min -Calcination : (750,900,1050 °C) / 30min	DRX, RAMAN, SEM, AFM	Le film mince de BaTiO ₃ a été calciné à différentes températures, les meilleurs résultats pour la structure pérovskite tétragonale ont été observés à 900 °C / 30 min.
W. Cai et al. ^[48]	BaTiO ₃ sur un substrat en Pt/Ti/SiO ₂ /Si (100) et sur des substrats en verre de quartz	-Solvant : l'acétylacétone -Vieillessement : 24h -Spin coating : 3000 rpm / 30s -Séchage : 120 °C / 5min répété (1-5) fois selon l'épaisseur du film -Calcination : (700 et 900) °C / 30 min	DRX, IR	Des films minces de BTO ont été calcinés à 700 et 900 °C. Le BTO calciné à 900 °C présente de meilleures propriétés que celui calciné à 700 °C.
T. Zhang et al. ^[49]	PbZrO ₃ sur un substrat en Pt/Ti/SiO ₂ /Si (100)	-Solvant: propylène glycol (C ₃ H ₈ O ₂) -Spin coating: 4000 rpm / 30s -Séchage : (300 ou 400) °C / 10min -Calcination : 650 °C / 10min	DRX, SEM Application : Stockage d'énergie	Effet de la température de séchage et le nombre de couches déposées sur l'orientation préférentielle du matériau. Dépôt de 1 à 2 couches donne l'orientation (111), de 3 à 4 donne l'orientation (100).
S. K. Thatikonda et al. ^[50]	Samarium Sm -dopé PbZrO ₃ sur un substrat en Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si	-Solvant: 2-methoxyethanol -Spin coating: 3000 rpm / 30s (répéter 12 fois) -Séchage : 350 °C / 5min (Répété 12 fois) -Calcination : 700 °C / 1h en présence de nitrogène	DRX, SEM, RAMAN Application : stockage d'énergie	Le dopage de Sm dans le PbZrO ₃ augmente les propriétés électriques et par conséquent le stockage d'énergie, le 1% Sm présente les meilleurs résultats.

J. Parui et al. ^[51]	PbZrO ₃ et Lanthane La-PbZrO ₃ sur un substrat en Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si	-Solvant: 2-methoxyethanol -Spin coating: 3500 rpm / 30s (répéter 6 fois) -Séchage : 350 °C / 5min (Répéter 6 fois) -Calcination : 750 °C / 30 min	DRX, SEM	Des films minces de PbZrO ₃ et La-PbZrO ₃ ont été élaborés et caractérisés. 2% en La présente les meilleurs résultats pour les propriétés électriques.
C. W. Zhao et al. ^[52]	PbTiO ₃ (PTO) et Nickel Ni-dopé PbTiO ₃ (PTNO) sur un substrat en quartz revêtus de ZnO dopé à l'Aluminium	-Spin coating : 4000 rpm / 30 s (répéter 3 fois) -Séchage : 120 °C / 1min -préchauffage : 400 °C / 5min -Calcination : (RTA) 550 °C / 5min	DRX Application : photo voltaïques ferroélectriques	Les films minces de PTO et PTNO ont été préparés avec succès sans impureté, l'effet du dopage de Ni améliore les paramètres structuraux et les propriétés électriques.
H. Li et al. ^[53]	PbTiO ₃ (PT), Mn-PT, Zr-PT et strontium Sr-dopé PT sur des substrats ITO/verre	-Solvant : éthylène glycol -Spin coating : 2000 rpm / 30 s (répéter 2 fois) -Séchage : 150 °C / 1 min puis 200 °C / 3min (répéter 2 fois) -Calcination : 550 °C / 10min	DRX	Les différents films minces ont été préparés avec succès et présentent de bons effets photovoltaïques, le meilleur d'entre eux est le Mn-dopé PT.
J. Wang et al. ^[54]	PbTiO ₃ et Cuivre Cu-dopé PbTiO ₃ sur un substrat en FTO/verre	-Vieillessement : 24h -Spin coating : 2000 rpm / 30s (répéter 8 fois) -Séchage : 300 °C / 2min (répéter 8 fois) -Calcination : 500 °C / 5min (RTA)	DRX, SEM, XPS spectre	Les films minces sont de structure pérovskite avec x<0.06 (pour le Cu), le dopage de Cu influe positivement sur les propriétés ferroélectriques.
A. Ramezani et al. ^[55]	BaTiO ₃ (BT) et SrTiO ₃ (ST) et Sr- BaTiO ₃ (BST) synthétiser en poudre et en film mince	-Solvant: acetylacetone -Spin coating: 6000 rpm pendant 30 s -Séchage : 360 °C / 5 min -Calcination : 650 °C / 1h	DRX (poudre), UV-vis, SEM	L'ajout d'EtOH pour tous les matériaux élaborés ne conduit à aucune phase d'impureté.
P. Shi et al. ^[56]	Pb(Zr,Ti)O ₃ (PZT) sur un substrat en Si (100) platiné	-Spin coating : 600 rpm / 7s puis à 4000 rpm / 35s -Séchage : 150 °C / 10min Puis 250 °C / 10min puis à 320 °C / 10min -Calcination : 700 °C / 15min	DRX, SEM	Etude comparative pour la Déposition du PZT, la méthode PLD et sol-gel ont été utilisées, Le couplage des 2 méthodes présentent de multiples orientations préférentielles. La méthode sol-gel utilisée individuellement présente une seule orientation préférentielle, de même pour la PLD.

S. Monga et al. ^[57]	PZT sur des substrats en verre Corning, l'ITO, et Quartz	-Solvant: Ethylene glycol -Spin coating: 3000 rpm / 30s -Séchage : 400 °C / 5 min -Calcination : 650 °C / 2 h	DRX, SEM, RAMAN, UV-vis	Le PZT a été déposé en film mince sur différents substrats avec formation d'une structure cristalline pérovskite lorsque les échantillons ont été calcinés à 650 °C pendant 2 heures.
N. Godard et al. ^[58]	PZT sur un substrat en silicium platinés Si/SiO ₂ /TiO _x /Pt (111)	-Solvant: 2-methoxyethanol (2ME) et 1-methoxy-2-propanol (1M2P) -Spin coating: 3000 rpm / 30 s -Séchage: 130 °C / 3 min -Pyrolyse : 350 °C / 3 min -Calcination : (RTA) 700 °C / 1min avec une vitesse de (50 °C/s)	DRX, SEM	Les films minces de PZT ont été préparés par 2 solvants différents : 2-methoxyethanol (2ME) et 1-methoxy-2-propanol (1M2P). Il a été découvert que dans les mêmes conditions le (1M2P) propose des meilleurs résultats, en plus d'être moins polluant.

I.7. Propriétés et applications des pérovskites en couches minces :

-Les propriétés des pérovskites en couches minces comme la ferroélectricité, la pyroélectricité, la piézoélectricité, leurs permet d'intégrer un grand nombre de dispositifs électroniques parmi eux : les dispositifs FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) qui sont un circuit de mémoires d'ordinateurs non volatile, les dispositifs passifs intégrés (IPD) trouvent leurs applications dans les LED (Diode électro-luminescente), les ondes de fréquences radio (RF). Les pérovskites en couches minces peuvent aussi facilement s'incorporer dans les dispositifs de microsystèmes électromécaniques (MEMS) en tant que capteurs et actionneurs ^[59].

-Les propriétés de sensibilité de sélectivité et de stabilité (les 3S) des pérovskites en couches minces leurs permettent d'intégrer des applications de capteurs de gaz, tels que des capteurs d'hydrogène qui permettent de retenir l'hydrogène susceptible de fuir à des faibles énergies d'allumage ^[60]. Des capteurs de détection du NO₂ pour le domaine automobile, ainsi que des capteurs pour l'ozone(O₃), des capteurs de CO₂ et de CO, d'humidité ^[61].

-Une autre propriété de certains pérovskites en couches minces est leurs flexibilités pouvant convertir un très faible mouvement en un signal électrique leurs permettant d'intégrer des dispositifs biomédicaux tel que des dispositifs de récolte d'énergie et des nanocapteurs sensibles afin d'établir des diagnostics médicaux ^[62].

-Les propriétés catalytiques des pérovskites en couches minces permettent la dégradation de plusieurs polluants atmosphérique tels que la conversion des Nox en N₂, ainsi que la dégradation des CO et des SO₂ ^[63].

-Dans le domaine de l'opto-électronique, les cellules solaires pérovskites sont réalisées par la technologie des couches minces, ils sont très prometteurs pour la conversion photovoltaïque, ils trouvent des applications en tandem avec des cellules solaires en silicium pour des récoltes d'énergie,

ainsi que la possibilité d'être intégrés dans la conceptions de bâtiments économes en énergie comme des fenêtres photovoltaïques qui convertissent l'énergie solaire en énergie électrique alimentant ainsi les pièces en électricité. Les recherches sont toujours d'actualités dans le but de concevoir des cellules solaires pérovskites semi transparentes et flexibles non polluantes pour l'environnement ^[64]. Toujours dans l'optoélectronique nous pouvons retrouver les pérovskites en couches minces comme photodétecteurs pour la sécurité d'intérieur et pour la surveillance environnementale ^[63].

I.8. Conclusion :

Dans ce premier chapitre de bibliographie, nous avons passé en revue la définition, l'intérêt, et les domaines d'applications des couches minces. Nous avons présenté aussi le phénomène de piézoélectricité, ainsi que les différents matériaux qui composent la famille piézoélectrique en mettant l'accent sur les pérovskites par la présentation de leurs structures cristallines ainsi que quelques exemples de ces matériaux.

Les pérovskites en couches minces suscitent un intérêt croissant pour la communauté des chercheurs. À ce stade plusieurs méthodes d'élaboration ont été mise en place. Nous avons présenté différentes méthodes de dépôt, à savoir les méthodes physiques et chimiques. Ainsi que les propriétés et les applications des couches pérovskites dans divers domaines.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction :

L'objectif de ce travail est de réaliser des couches minces pérovskites par le procédé sol-gel par spin coating. Nous allons présenter le protocole de synthèse des gels pour les matériaux pérovskites suivants :

- Le titano zirconates de plomb : $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT)
- Le baryum titane : BaTiO_3 (BT)

Les paramètres de dépôt, de traitement thermique, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation vont être décrits.

