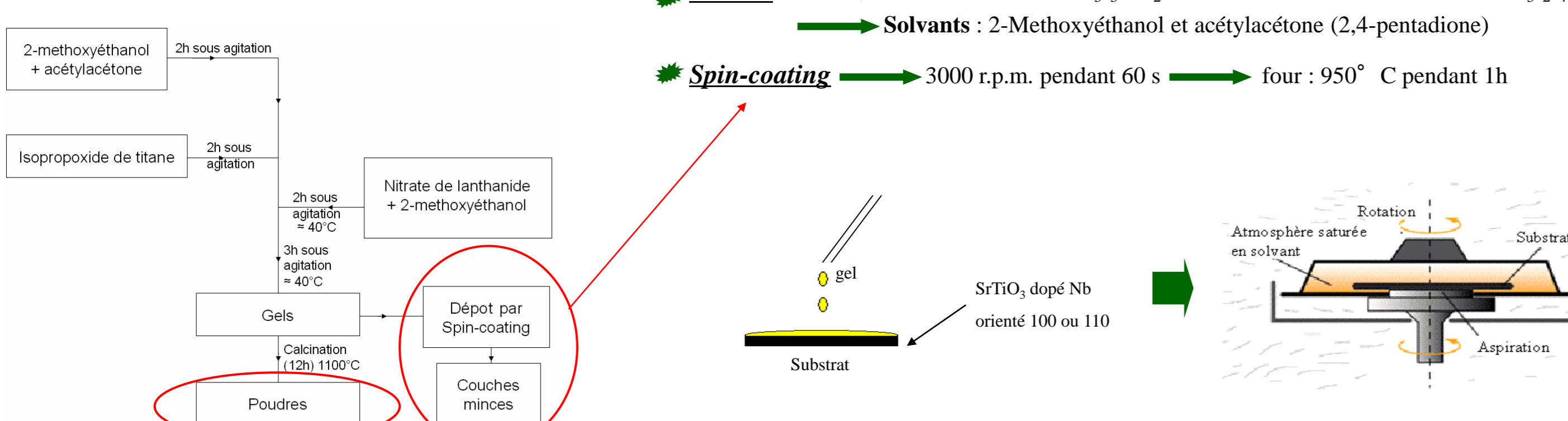


Les matériaux ferroélectriques ont été considérablement étudiés au cours de ces dernières années en raison du grand intérêt économique qu'ils représentent dans l'industrie de la micro- et de la nano électronique. La majorité des composés actuellement employés sont à base de plomb, comme par exemple l'oxyde  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT). Cependant, une directive de l'Union Européenne en 2002 et un décret Français en 2005 visent à éradiquer l'utilisation de substances à base de plomb dans les équipements électroniques, car nocifs pour l'environnement et la santé. Leur remplacement nécessite la recherche de nouvelles phases ferroélectriques sans plomb.