II.2. Synthèse des matériaux :

Le tableau suivant regroupe les produits utilisés pour la synthèse des gels pérovskites ainsi que pour le procédé de nettoyage des substrats :

Tableau II.1 : Propriétés des produits utilisés.

Produit	Formule chimique	Pureté	Densités (Kg/l)	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Acétate de plomb	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99 %	/	379,33	SIGMA ALDRICH
Acétate de baryum	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	99 %	/	255,42	SIGMA ALDRICH
Butoxide de zirconium	$\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	80 Wt % dans le 1-butanol	1,049	383,68	ALDRICH
1-butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	/	0,807-0,812	74,12	PROLABO
Isoprproxyde de titane	$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	97 %	0,96	284,22	ALDRICH
2-propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$	/	0,79	60,10	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	/	0,80	46	SPECILAB
Acétone	CH_3COCH_3	/	0,79	58,08	SUPELCO

Mode opératoire :

a) Mode opératoire du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT) :

Le titano zirconates de plomb (PZT) est élaboré selon les proportions molaires suivantes [H_2O : $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$: $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ = 66,67 : 1 : 0,52 : 0,48] et selon les proportions volumiques suivantes [H_2O : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$ = 1 : 6,67] ^[29].

Dans un 1^{er} bécher 6,32 g d'acétate de plomb $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est dissout dans 20 ml d'eau et laissé sous agitation pour une dissolution complète. Parallèlement dans un 2^{ème} bécher ont introduits 3,20 ml de butoxide de zirconium $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ et 70 ml de butanol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ensuite dans le même bécher 2,40 ml de l'isoprproxyde de titane $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ et 64 ml de propanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$ sont ajoutés simultanément et laissés sous agitation. La solution contenant le plomb est introduite dans une burette et versée goutte à goutte dans le 2^{ème} bécher contenant la solution de zircon et titane. L'agitation est

arrêtée une fois tout le contenu de la burette versé et finalement la solution de PZT est laissée vieillir 24 heures puis séchée dans un bain de sable à 55°C pendant 15 minutes ^[29].

b) Mode opératoire du BaTiO₃ (BT) :

Le baryum titane est élaboré selon les proportions molaires suivantes $[H_2O : Ba(C_2H_3O_2)_2 : Ti(C_3H_7O)_4 = 66,67 : 1 : 1]$ et selon les proportions volumiques suivantes $[H_2O : CH_3CH_2OHCH_3 = 1 : 6,67]$ ^[29].

Dans un 1^{er} bécher 3,65 g d'acétate de baryum $Ba(C_2H_3O_2)_2$ est dissout dans 17,10 ml d'eau et laissé sous agitation pour une dissolution totale. Dans un second bêcheur 4,23 ml d'Isoprproxyde de titane $Ti(C_3H_7O)_4$ et 115 ml de propanol $CH_3CH_2OHCH_3$ sont introduits et mis sous agitation. La solution contenant le baryum est introduite dans la burette et versée goutte à goutte dans la solution contenant le titane. Une fois tout le contenu de la burette versé, l'agitation est arrêtée et la solution de BT est laissée vieillir pendant 24 heures ^[29].

II.3. Réalisation des couches minces pérovskites :

a) Nettoyage des substrats :

Le substrat utilisé pour la réalisation des couches minces pérovskites est en silicium (Si) de « type n » fortement dopé au phosphore (P) avec une orientation cristallographique (100), une résistivité de 0,06 à 0,1 $\Omega.cm$, et une épaisseur de 400-450 μm . Le substrat de silicium est découpé en petit carré d'environ 1,5 cm de côté.

Avant de passer aux dépôts, une étape de nettoyage des substrats est nécessaire afin d'éliminer toutes traces d'impuretés ou d'oxydations. Pour se faire les échantillons sont introduits dans une solution d'acétone chauffée à 60-70 °C pendant 15 min, puis dans une solution d'éthanol à la même température pendant 15 min et finalement les échantillons sont séchés à l'aide d'une pompe à air comprimé.

b) Dépôt par spin coating (centrifuge) :

Les dépôts sont réalisés à l'aide d'une tournette (spin coater) RCD8 de chez « SUSS MicroTec » de l'Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables – URMER de l'université de Tlemcen. Le descriptif de l'appareil est le suivant :



Figure II.1 : Photo du spin coater RCD8 de « SUSS MicroTec ».

- 1- Plateau pour le dépôt des échantillons.

- 2- Vitre de protection qui sert à prémunir le manipulateur d'un éventuel danger.
- 3- Générateur de vide qui permet à l'échantillon d'être maintenu en place lors de la rotation à l'aide d'un système d'aspiration.
- 4- Tableau de commande qui permet la saisie de différents paramètres tels que le temps et la vitesse de rotation grâce au logiciel d'acquisition « TC – Run ».

Le dépôt du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT) et du BaTiO_3 (BT) sont réalisés selon le protocole suivant :

Un volume de 0,5 ml de la solution de PZT est prélevé à l'aide d'une seringue et déposé sur le centre du substrat placé au préalable sur le plateau de dépôt. Une rotation de 3000 RPM (Tours Par Minutes) est enclenchée avec une accélération de 1000 RPM/s pour une durée de 30 secondes, le but étant d'étaler uniformément la solution. Le même protocole a été appliqué pour le BT.

c) Traitement thermique :

Le procédé de séchage :

L'étape qui suit le dépôt des couches minces est le séchage, tout d'abord à température ambiante entre 10 à 15 minutes puis dans une étuve préchauffée à 130 °C pour une durée de 5 minutes. L'objectif principal du séchage est d'évaporer toutes traces de solvants et d'éviter au dépôt de se fissurer.

Le procédé de calcination :

La calcination est le processus qui permet la cristallisation du matériau déposé. Le choix du four est primordial, d'après la littérature le travail avec un four à recuit rapide RTA appelé aussi RTP (rapid thermal process) est recommandé, l'avantage de ce type de four est leur montée rapide en température qui assure la cristallisation du dépôt avec un faible coût en temps et en énergie ^[20]. Les calcinations sont réalisées avec un four de type AS-one RTP System de chez « ANNEALSYS » de l'Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables – URMER de l'université de Tlemcen.

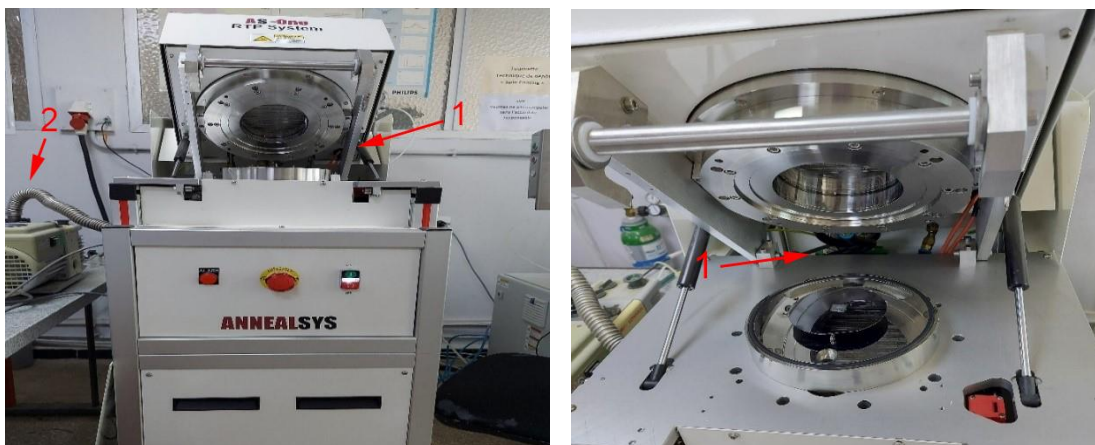


Figure II.2 : Photo du four RTP As-one RTP System de « ANNEALSYS ».

Les compartiments du four RTP sont les suivants :

- 1- Compartiment de traitement en acier inoxydable.
- 2- Système de refroidissement pour le compartiment de traitement.
- 3- Pyromètre et thermocouple pour le contrôle de la température.
- 4- Valve pour le vide et pour les gaz.
- 5- Ordinateur muni d'un logiciel d'acquisition pour le contrôle des différents paramètres.

Les conditions de calcination du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT) et du BaTiO_3 (BT) sont les suivants :

Tableau II.2 : Conditions de calcination du PZT et du BT.

	Température (°C)	Temps (min)	Pas (°C/s)
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT)	550	5	50
	600	5	50
	680	5	50
BaTiO_3 (BT)	600	5	50
	700	5	50
	800	5	50

II.4. Techniques de caractérisation :

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une méthode de caractérisation qui consiste à générer et à envoyer des rayons X sous forme d'un faisceau incident monochromatique sur un matériau de structure cristalline. Ce dernier va diffracter les rayons X qui vont être captés et mesurés. L'analyse par diffraction des rayons X permet entre autres de déterminer les paramètres de maille, le taux de cristallinité ou encore la taille des cristaux. L'application la plus répandue est l'identification des orientations cristallographiques et la composition du matériau par analogie avec la base de données en utilisant un logiciel de traitement, dans notre cas c'est le logiciel « PDXL2 » qui servira pour le traitement.

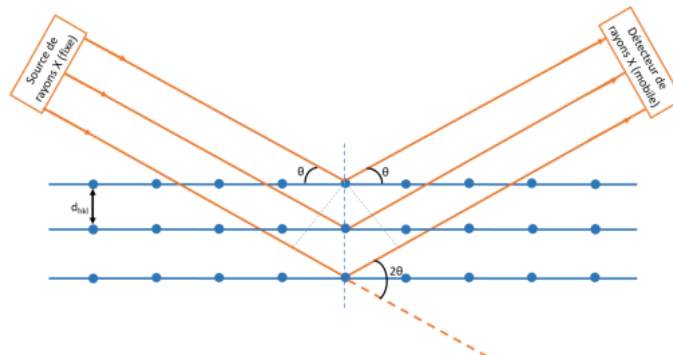


Figure II.3 : Diffraction des rayons X.

Le processus de diffraction est expliqué par la relation de Bragg qui relie la distance inter-réticulaire (la distance entre les plans) où se fait la mesure à un angle 2θ du faisceau diffracté ^[65].

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

d : distance inter-réticulaire

θ : l'angle entre le faisceau incident et la surface du matériau

n : incidence de réflexion

λ : longueur d'onde des rayons X

L'utilisation de la DRX en incidence normale n'est pas appropriée pour les couches minces, du fait qu'en incidence directe, l'interaction entre les rayons X et le matériau produit un faible signal pour la couche supérieure (dépôt) et un fort signal pour la couche inférieure (substrat) rendant l'analyse du dépôt complexe. Afin de remédier à ce problème, l'utilisation de la DRX en incidence rasante (GIDRX) est nécessaire. Un faible angle incident (inférieur à 10°) permet l'interaction du faisceau incident avec la surface du dépôt ^[65].

L'analyse des échantillons de PZT et BT par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIDRX) est réalisée par le X-RAY DIFFRACTOMETER Ultima IV de chez « Rigaku » de l'Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables – URMER de l'université de Tlemcen, selon les conditions ci-dessous :

- Vitesse de balayage : $3^\circ / \text{min}$
- Pas : $0,02^\circ$
- Gamme 2θ : de 10° à 80° pour le (PZT) et (BT)
- Source de radiation : Cuka (anticathode de cuivre) de longueur d'onde $\lambda = 1,5148 \text{ \AA}$



Figure II.4 : Photo du DIFFRACTOMETER Ultima IV de « Rigaku ».

II.4.2. Spectroscopie Raman :

Le Raman est une méthode d'analyse qui consiste à l'étude des transitions vibrationnelles à travers l'interaction entre la lumière et la matière. L'échantillon à caractériser est excité avec un faisceau de lumière monochromatique, une partie majoritaire du faisceau est transmise et une partie minoritaire est « diffuse ». L'analyse de la lumière diffusée est répartie selon trois types :

La diffusion Rayleigh qui est majoritaire si ($\lambda_{\text{incident}} = \lambda_{\text{diffuse}}$), la diffusion Stokes et anti-Stokes qui sont minoritaires, si la lumière est absorbée ($\lambda_{\text{incident}} < \lambda_{\text{diffuse}}$) on parle de la diffusion Stokes et dans le cas où la lumière est cédée ($\lambda_{\text{incident}} > \lambda_{\text{diffuse}}$) on parle alors de la diffusion anti-Stokes.

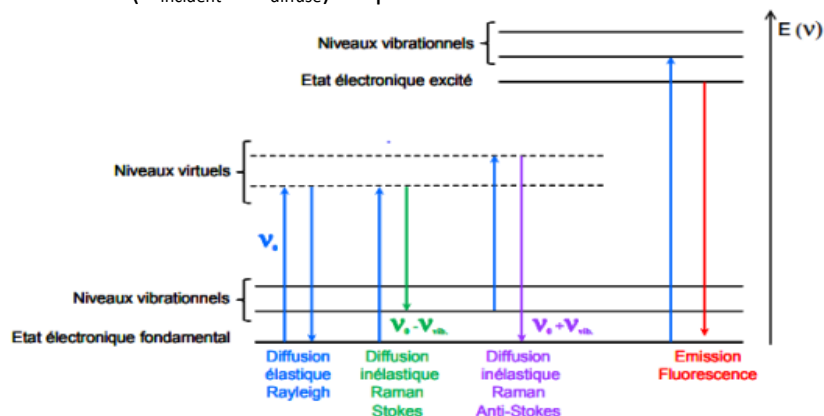


Figure II.5 : Les types de diffusions Raman.

L'analyse par spectroscopie Raman permet principalement la caractérisation de la structure moléculaire et l'identification des phases qui composent le matériau. L'analyse de nos échantillons sont réalisé avec le microscope Raman LabRAM HR Evolution de chez « HORIBA scientific » avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$.

II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui consiste à étudier les transitions vibrationnelles des molécules lorsqu'elles subissent une irradiation électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge entre ($0,8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en comparaison avec l'infrarouge classique (IR) permet une analyse plus rapide et plus précise de l'échantillon, car en FTIR la lumière envoyée sur l'échantillon est un ensemble de plusieurs fréquences lumineuses qui permet une collecte simultanée des données. Le principe de la spectroscopie (FTIR) consiste à diriger un rayon infrarouge vers un interféromètre qui est une combinaison de miroirs réfléchissants appelée communément (interféromètre de Michelson), le faisceau va traverser l'échantillon et atteindre un détecteur qui va produire un signal, ce dernier sera transformé par la suite en un spectre d'absorbance.

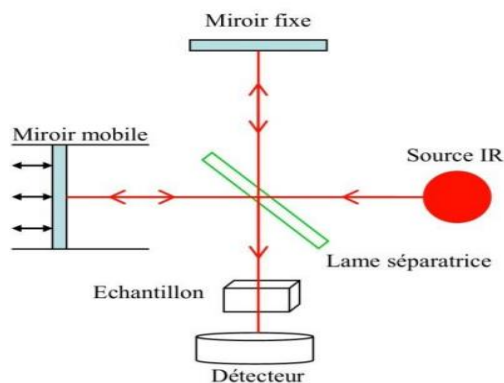


Figure II.6 : Principe de la spectroscopie FTIR ^[66].

L'appareil utilisé pour l'analyse est le Cary 600 Series FTIR de chez « Agilent Technologies ».

II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le MEB est une technique d'analyse qui consiste à topographier la surface d'un échantillon afin de construire une image tridimensionnelle de ce dernier. Le principe consiste à générer et à envoyer un faisceau très fin d'électrons (électrons primaires) par le biais d'un canon à électrons, le faisceau passe par un système de lentilles condensatrices qui vont accélérer et condenser le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. L'interaction des électrons primaires avec l'échantillon vont émettre différents types de signaux à savoir : des électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons d'Auger, etc... qui vont ensuite être captés par un détecteur approprié, à noter que chaque type de signal est destiné à une formation d'image bien définie. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont les plus couramment utilisés notamment dans l'analyse topographique et morphologique des échantillons.

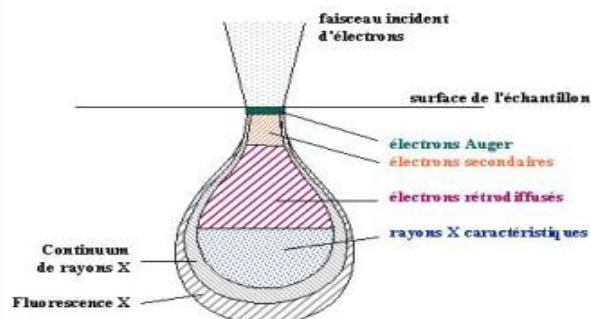


Figure II.7 : Signaux produits par l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon ^[67].

Le balayage du faisceau d'électrons primaires et les électrons secondaires captés permettent de reconstituer la morphologie et la topographie de l'échantillon. Dans le cas de nos échantillons c'est l'appareil TM-1000 de chez « HITACHI » de l'Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables – URMER de l'université de Tlemcen qui va être utilisé.

II.5. Conclusion :

Dans ce deuxième chapitre expérimental, nous avons décrit le protocole de réalisation des couches minces pérovskites du PZT et BT en décrivant : le mode opératoire pour la synthèse des gels, le processus de dépôt et de traitement thermique, ainsi qu'une description des différentes techniques de caractérisation structurale employée.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction :

L'étude structurale des couches minces pérovskites du PZT et BT sont réalisée par des méthodes d'analyse spectroscopiques à savoir : DRX, Raman, FTIR et microscopique à l'aide d'un MEB.

III.2. Caractérisation du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ sur Silicium :

a) Analyse DRX :

Les diffractogrammes de la figure (III.1) représentent le matériaux $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ déposé sur du silicium (100). La figure (III.1 – a) présente le diffractogramme du PZT calciné à 680 °C. Sur cette même figure est illustré le spectre DRX relatif au silicium (le substrat sur lequel sont déposés les composés du PZT). La figure (III.1 – b) présente l'effet de la température de calcination sur la cristallisation de la couche déposée.

La figure (III.1 – a) indique premièrement les pics caractéristiques du silicium situés à $2\theta = 54,4^\circ$, $56,1^\circ$, $74,9^\circ$ avec une forte intensité pour celui de $54,4^\circ$, ceci est probablement dû à la faible épaisseur de la couche malgré que l'analyse DRX a été effectuée en incidence rasante, ceci n'a pas empêché l'apparition des pics indicateur du silicium. Le PZT calciné à 680 °C présente une structure pérovskite, de composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ de structure cristalline monoclinique et de paramètres de maille ($a = 10,01 \text{ \AA}$, $b = 5,64 \text{ \AA}$ et $c = 5,74 \text{ \AA}$) et d'angles $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 125,10^\circ$ appartenant au groupe d'espace Cc et de groupe ponctuel de symétrie $\bar{2}$ appelé aussi m. Les pics caractéristiques du pérovskite PZT sont situés à $2\theta = 21,9^\circ$, $31,2^\circ$, $38,8^\circ$, $44,8^\circ$, $50,5^\circ$, $55,3^\circ$, $65,2^\circ$ et correspondent respectivement aux orientations des plans (100), (110), (111), (200), (210), (211), (202). Des résultats similaires ont été obtenus pour des températures de calcination avoisinant 680 °C, N. Godard et al ^[58], ainsi que P. Shi et al ^[56] ont obtenus une structure pérovskite à une température de 700 °C.

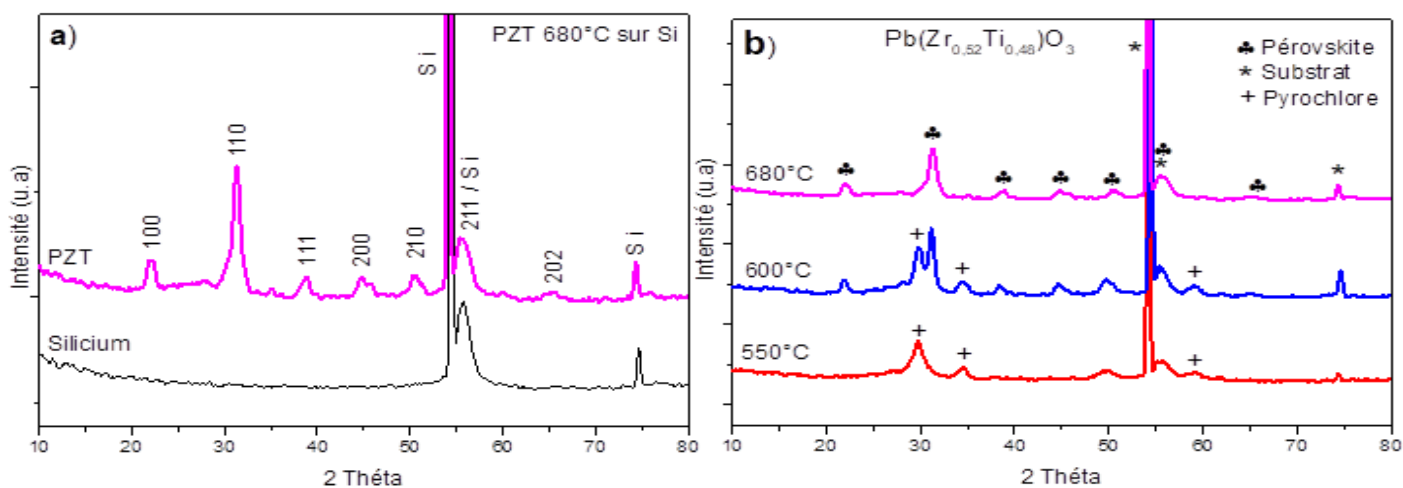


Figure III.1 : Diffractogrammes du PZT sur silicium : **a)** PZT calciné à 680 °C et **b)** effet de la température de calcination.