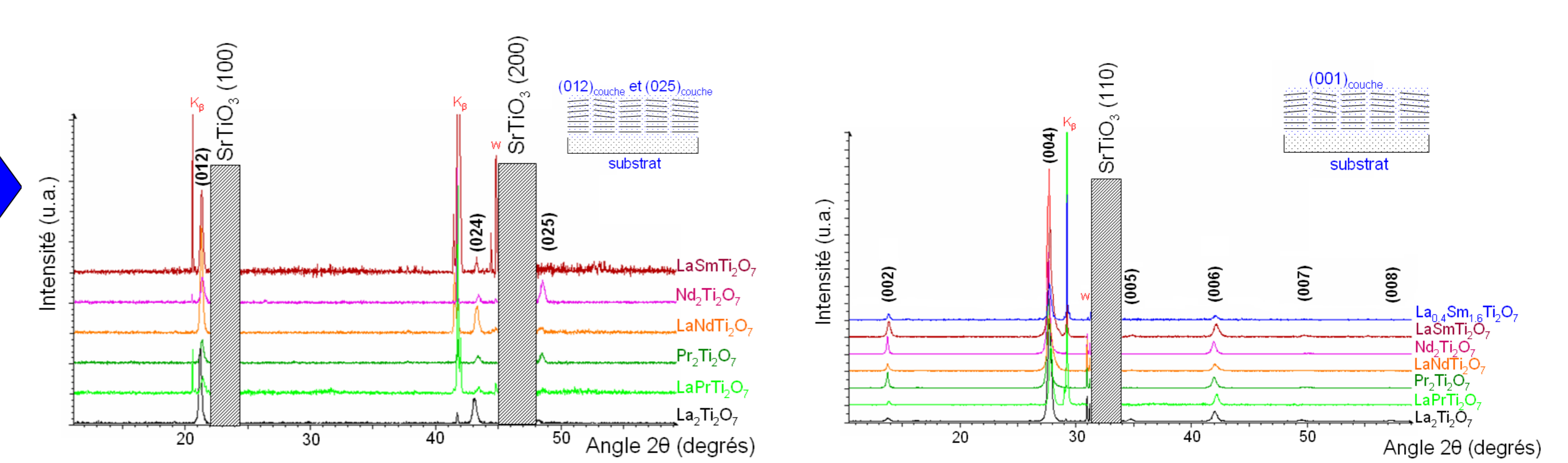
Parmi les quelques candidats potentiels, nous nous intéressons aux solutions solides d'oxydes de lanthanides et de métaux de transition de structure type pérovskite en feuillet  $(A_{1-x}A'_x)_2Ti_2O_7$ , avec  $A = La$  et  $A' = Pr, Nd, Sm$  [1]. Ces composés sont synthétisés sous forme de couches minces par spin-coating sur des substrats de  $SrTiO_3$  dopés Nb orientés (100) ou (110) [2]. Les caractérisations structurales menées en diffraction de rayons X  $\theta/2\theta$  montrent que les films sont orientés (012) sur les substrats orientés (100) alors qu'ils sont orientés (001) sur les substrats (110). Nous verrons également qu'une étude complémentaire réalisée en diffraction X haute résolution ainsi que la réalisation de cartographies du réseau réciproque sur les films déposés sur les substrats orientés (110), montre l'existence de cristallites orientées (212) légèrement inclinés par rapport au plan du substrat. Ce résultat permet d'interpréter les mesures piézoélectriques obtenues à l'échelle du nanomètre en Microscopie à Force Piézoélectrique (PFM).