Comme cité précédemment le PZT calciné à 680 °C à une structure monoclinique, cette phase monoclinique est une transition de la phase tétragonale vers la phase rhomboédrique, elle se situe aux alentours de la phase morphotrope ^[68].

La figure (III.1 – b) indique que la cristallisation commence à avoir lieu à partir de 550 °C et 600 °C néanmoins des pics indésirables sont observés à des positions $2\theta = 29,8^\circ$, $34,3^\circ$, $59,1^\circ$. D'après la littérature ces derniers correspondent au pyrochlore (PbO) ^[69] ^[70]. Avec l'augmentation de la

température de calcination les pics indicateurs du PbO diminues drastiquement comme constaté pour le PZT calciné à 680 °C.

b) Analyse Raman :

La figure (III.2) présente le spectre Raman du silicium avec une bande caractéristique à 524 cm^{-1} et c'est la même que celle de l'échantillon d'étalonnage de l'appareil.

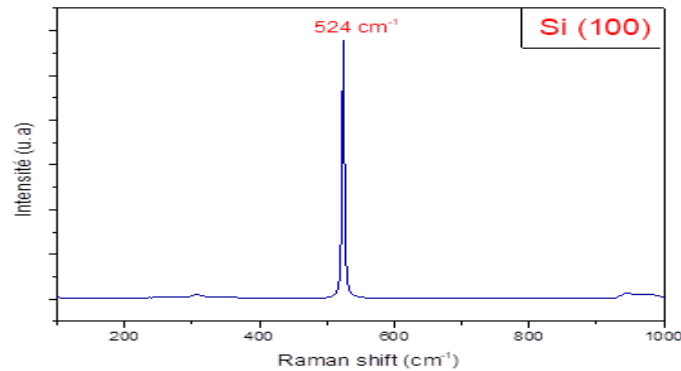


Figure III.2 : Spectre Raman du silicium.

Spectre Raman du PZT :

Le spectre Raman de la figure (III.3) représente le dépôt du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ calciné à 680 °C sur silicium. Les bandes situées à 125, 203 et 333 cm^{-1} représentent respectivement les modes de vibration $A_1(\text{LO})$, $E(\text{TO})$ et $A_1(\text{TO})$, ces derniers correspondent aux vibrations de l'octaèdre MO_6 avec ($M = \text{Zr}$ ou Ti) [71]. Les bandes situées à 548 et 599 cm^{-1} représentent respectivement les modes de vibrations $E(\text{TO})$ et $A_1(\text{TO})$ relatives aux vibrations des liaisons O-M-O [71]. Quant à la bande située à 735 cm^{-1} , cette dernière représente les modes de vibrations $E(\text{LO}) + A_1(\text{LO})$ qui corresponde aux vibrations d'élongation des liaisons M-O [72]. La bande située à 279 cm^{-1} représente le mode de vibration $B_1 + E$ [73], la dernière bande située à 524 cm^{-1} correspond au silicium. Les 7 modes de vibration énumérée sont indicateurs de la phase morphotropique du PZT de ratio $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$. Cette dernière est constituée d'un mélange de phases rhomboédrique et tétragonale [28]. Comme cités dans les travaux de A. Shoghi et al [72], A. Datta et al [74], M E A. Brix Nigassa et al [75].

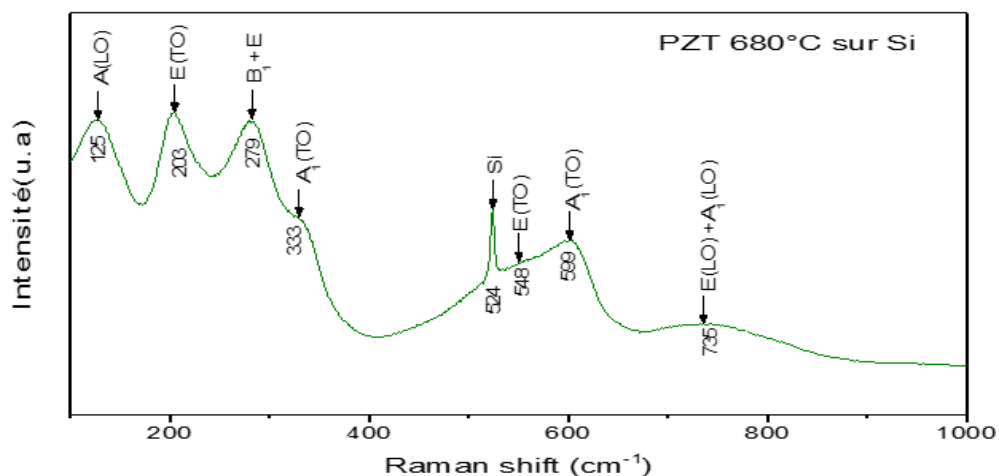


Figure III.3 : Spectre Raman du PZT calciné à 680°C sur silicium.

Le spectre Raman ci-dessous appartient au travail de M.D. Gonçalves et al [76]. Ce dernier confirme davantage le fait que notre matériau est de phase morphotropique en comparant l'allure du spectre

PZT morphotropique (Zr/Ti = 52/48) avec le spectre du PZT de phase tétragonale (Zr/Ti = 80/20) et du spectre de PZT de phase rhomboédrique (Zr/Ti = 20/80).

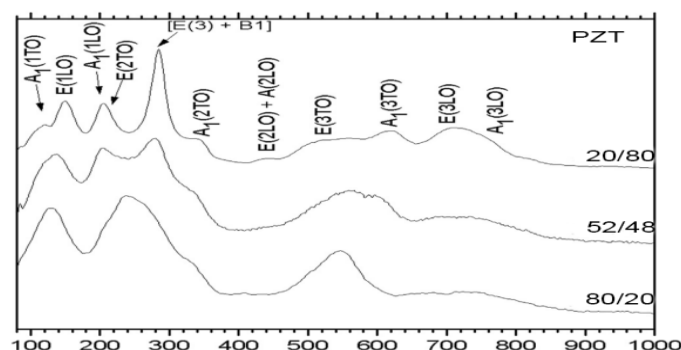


Figure III.4 : Spectre Raman de M.D. Gonçalves ^[76].

Les structures rhomboédrique et tétragonale sont des structures non centrosymétriques et viennent confirmer encore plus la propriété de « piézoélectricité » que possède notre matériau ^[17].

La figure (III.5) présente les spectres Raman pour l'étude de la température de calcination sur le composé PZT déposé sur silicium. Les résultats pour le PZT calciné à 550 °C et 600 °C indiquent l'absence des bandes caractéristiques des phases rhomboédrique et tétragonale comme illustré pour le PZT 680 °C présent dans la figure (III.3). Seule une bande caractéristique située à 145 cm⁻¹ est attribuée à la phase pyrochlore ^[77]. Plus la température de calcination augmente plus la bande indicatrice du pyrochlore diminue jusqu'à disparaître pour le PZT calciné à 680 °C. Ces résultats concordent avec les précédents résultats de la DRX (figure III.1 – b).

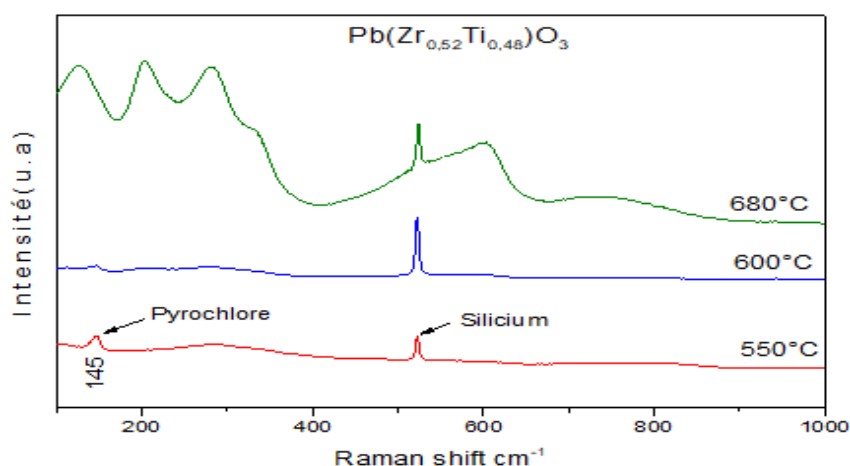


Figure III.5 : Spectre Raman du PZT déposé sur silicium calciné à différentes températures.

c) Analyse FTIR :

La figure (III.6 – a) représente le spectre infrarouge à transformée de Fourier du pérovskite PZT calciné à 680 °C sur silicium. Les bandes caractéristiques du PZT sont situées entre 400 et 800 cm⁻¹ ^[78] et correspondent aux vibrations des liaisons Métal-Oxygène (M-O) avec M = (Pb, Zr, Ti) ^[79]. Il est possible aussi de distinguer la bande située à 645 cm⁻¹ qui correspond à la vibration du Ti-O-Ti, cela confirme la

structure ABO_3 . Ces résultats confirment la formation d'une structure pérovskite pure, La dernière bande située à 1068 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons Si-O-Si ^[80]. La figure (III.6 – b), présente l'influence de la température de calcination sur le PZT déposé sur silicium. Cette dernière indique une diminution dans l'intensité des bandes caractéristiques des liaisons (M-O) et (Ti-O-Ti) pour les températures de 550 °C et 600 °C en comparaison avec le PZT calciné à 680 °C .

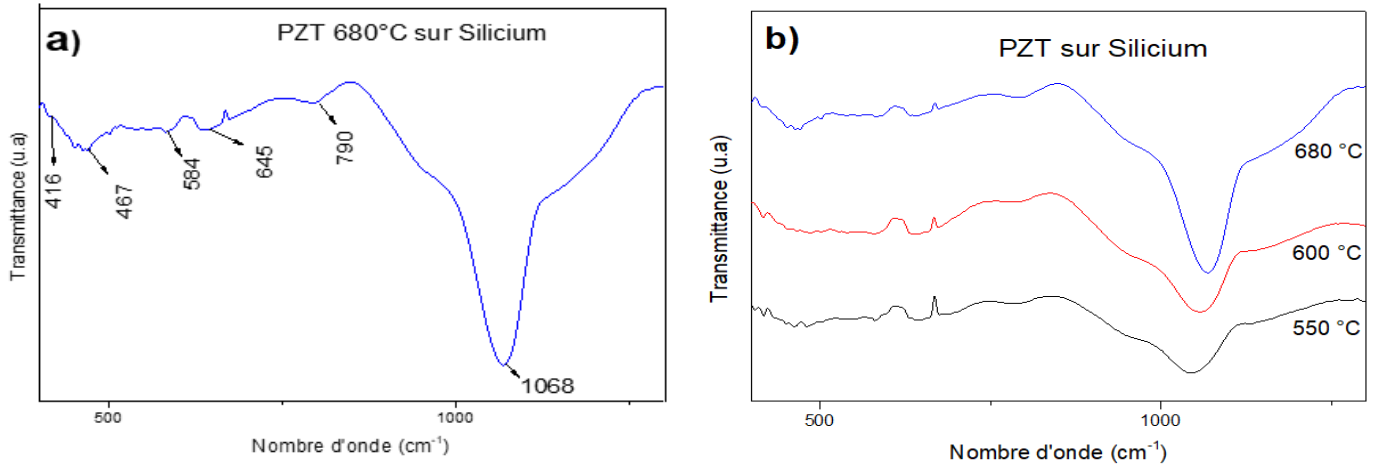


Figure III.6 : Spectre FTIR du PZT déposé sur silicium : **a)** calciné à 680 °C et **b)** calciné à différentes températures.

d) Analyse MEB :

La figure (III.7 – a) présente la photo MEB en surface pour un échantillon de silicium (100) nettoyé, la figure (III.7 – b) montre une photo MEB en surface du PZT déposé sur silicium calciné à 680 °C , cette dernière indique clairement un manque d'homogénéité du film en comparaison avec les résultats obtenus par S. Monga et al ^[57] et par P. Shi et al ^[56].

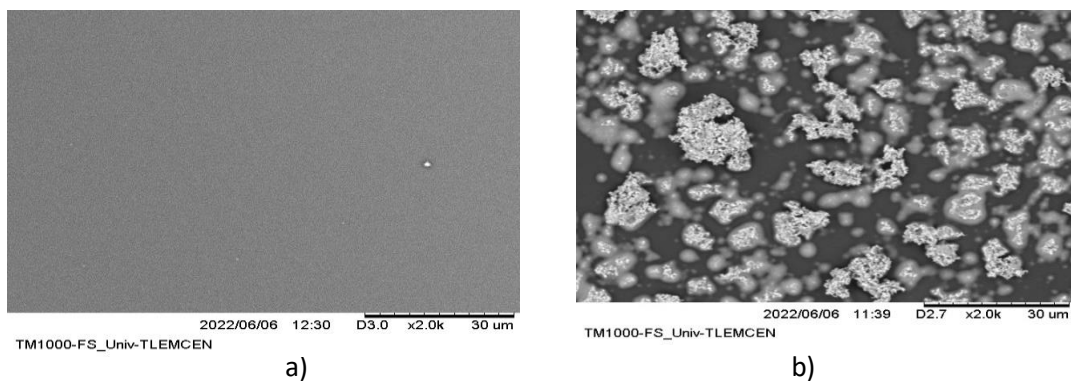


Figure III.7 : Analyse MEB en surface pour : **a)** du silicium **b)** PZT déposé sur silicium calciné à 680 °C .

La figure (III.8) présente l'analyse MEB en clivage pour l'échantillon du PZT déposé sur silicium. L'objectif consiste à déterminer l'épaisseur de la couche déposée, afin de vérifier si cette dernière respecte la gamme des couches minces comprise entre $(0,1\text{ et }10\text{ }\mu\text{m})$ ^[5]. Le résultat MEB indique une épaisseur de $3,67\text{ }\mu\text{m}$ pour la couche déposée et qui permet d'en déduire qu'il s'agit d'une couche mince.

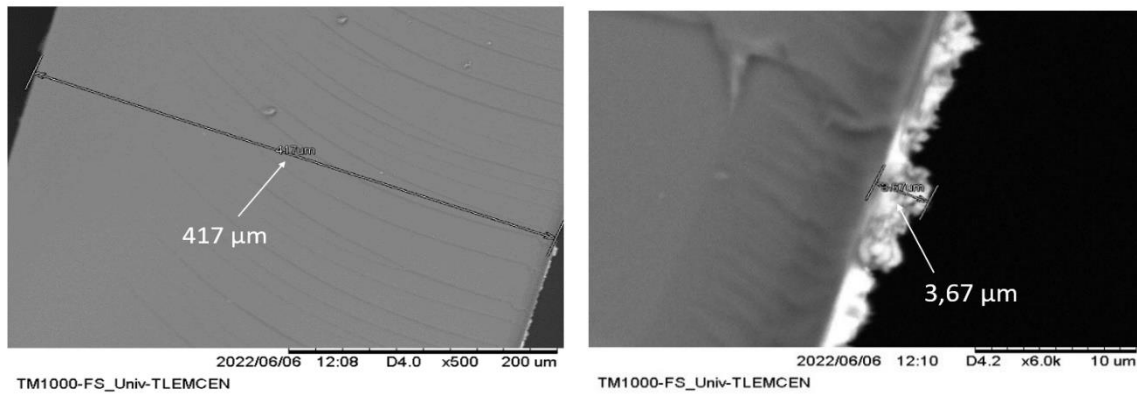


Figure III.8 : Analyse MEB en clivage pour le PZT 680 °C déposé sur silicium.

III.3. Caractérisation du BaTiO₃ sur Silicium :

a) Analyse DRX :

Le diffractogramme illustré sur la figure (III.9), présente le matériaux BaTiO₃ déposé sur du silicium et calcinées à différentes températures 600, 700, 800 °C.

Les résultats montrent qu'à partir de 600 °C la cristallisation du BaTiO₃ commence déjà à avoir lieu.

Le BT calciné à 800 °C devait présenter la meilleure structure cristalline comme mentionnée dans la littérature par B. Bajac et al ^[47], H. Aminirastabi et al ^[46], L. Huang et al ^[81]. Mais ce dernier a probablement subi une détérioration de sa structure lors de l'analyse MEB en clivage. Le traitement du BT calciné à 700 °C avec le logiciel PDXL2 a donné une structure cristalline quadratique (tétragonale), avec les paramètres de maille suivant : ($a = b = 4,01 \text{ \AA}$ et $c = 4,03 \text{ \AA}$) et d'angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ appartenant au groupe d'espace P4mm et de groupe ponctuel de symétrie 4mm. Les pics caractéristiques du pérovskite (BT) sont situés à $2\theta = 22,1^\circ, 31,5^\circ, 38,8^\circ, 45,2^\circ, 50,9^\circ, 56,1^\circ, 65,9^\circ, 79,2^\circ$ et correspondes respectivement aux orientations des plans (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (113/311).

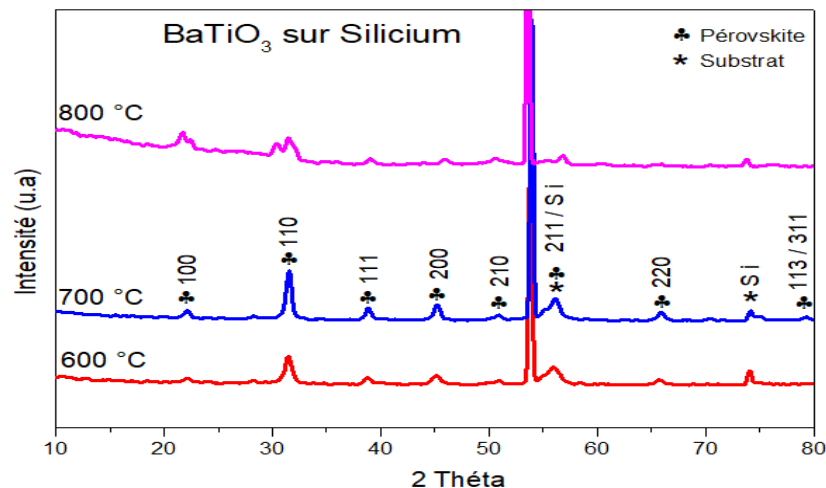


Figure III.9 : Diffractogramme de BaTiO₃ déposé sur silicium calciné à différentes températures.

b) Analyse Raman :

La figure (III.10) présente le spectre Raman du BaTiO₃ calciné à 800 °C sur silicium. La bande située à 185 cm^{-1} correspond au mode de vibration A_1+E (TO) et A_1+E (LO) qui indique les vibrations du Ba avec

l'octaèdre TiO_6 . Les bandes situées à 256 et 523 cm^{-1} représentent respectivement les modes de vibrations $A_1(\text{TO})$ et $E(\text{TO}) + A_1(\text{TO})$ et correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons O-Ti-O et Ti-O. Il est à noter que la bande à 523 cm^{-1} est probablement confondue avec la bande caractéristique du silicium présente à 524 cm^{-1} . La bande située à 307 cm^{-1} correspond au mode $B_1+E(\text{TO}+\text{LO})$ qui indique les vibrations des liaisons Ti-O. La dernière bande située à 717 cm^{-1} représente le mode $E(\text{LO}) + A_1(\text{LO})$ et correspond aux vibrations des liaisons O-Ti-O [82]. Les 5 modes de vibration énumérés sont de la phase tétragonale du BaTiO_3 comme mentionnés dans les travaux de S. Kappadan et al [83], S. Behera et al [84] et L. Huang et al [81].