## Synthèse :

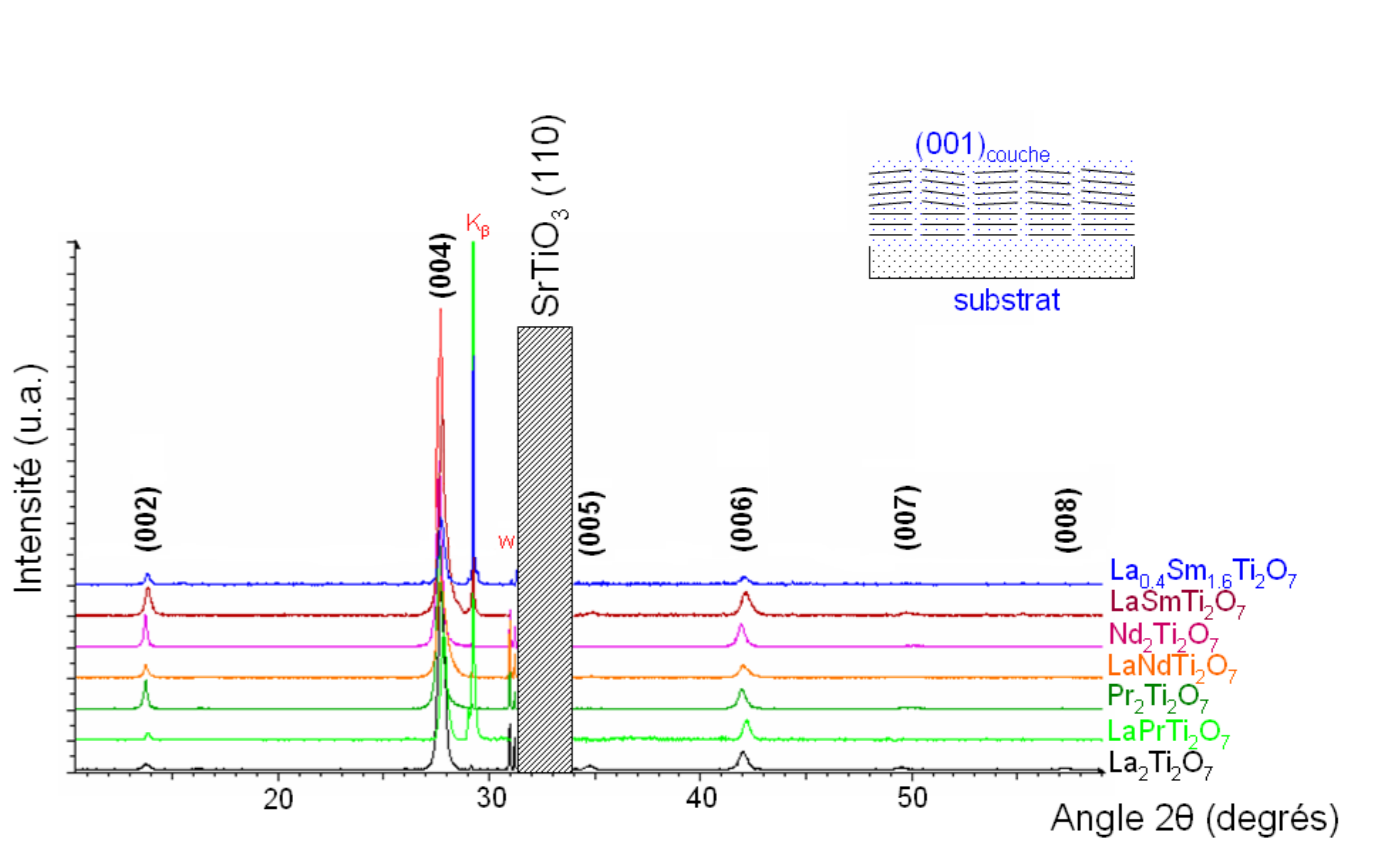


## Les solutions solides $(A_{1-x}A'_x)_2Ti_2O_7$ ( $A=La, A'=Pr, Nd, Sm$ ) sous forme de couches minces :

### Substrat $SrTiO_3$ -Nb (100) :



### Substrat $SrTiO_3$ -Nb (110) :

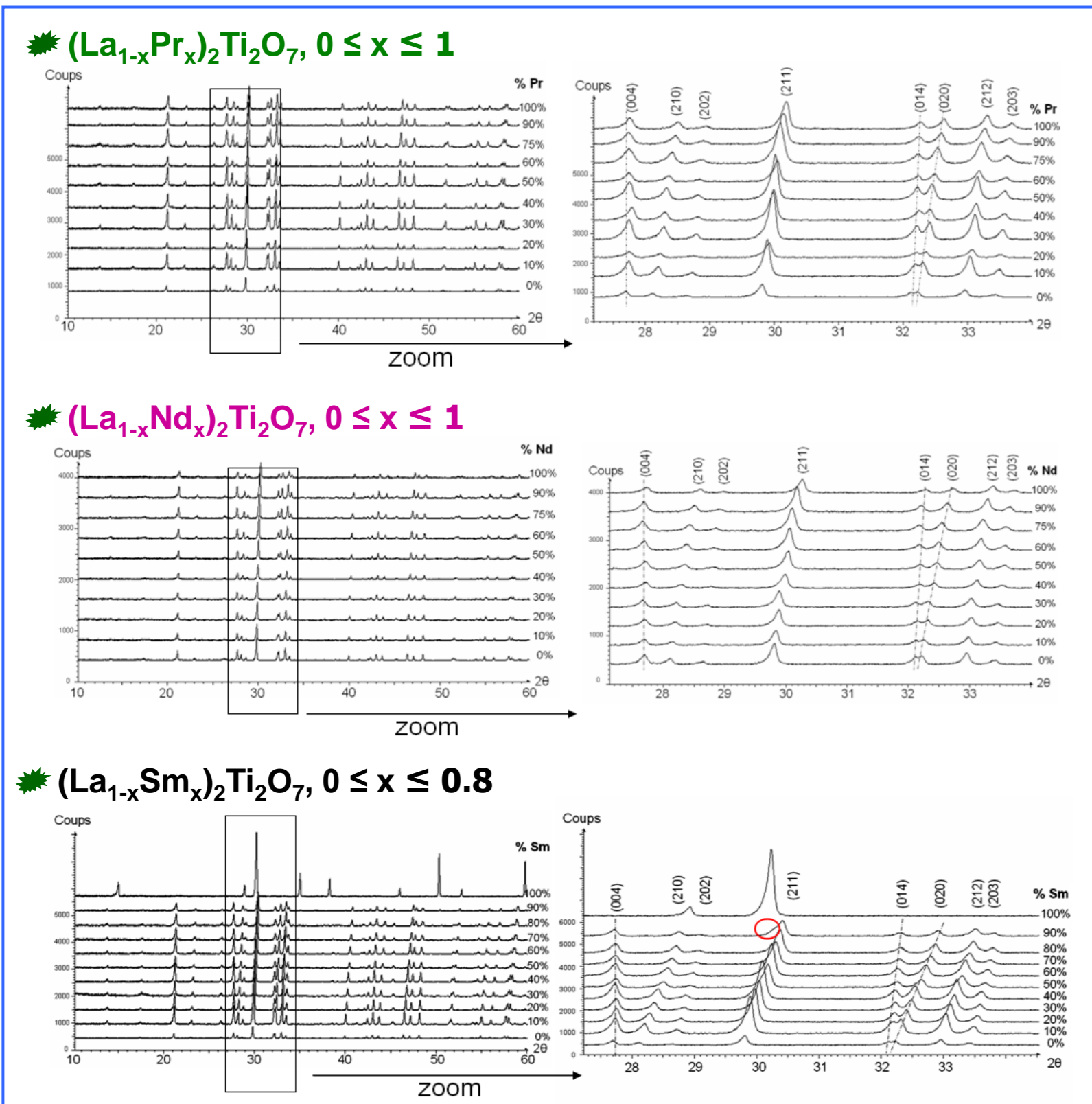


Les couches minces synthétisées sur ces substrats présentent toutes des orientations préférentielles :

- Les orientations des couches minces sur des substrats de  $SrTiO_3$ -Nb(100) sont les plans (012) et (025).
- L'orientation des couches minces sur des substrats de  $SrTiO_3$ -Nb(110) est le plan (001).

Le composé dopé à 80% en Sm n'a pas pu être stabilisé sur les substrats de  $SrTiO_3$ -Nb(100). Par contre, il a pu être stabilisé sur les substrats de  $SrTiO_3$ -Nb(110).

## Les solutions solides $(A_{1-x}A'_x)_2Ti_2O_7$ ( $A=La, A'=Pr, Nd, Sm$ ) sous forme de poudres :

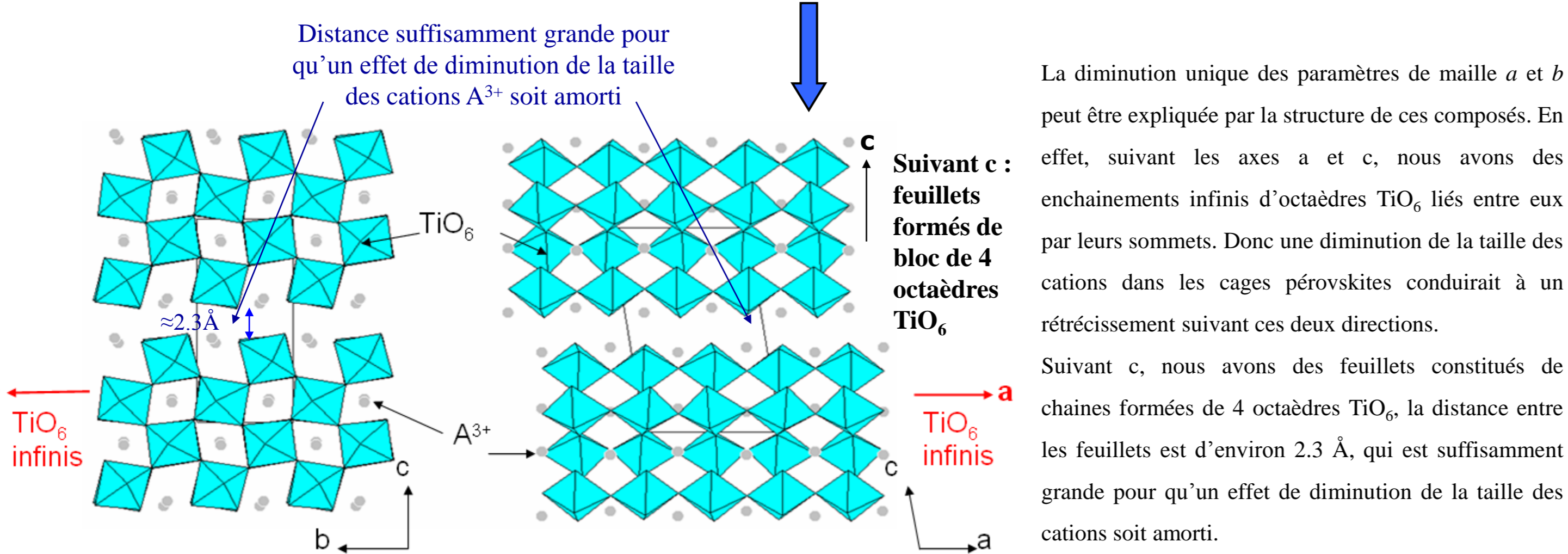
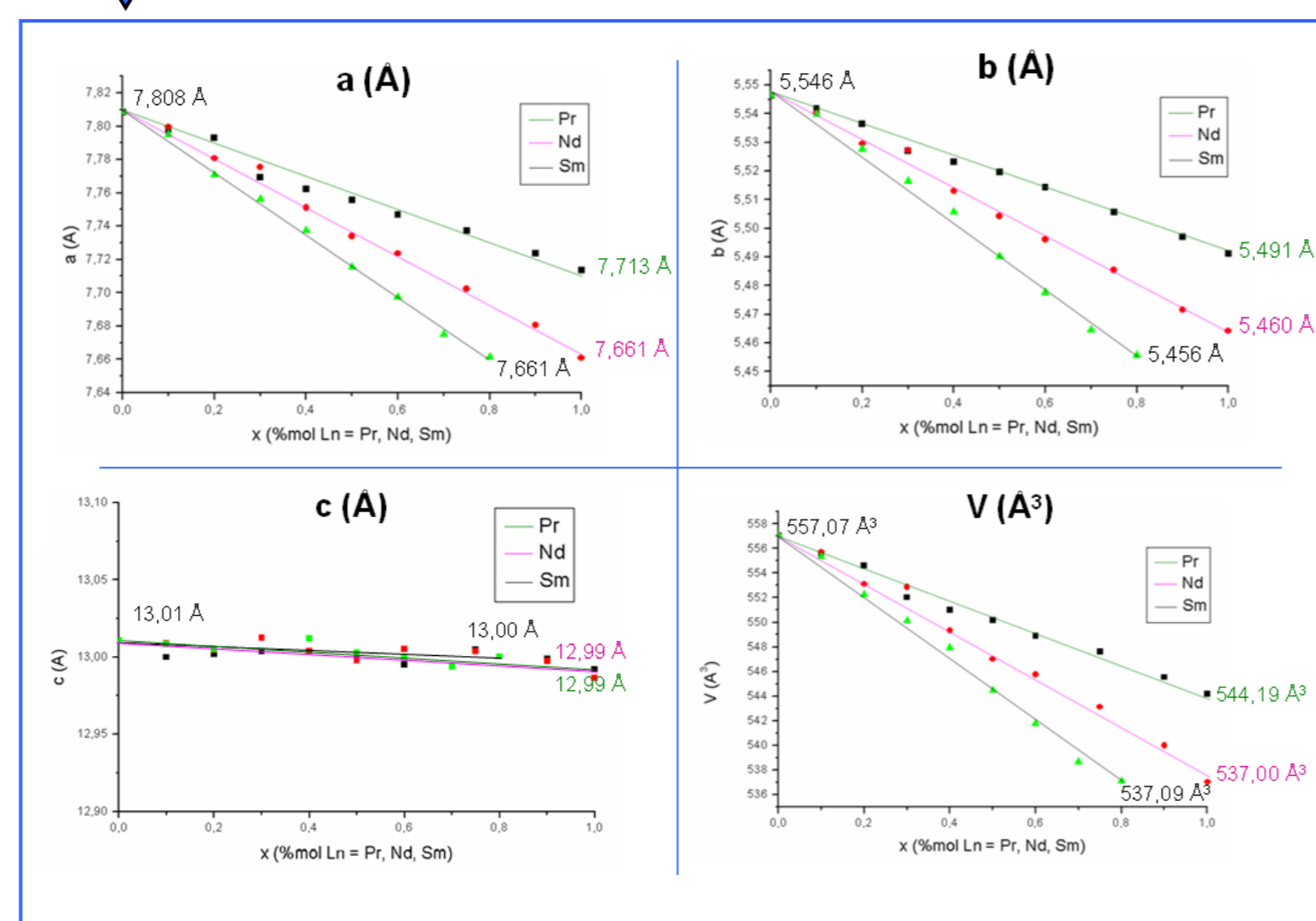