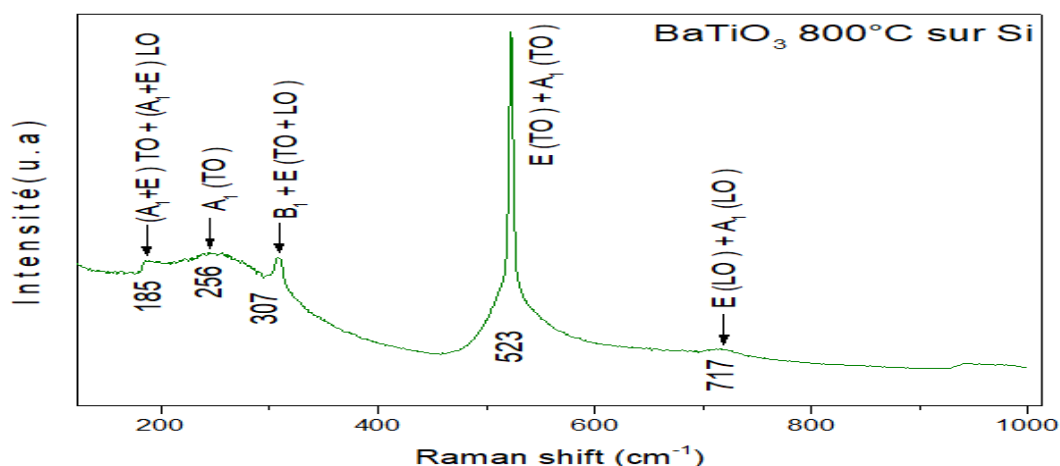


Figure III.10 : Spectre Raman du BT déposé sur silicium calciné à 800 °C.

La figure (III.11) présente les spectres Raman pour l'étude de l'effet la température de calcination sur le composé BT déposé sur silicium. Les résultats du spectre pour le BT calciné à 600 °C en comparaison avec le BT calciné à 700 °C et 800 °C indiquent l'absence des bandes caractéristiques de la phase tétragonale, comme mentionné pour le BT calciné à 800 °C dans la figure (III.10). Seule la bande caractéristique située à 307 cm^{-1} est observée. La faible netteté de cette dernière indique une prédominance de la phase cubique [47] [81]. Avec l'augmentation de la température elle devient plus nette ce qui confirme la phase tétragonale pour le BT à des températures de 700 °C et 800 °C.

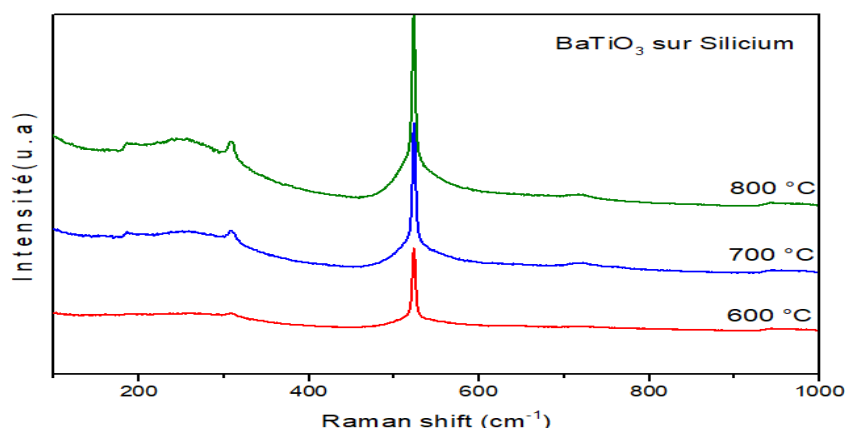


Figure III.11 : Spectre Raman du BT déposé sur silicium calciné à différentes températures.

c) Analyse FTIR :

La figure (III.12 – a) représente le spectre infrarouge à transformée de Fourier du pérovskite BT

calciné à 800 °C sur silicium. Les bandes caractéristiques du BT sont situées entre (400 et 600) cm^{-1} . Les bandes situées à 418, 438, 581 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons O-Ti-O et Ti-O [83] [85]. Il est possible de distinguer la bande située à 543 cm^{-1} qui indique les vibrations des liaisons Ti-O ainsi que les vibrations des liaisons Ba avec les oxygènes de l'octaèdre TiO_6 [86]. La dernière bande située à 1087 cm^{-1} représente les vibrations des liaisons Si-O-Si [80]. La figure (III.12 – b) montre l'influence de la température de calcination sur le BT déposé sur silicium. Cette dernière indique une diminution dans l'intensité des bandes caractéristiques situées entre (400 et 600) cm^{-1} notamment pour le BT calciné à 600 °C en comparaison avec le BT calciné à 800 °C.

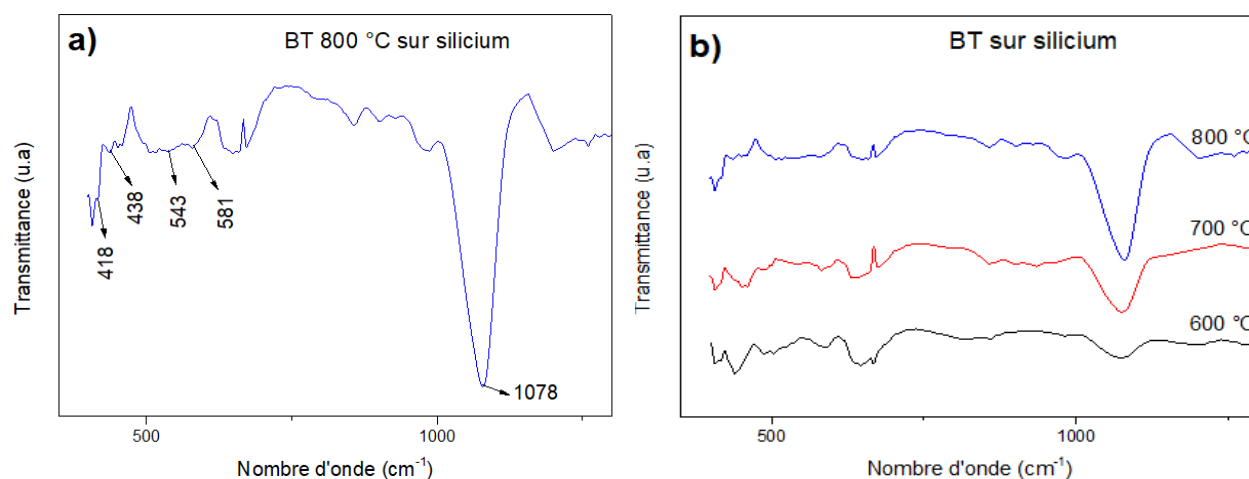


Figure III.12 : Spectre FTIR du BT déposé sur silicium : **a)** calciné à 800 °C et **b)** calciné à différentes températures.

d) Analyse MEB :

La figure (III.13) présente une photo MEB en surface du BT déposé sur silicium calciné à 800 °C, tout comme le PZT, le BT indique la formation d'une couche non-homogène sur la surface du silicium en comparaison avec littérature par A. Debnath et al [87], C. Diao et al [88] ou encore S. Behera et al [84].

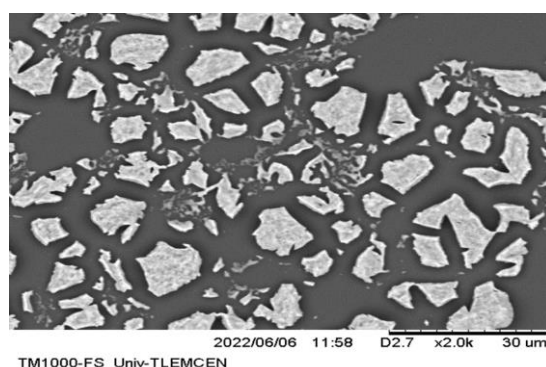


Figure III.13 : Analyse MEB en surface du BT déposé sur silicium calciné à 800 °C.

La figure (III.14) présente l'analyse MEB en clivage du BT sur silicium calciné à 800 °C. Les résultats indiquent que l'épaisseur de la couche du BT est de 2,91 μm . Cette dernière rentre dans la gamme des couches minces comprise entre (0,1 et 10 μm) [5].

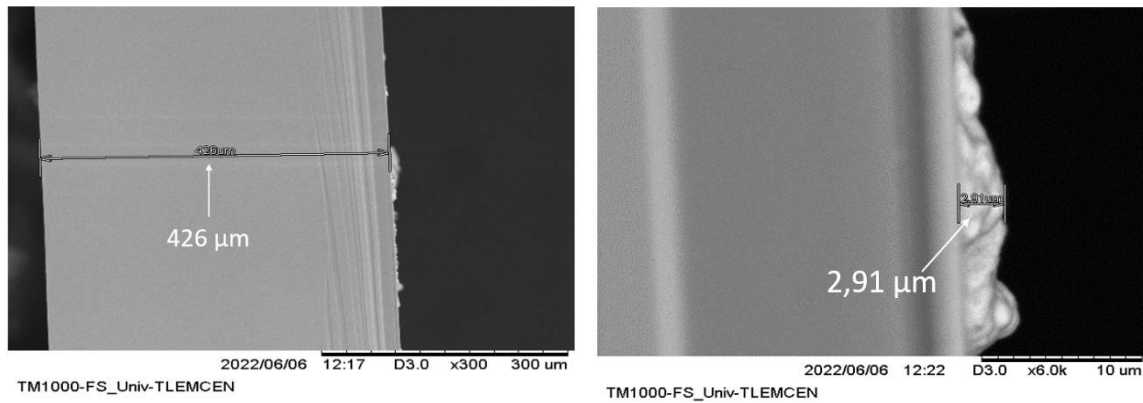


Figure III.14 : Analyse MEB en clivage pour le BT 800 °C déposé sur silicium.

III.4. Conclusion :

Dans ce troisième chapitre de résultats et discussion sont présentés les résultats des méthodes d'analyse par spectroscopie DRX, Raman et FTIR et par microscopie MEB pour les pérovskites PZT et BT déposé sur un substrat de silicium.

Les résultats DRX pour le PZT sur silicium calciné à 680 °C indiquent une structure pérovskite sans phase pyrochlore indésirable en comparaison avec le PZT à 550 et 600 °C. Les résultats Raman révèlent l'existence des phases rhomboédrique et tétragonale pour le PZT à 680 °C en comparaison avec les températures de 550 et 600 °C. Les résultats FTIR viennent confirmer l'obtention de la structure pérovskite pour le PZT. En dernier, l'analyse MEB indique l'obtention d'une couche non homogène sur la surface du silicium, ainsi que sur l'épaisseur qui vient confirmer l'obtention d'une couche mince.