### DRX des poudres :

Les diffractogrammes des poudres montrent la formation d'une solution solide complète pour les substitutions de l'oxyde  $La_2Ti_2O_7$ , par les éléments Pr et Nd. Pour la substitution par l'élément Sm, la limite de la solution solide obtenue est de  $x = 0.8$ . En effet, pour  $x = 0.9$ , un mélange de deux phases est observé (pyrochlore et pérovskite en feuillet). Toutes les solutions solides cristallisent dans un système monoclinique, de groupe d'espace  $P2_1$ . Sur les diffractogrammes, les raies de diffraction des plans (hkl) (avec h et/ou k ≠ 0) se décalent avec x, alors que celles des plans (hkl) (avec l = 0) ne varie presque pas. Ce qui traduit par une évolution significative des paramètres de mailles a et b uniquement.

### Evolution des paramètres de mailles :

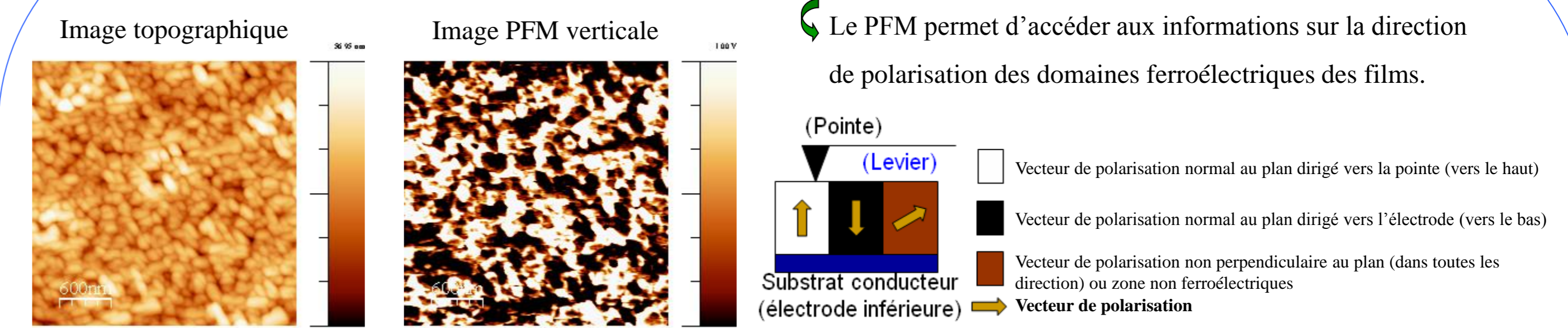
L'affinement des paramètres de maille de ces solutions solides montre une diminution significative des paramètres a et b ainsi que du volume V. Par contre, le paramètre de maille c et l'angle β ne varient pratiquement pas. Leurs valeurs sont respectivement de  $13,01 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$  et  $98,66^\circ \pm 0,05^\circ$ . Nous constatons de façon logique que la diminution des paramètres de maille évolue le même sens que celle de la taille des lanthanides ( $rLa > rPr > rNd > rSm$ ).



La diminution unique des paramètres de maille a et b peut être expliquée par la structure de ces composés. En effet, suivant les axes a et c, nous avons des enchainements infinis d'octaèdres  $TiO_6$  liés entre eux par leurs sommets. Donc une diminution de la taille des cations dans les cages pérovskites conduirait à un rétrécissement suivant ces deux directions.