Les résultats DRX pour le BT sur silicium indiquent une structure pérovskite à partir de 600 °C, les résultats Raman pour le BT calciné à 700 et 800 °C indiquent la présence d'une phase tétragonale majoritaire notamment pour le BT calciné à 800 °C en comparaison avec le BT calciné à 600 °C. Les résultats FTIR confirment l'obtention d'une structure pérovskite pour le BT. De la même manière que pour le PZT l'analyse MEB révèle la formation d'une couche mince non homogène du BT sur silicium.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

L'ensemble de ces travaux ont été réalisés dans le but d'élaborer des couches minces pérovskites pour les matériaux $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PZT) et BaTiO_3 (BT) par voie sol gel en spin coating, afin de d'achever une étude structurale sur ces derniers, plusieurs méthodes de caractérisation sont exploitées, à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB).

Après avoir élaborer les couches minces des pérovskites PZT et BT sur des substrats en silicium, ces derniers ont fait l'objet de l'étude du traitement thermique afin de déterminer les conditions optimales pour l'obtention de la structure pérovskite.

L'analyse DRX a été réalisée dans un premier temps pour vérifier l'obtention de la structure pérovskites et en deuxième lieu pour étudier l'influence de la température de calcination. Les résultats récoltés indiquent que pour le PZT et BT, la cristallisation commence à avoir lieu respectivement à partir de 550 °C et 600 °C. L'analyse DRX, révèle des informations tel que la structure cristalline, les paramètres de maille, les groupes d'espace, les groupes de symétries, ainsi que sur les l'orientations des plans.

En ce qui concerne la spectroscopie Raman, cette dernière révèle des informations sur les modes de vibrations des liaisons qui nous permette l'identification des différentes phases que comporte nos matériaux pérovskites. Les résultats obtenus, ont montré que les couches du PZT et du BT déposées sur silicium procurent un caractère piézoélectrique.

Quant à la spectroscopie FTIR, cette dernière est complémentaire de l'analyse Raman et nous informe sur les vibrations des liaisons, indiquant ainsi l'obtention de la structure pérovskite.

L'analyse par microscopie MEB, en surface permet de fournir des informations sur la morphologie des échantillons, par ailleurs l'analyse MEB en clivage révèle des informations dimensionnelles sur l'épaisseur du substrat et du dépôt pérovskite, et par conséquent nous indique s'il s'agit d'une couche mince, ultraminces, ou encore épaisse. Les résultats MEB des couches de PZT et de BT, ont montré la formation des couches non-homogènes, mais les épaisseurs estimées des couches après clivage, ont confirmé la formation des couches minces.

L'ensemble des résultats obtenus, permet de conclure le succès de la formation des couches minces de type pérovskites à base de PZT et de BT minces. Afin d'améliorer la qualité structurales et morphologiques des couches obtenues, nous suggérons les perspectives suivantes :

- ✓ L'ajout d'un solvant de gélification durant l'élaboration des pérovskites permettrait l'obtention de couches mince avec une meilleure homogénéité
- ✓ Une étape de pré-calcination permettrait d'éliminer les solvant encore présents. À noter que tout comme l'étape de calcination, cette dernière influe sur l'orientation préférentiel des dépôts pérovskites
- ✓ Modifier l'épaisseur de la couche mince en variant les paramètres pour le spin coating (vitesse et le temps) de rotation afin d'observer leurs effets sur l'homogénéité de la couche et sur les propriétés structurales du dépôt

- ✓ Varier les paramètres de vitesse et temps de calcination pour voir leurs influences sur la cristallisation et sur l'orientation préférentiel du matériau
- ✓ Utiliser la microscopie à force atomique AFM pour une analyse plus approfondie de la surface (de l'ordre du nanos)
- ✓ Effectuer des caractérisations électriques qui confirmerait la propriété de piézoélectricité et essayer de leurs trouver des applications bien déterminées

REFERENCES

- [1] J. Thirumalai in *Introductory Chapter: The Prominence of Thin Film Science in Technological Scale*, Vol. (Ed. J. Thirumalai), IntechOpen, **2017**, pp. 4-13.
- [2] L. Song, S. Glinšek and E. Defay, *Applied Physics Reviews* **2021**, 8, 41315-41346.
- [3] H. Dislich, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 80, 115-121.
- [4] A. K. Bankoti in *Synergistic study on electrochemically deposited thin film with a spectrum from micro to nano range structures*, Magister thesis - University of Rourkela, **2009**.
- [5] N. Chaban in *Innovating in the engineering of the thin oxide film strains : piezoelectric substrates.*, Thèse de doctorat - Université de Grenoble, **2012**.
- [6] Ö. Tüzün in *Polycrystalline silicon films by aluminium induced crystallization and epitaxy : synthesis, characterizations and solar cells*, Thèse de doctorat - Université of Strasbourg, **2009**.
- [7] A. Ziani in *Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrides, de la photocatalyse à la microélectronique*, Thèse de doctorat - Université Européenne de Bretagne, **2009**.
- [8] H. Slimi in *Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques*, Thèse de doctorat - Université du Littoral Côte d'Opale et Université de Sfax. Faculté des sciences, **2019**.
- [9] P. Curie and J. Curie, *Bulletin de Minéralogie* **1880**, 3, 90-93.
- [10] F. Giraud in *Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive*, Thèse de doctorat - Université de Lille, **2002**.
- [11] M. E. A. Brixi Nigassa in *Conception et réalisation d'un micro-actionneur a forte amplitude de déflexion*, Thèse de doctorat - Université de Tlemcen, **2018**.
- [12] A. BENAYAD in *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, Thèse de doctorat - Université de Lyon, **2005**.
- [13] Y. Poplavko and Y. Yakymenko in *4 - Pyroelectricity*, Vol. (Eds.: Y. Poplavko and Y. Yakymenko), Woodhead Publishing, **2020**, pp. 131-159.
- [14] T. Mitsui in *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, Vol. (Eds.: W. Martienssen and H. Warlimont), Springer Berlin Heidelberg, **2005**, pp. 903-938.
- [15] M. Cuffe in *Piezoelectric micro-actuators Micro-actionneurs piézoélectriques*, Thèse de doctorat - Université de Grenoble, **2011**.
- [16] T. Richardot in *Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence*, Thèse de doctorat - Université François-Rabelais de Tours, **2016**.
- [17] S. Tu, Y. Guo, Y. Zhang, C. Hu, T. Zhang, T. Ma and H. Huang, *Advanced Functional Materials* **2020**, 30, 2005158-2005189.
- [18] L. Wang, Y. Li, L. Zhao, Z. Qi, J. Gou, S. Zhang and J. Z. Zhang, *Nanoscale* **2020**, 12, 19516-19535.
- [19] S. Fujishima, H. Ishiyama, A. Inoue and H. Ieki, *30th Annual Symposium on Frequency Control* **1976**, pp. 119-122.
- [20] E. Defay in *Élaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes*, Thèse de doctorat - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1999**.
- [21] I. Bhat in *3 - Physical properties of gallium nitride and related III–V nitrides*, Vol. (Ed. B. J. Baliga), Woodhead Publishing, **2019**, pp. 43-77.
- [22] K. V. Galloway and N. M. Sammes in *FUEL CELLS – SOLID OXIDE FUEL CELLS | Anodes*, Vol. (Ed. J. Garcke), Elsevier, **2009**, pp. 17-24.
- [23] M. Glazer, *Applied Crystallography* **2002**, 58, 1075-1075.
- [24] Z. Yi, N. H. Ladi, X. Shai, H. Li, Y. Shen and M. Wang, *Nanoscale Advances* **2019**, 1, 1276-1289.
- [25] A. Setyadi, F. Nurosyid and Y. Iriani, *AIP Conference Proceedings* **2019**, pp. 20034-20041.
- [26] B. Matthias and A. von Hippel, *Physical Review* **1948**, 73, 1378-1384.
- [27] M. Shuaib and D. Hall *Key Engineering Materials - KEY ENG MAT* **2010**, 442, 415-421.
- [28] P. K. Panda and B. Sahoo, *Ferroelectrics* **2015**, 474, 128-143.
- [29] Z. Choukchou-Braham in *Élaboration des matériaux pérovskites*, Mémoire de master - Université de Tlemcen, **2021**.
- [30] K. V. Madhuri in *10 - Thermal protection coatings of metal oxide powders*, Vol. (Ed. Y. Al-Douri), Elsevier, **2020**, pp. 209-231.

- [31] M. A. Hameed, R. K. Jamal, K. A. Aadim and S. S. Al-Awadi, *Journal of Optoelectronics and Photonics* **2015**, 6, 43-46.
- [32] T. Fourcade in *Études des propriétés mécaniques de matériaux métalliques en couches minces*, Thèse de doctorat - Université de Toulouse, **2013**.
- [33] Y. Gul in *Spin Dependent Transport in Semiconductor Nanostructures*, Doctoral thesis - University of College London, **2018**.
- [34] L. Fouquat in *Étude par photoémission d'interfaces métal/oxyde et métal/semiconducteur élaborées par épitaxie par jet moléculaire*, Thèse de doctorat - Université de Lyon, **2018**.
- [35] B. Stannowski, R. E. I. Schropp, R. Wehrspohn and M. Powell, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 299, 1340-1344.
- [36] Q. Zhang, D. Sando and N. Valanoor, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4, 4092-4124.
- [37] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen and J. Ramos-Barrado, *Journal of Crystal Growth* **2003**, 247, 497-504.
- [38] H. MOUALKIA in *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)*, Thèse de doctorat - Université de Mentouri-Constantine, **2014**.
- [39] P. Roy, J. R. Ota and S. K. Srivastava, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 1912-1917.
- [40] E. Y. Muslih and B. Munir in *Fabrication of ZnO thin film through chemical preparations*, Vol. (Eds.: Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar and H.-S. Shin), intechOpen, **2018**, pp. 46-57.
- [41] Y. Chao-Qun in *Sol-Gel Processes of Functional Powders and Films*, Vol. (Ed. S. Chandraleka), intechOpen, **2017**, pp. 32-50.
- [42] I. A. Neacșu, A. I. Nicoară, O. R. Vasile and B. Ș. Vasile in *Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering*, Vol. (Ed. A. M. Grumezescu), William Andrew Publishing, **2016**, pp. 271-295.
- [43] R. Swartwout, M. T. Hoerantner and V. Bulović, *Energy & Environmental Materials* **2019**, 2, 119-145.
- [44] A. Grunenwald in *Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma*, Thèse de doctorat - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, **2011**.
- [45] C. Busuioc, E. Andronescu and S. Jinga, *Romanian journal of materials* **2012**, 42, 299-305.
- [46] H. Aminirastabi, H. Xue, V. V. Mitić, G. Lazović, G. Ji and D. Peng, *Materials Chemistry and Physics* **2020**, 239, 122261-122270.
- [47] B. Bajac, J. Vukmirović, Đ. Tripković, E. Đurđić, J. Stanojev, Ž. Cvejić, B. Škorić and V. V. Srdić, *Processing and Application of ceramics* **2014**, 8, 219-224.
- [48] W. Cai, C. Fu, J. Gao, Q. Guo, X. Deng and C. Zhang, *Physica B: Condensed Matter* **2011**, 406, 3583-3587.
- [49] T. Zhang, X. Tang, Q. Liu, Y. Jiang, L. Jiang and L. Luo, *Materials & Design* **2016**, 90, 410-415.
- [50] S. K. Thatikonda, W. Huang, X. Du, C. Yao, Y. Ke, J. Wu, N. Qin and D. Bao, *Ceramics International* **2019**, 45, 23586-23591.
- [51] J. Parui and S. Krupanidhi, *Journal of Applied Physics* **2006**, 100, 44102-44111.
- [52] C. W. Zhao, B. C. Luo, S. J. Guo and C. L. Chen, *Ceramics International* **2017**, 43, 7861-7865.
- [53] H. Li, J. Zhu, Q. Wu, J. Zhuang, H. Guo, Z. Ma and Y. Ye, *Ceramics International* **2017**, 43, 13063-13068.
- [54] J. Wang, G. Jiang, W. Huang, D. Liu, B. Yang and W. Cao, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 739, 700-704.
- [55] A. Ramezani, H. Abdizadeh and M. R. Golobostanfard, *Ceramics International* **2021**, 47, 17895-17906.
- [56] P. Shi, Y. Yang, H. Li, Z. Zou, B. Zhu, Y. Zhang, J. Ou-Yang, S. Chen and X. Yang, *Physics Letters A* **2020**, 384, 126232-126237.
- [57] S. Monga, S. Tomar, P. M. Vilarinho and A. Singh, *Materials Today: Proceedings* **2021**, 36, 616-620.
- [58] N. Godard, P. Grysan, E. Defay and S. Glinšek, *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, 9, 281-287.
- [59] V. KOVACOVA in *Etude de corrélations entre la microstructure et les propriétés piézoélectriques des films minces de Pb(Zr,Ti)O₃*, Thèse de doctorat - Université de Grenoble Alpes, **2015**.

- [60] A. Bala, S. Majumder, M. Dewan and A. R. Chaudhuri, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 18648-18656.
- [61] B. Szafraniak, L. Fuśnik, J. Xu, F. Gao, A. Brudnik and A. Rydosz, *Coatings* **2021**, *11*, 185-207.
- [62] G. T. Hwang, M. Byun, C. K. Jeong and K. J. Lee, *Advanced healthcare materials* **2015**, *4*, 646-658.
- [63] X. Geng, H. Tian and T. L. Ren in *Introductory Chapter: Perovskite Materials and Advanced Applications*, Vol. (Ed. H. Tian), IntechOpen, **2020**, pp. 1-7.
- [64] A. Roy, A. Ghosh, S. Bhandari, S. Sundaram and T. K. Mallick, *Buildings* **2020**, *10*, 129-229.
- [65] A. Zairi in *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques*, Thèse de doctorat - Université de Paris institut des sciences et technologies, **2013**.
- [66] H. T. Pham in *Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs*, Thèse de doctorat - Université d'Orléans, **2014**.
- [67] F. Mathis in *Croissance et propriétés des couches d'oxydation et des patines à la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique*, Thèse de doctorat - Université Paris Sud - Paris XI, **2005**.
- [68] S. Zhang, F. Zheng, C. Jin and W. Fei, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 17487-17492.
- [69] A. K. Zak and W. A. Majid, *Ceramics International* **2010**, *36*, 1905-1910.
- [70] C. Kornphom, A. Laowanidwatana and T. Bongkarn, *Integrated Ferroelectrics* **2015**, *165*, 11-18.
- [71] M. K. Zhu, P. X. Lu, Y. D. Hou, X. M. Song, H. Wang and H. Yan, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 3739-3744.
- [72] A. Shoghi, H. Abdizadeh, A. Shakeri and M. R. Golobostanfard, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2020**, *93*, 623-632.
- [73] A. J. A, D. Rangappa and S. Dutta, *Ceramics International* **2019**, *45*, 25027-25033.
- [74] A. Datta, D. Mukherjee, S. Witanachchi and P. Mukherjee, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 2638-2647.
- [75] M. B. Nigassa, S. Soulimane, J.-C. Orlianges, C. Guines, S. Rougier, M. Fabert, Y. Launey, N. Parou, P. Blondy and A. Pothier, *Materials Research Express* **2018**, *5*, 96417-96425.
- [76] M. D. Gonçalves, F. L. Souza, E. Longo, E. R. Leite and E. R. Camargo, *Ceramics International* **2016**, *42*, 14423-14430.
- [77] M. Rodríguez-Aranda, F. Calderón-Piñar, M. Hernández-Landaverde, J. Heiras, R. Zamorano-Ulloa, D. Ramírez-Rosales and J. Yáñez-Limón, *Journal of Luminescence* **2016**, *179*, 280-286.
- [78] P. Verardi, M. Dinescu and F. Craciun, *Applied surface science* **2000**, *154-155*, 514-518.
- [79] L. Imhoff, S. Barolin, N. Pellegrini and M. G. Stachiotti, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2017**, *83*, 375-381.
- [80] A. Kermad, A. Hassani, N. Hadjaj, S. Sam, S. Belaid, S. Kaci, Y. Touati, S. Belhouse, A. Manseri, H. Mennari, S. Belkhiri, A. Hamrani and K. Lasmi, *Applied surface science* **2020**, *507*, 144843-144854.
- [81] L. Huang, Y. Dai, H. Xiao, X. Pei and W. Chen, *Ceramics International* **2016**, *42*, 9046-9050.
- [82] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer and R. Waser, *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* **2007**, *38*, 1288-1299.
- [83] S. Kappadan, T. W. Gebreab, S. Thomas and N. Kalarikkal, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2016**, *51*, 42-47.
- [84] S. Behera and A. Khare, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2022**, *140*, 106379-106391.
- [85] C. S. Devi, G. Kumar and G. Prasad, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *136*, 366-372.
- [86] I. Asimakopoulou, G. Psarras and L. Zoumpoulakis, *EXPRESS Polymer Letters* **2014**, *8*, 692-707.
- [87] A. Debnath, V. Srivastava and S. Singh, *Applied Physics A* **2020**, *126*, 1-8.
- [88] C. Diao, H. Liu, H. Zheng, Z. Yao, J. Iqbal, M. Cao and H. Hao, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *765*, 362-368.

Résumé :

L'objectif de ce mémoire de fin d'étude est de s'initier à l'élaboration des matériaux pérovskites en couches minces. Les matériaux pérovskites sont des oxydes mixtes de type ABO_3 présentant des propriétés chimiques, optiques, mais surtout électriques intéressantes tel que la « piézoélectricité ». Le dépôt de ces derniers en couches minces leur permet d'intégrer divers dispositifs électroniques et autre. L'élaboration des gels à base de $BaTiO_3$ (BT) et de $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) est effectuée par voie sol-gel, leurs dépôts ont été réalisés sur des substrats en silicium par spin coating. L'étude de l'effet de la température de calcination a été réalisée par différentes méthodes de caractérisation. Les analyses par DRX et par spectroscopie Raman confirment la formation de la phase pérovskite pour le PZT calciné à 680 °C et pour le BT calciné à 700 et 800 °C. Les analyses MEB ont permis de confirmer la formation d'une couche mince pour le BT et le PZT.

Mot clés : Pérovskites, couches minces, piézoélectricité, sol-gel, DRX, Raman, MEB.

Summary :

The objective of this thesis is to learn about the development of perovskite materials in thin films. Perovskite materials are mixed oxides of the ABO_3 type with interesting chemical, optical and, above all, electrical properties such as "piezoelectricity". The deposition of these materials on thin layers allows them to be integrated into various electronic and other devices. The development of gels based on $BaTiO_3$ (BT) and $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) is carried out by the sol-gel method. Their deposits were made on silicon substrates by spin coating. The effect of the calcination temperature was studied by different characterization methods. XRD and Raman spectroscopy analyses confirm the formation of the perovskite phase for PZT calcined at 680 °C and for BT calcinated at 700 and 800 °C. The SEM analyses confirmed the formation of a thin layer for BT and PZT.

Key words : Perovskites, thin films, piezoelectricity, sol-gel, DRX, Raman, SEM.

ملخص :

الهدف من هذه الأطروحة هو التعرف على تطوير مواد البيروفسكايت ذات الأغشية الرقيقة. مواد البيروفسكايت عبارة عن أكسيدات مختلطة من النوع ABO_3 لها خصائص كيميائية وبصرية مثيرة للاهتمام، وقبل كل شيء، خصائص كهربائية مثل "الكهرباء الانضغاطية". يسمح ترسيب هذه المواد على طبقات رقيقة بدمجها في مختلف الأجهزة الإلكترونية وغيرها. يتم تطوير المواد الهلامية لكل من $BaTiO_3$ (BT) و $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) بطريقة سول جل. تم تكوين رواسبهم على ركائز السيليكون عن طريق طلاء الدوران. تمت دراسة تأثير درجة حرارة التخليص بواسطة طرق توصيف مختلفة. تؤكد تحليلات مطيافية XRD ورامان تشكيل طور البيروفسكايت لـ PZT المكلس عند 680 درجة مئوية و BT المكلس عند 700 و 800 درجة مئوية. أكدت تحليلات SEM تكوين طبقة رقيقة لـ BT و PZT.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، الأغشية الرقيقة، الكهرباء الانضغاطية، سول جل، XRD، رامان، SEM.