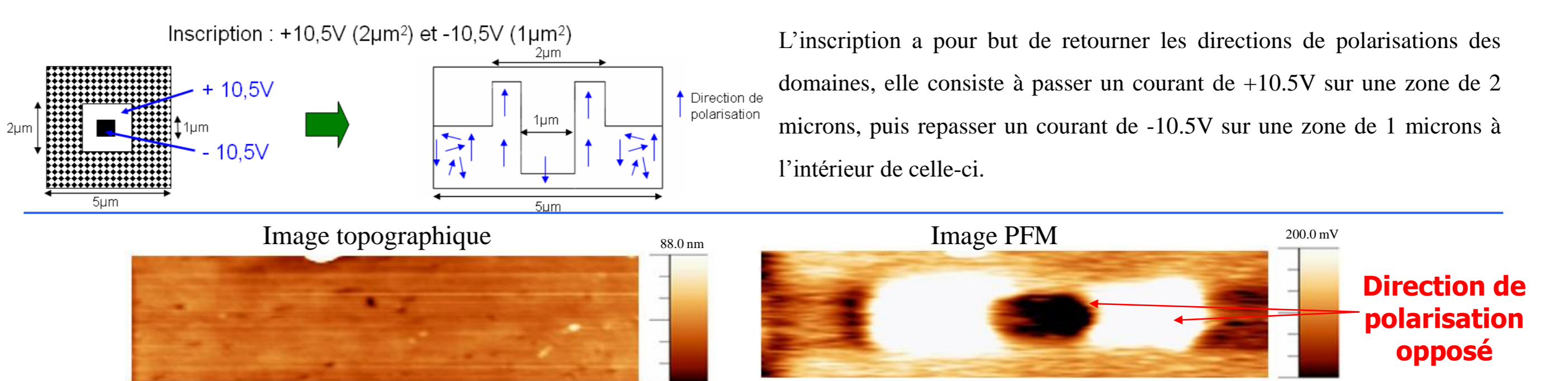
Suivant c, nous avons des feuillets constitués de chaînes formées de 4 octaèdres  $TiO_6$ , la distance entre les feuillets est d'environ 2.3 Å, qui est suffisamment grande pour qu'un effet de diminution de la taille des cations soit amorti.

## Microscopie à force piézoélectrique (PFM)



Tous les couches minces ont été analysées via la microscopie à force piézoélectrique. Sur tous les films, les domaines ferroélectriques ont été constatés. Ci-dessus, un exemple d'image topographique et PFM de la couche  $La_2Ti_2O_7$  sur  $SrTiO_3$ -Nb(110). La taille moyenne des grains varie de 100 nm à 200 nm, la taille des domaines ferroélectriques varie de 150 nm à 500 nm.

## Inscription :

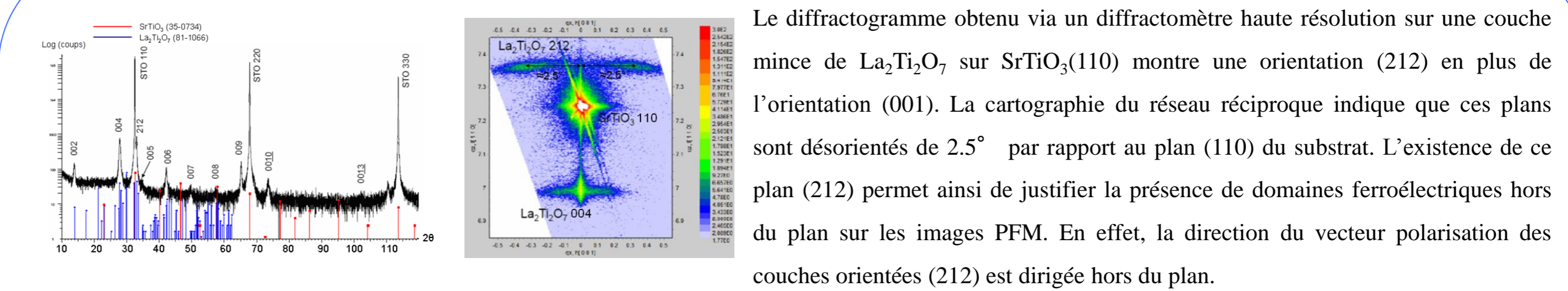


L'inscription a pour but de retourner les directions de polarisations des domaines, elle consiste à passer un courant de +10.5V sur une zone de 2 microns, puis repasser un courant de -10.5V sur une zone de 1 microns à l'intérieur de celle-ci.

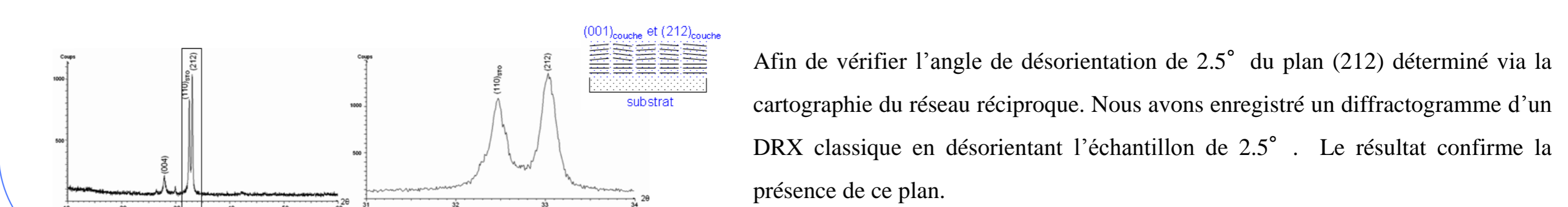
Le résultat montre une réussite du retournement des vecteurs de polarisation pour tous les couches minces. Ci-dessus, un exemple d'image du composé  $La_2Ti_2O_7$  sur  $SrTiO_3$ -Nb(110). Nous avons bien une zone blanche à l'intérieur d'une zone noire correspondant aux domaines ayant leur direction de polarisation opposées.

La direction du vecteur de polarisation de ces composé est suivant l'axe b [1]. Pour les films orientés (012) et (025), les vecteurs de polarisation sont orientés hors du plan. Par contre, pour les films orientés (001), les vecteurs de polarisation sont dirigés dans le plan. Hors, les images PFM montrent l'existence de domaines ferroélectriques hors du plan. Il serait donc possible que les couches présentent une autre orientation.

## DRX haute résolution à 4 cercles :



## Vérification via un DRX classique en désorientant la couche de 2.5° :



Afin de vérifier l'angle de désorientation de 2.5° du plan (212) déterminé via la cartographie du réseau réciproque. Nous avons enregistré un diffractogramme d'un DRX classique en désorientant l'échantillon de 2.5°. Le résultat confirme la présence de ce plan.

## Conclusion :

L'élaboration de solution solide de type  $(A_{1-x}A'_x)_2Ti_2O_7$  ( $A=La, A'=Pr, Nd, Sm$ ) est réalisable par la méthode sol-gel. Une limite à  $x=0.80$  a été observée pour une solution solide associant une phase pérovskite en feuillet ( $La_2Ti_2O_7$ ) et une phase pyrochlore ( $Sm_2Ti_2O_7$ ). De plus, en associant ce mode de synthèse à la technique de « spin-coating », nous avons pu synthétiser des films minces orientés montrant des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle locale. Ces résultats sont très prometteur pour le remplacement des substances à base de plomb dans les équipements électroniques. Dans la continuité de ce travail, des mesures électriques macroscopiques (cycle d'hystérésis, permittivité, ...) sont envisagées à la fois sur les solutions solides sous forme de céramiques ou de couches minces afin de pouvoir comparer les données physiques ( $E_c$ ,  $P_s$ ,  $d_{ij}$ ,  $\epsilon_r$ , ...) avec les matériaux actuellement employés.

## Remerciements :

Les auteurs remercient le CNRS, le programme MaProSu et la région Nord-Pas-de-Calais pour le financement de ces travaux.



[1] : S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita and N. Yamada, *Ferroelectrics* 8 (1974) 511.  
 [2] : Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, M. Huvé, R. Desfeux, O. Mentré, F. Abraham, *Journal of Crystal Growth* 311 16 (2009) 4134.