

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

Département Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique Appliquée

Par :
M^{elle} Nouai Ibtiham

Thème

Synthèse et caractérisation d'une solution de précurseur pour le dépôt des films minces $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO)

Soutenu publiquement devant le jury composé de : 17 juin 2021

Mr. NOURI ABDALLAH
M^{elle} BATANA Fatima Zohra
Mr. GUIBADJ Abdenacer

MCB
MCB
Pr.

Président
Examinatrice
Rapporteur

Année Universitaire 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce mémoire de master.

*A mes chers parents ma mère et à défunt
mon père Allah Yarahmou*

Ames frères et mes sœurs.

Toute Ma famille.

Ames amies et mes camarades.

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire,
du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

M^{elle} NOUAI Ibtissam

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout premièrement Allah le tout puissant pour la Volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces longues années

Mon premier remerciement et toute ma gratitude vont: A mon promoteur Pr. GUIBADJ ABDENACER pour sa disponibilité, ses conseils et ses orientations.

Mon remerciement au président et les membres de jury, d'avoir traiter ce travail.

Enfin, je remercie toute personne qui a participé de près ou de loin, à la réussite de cette recherche

Merci

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des Tableaux	II
Liste les Symboles	III
Introduction générale	1
Chapitre I - Chimie des précurseurs	
I – 1. Introduction	5
I - 2.. Processus du sol gel.	7
I - 2. 1. Les alkoxydes.	8
I - 2. 2. Formation des ligands hydroxo (hydrolyse).	9
I - 2. 3. Formation des ligands « ol » et « oxo ».	10
I- 3. Processus de la décomposition métallo - organique (MOD).	11
I - 3. 1. Carboxylates	12
I - 3. 2. β -dicétonates	12
I - 3. 3. Processus hybrides et cas des multiéléments.	13
I - 3. 4. Stabilisation des alkoxydes : formation de chelates	13
I - 4. Avantages et inconvénients des différents procédés.	14
I - 5. Conclusion	14
I - 6. Références	14
Chapitre II – Partie expérimentale.	
II – 1. Introduction	18
II – 2. Les composés.	18
II – 3. Synthèse des précurseurs	18
II – 3.a. Cluster Zr ₁₂	18
II – 3.b. Solution de précurseur de LZO (La-Zr)	19
II – 4. Analyse élémentaire.	19
II – 5. Diffraction des rayons X sur monocristal	19
II – 6. Analyse thermogravimétrique.	20

II – 7. Spectroscopie de FT-IR.	21
II – 8. Conclusion	22
II - 9. Références.	22

Chapitre III – Interprétations et discussions

III – 1. Introduction.	25
III – 2. Analyses élémentaires.	25
III – 3. Structures cristallographique	26
III- 3. 1 la structures du cluster Zr₁₂.	26
III – 3. 2. La structures du dérivé de propionate de lanthane (Chaîne de La)	29
III – 4. Analyse thermogravimétrique	31
III – 5. Analyse des spectres de FT-IR.	35
III – 6. Conclusion.	37
III -7. Références	36
III –8. Conclusion générales.	39

Liste des figures

Figure	Titre	page
Figure I.1	A droite, 2-methoxyethanol ; à gauche 1,3-propanediol	9
Figure I.2	Schéma de la réaction de condensation par oxolation, (a) Condensation par élimination de l'eau, (b) Condensation par élimination d'alcool	11
Figure I.3	Acétate de Sr.	12
Figure I.4	Échange protonique dans 2,4-pentanedione (ou acétylacétone)	12
Figure I.5	Délocalisation des électrons par effet chélate	13
Figure II.1	schéma d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ	20
Figure III.1	Structure moléculaire du la chaîne $\text{La}(\text{prop})_3$: $[\text{La}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_9(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_4]_n$.	30
Figure III.2	Structure moléculaire du cluster Zr12 : $[\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_{10}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]_2$	30
Figure III.3	Décomposition du précurseur $\text{La}(\text{prop})_3$ sous flux Ar-5% H_2	31
Figure III.4	Transformation du méta-propionate dans l'oxycarbonate sous flux Ar-5% H_2	33
Figure III.5	Comparaison de la Décomposition du précurseur $\text{Zr}(\text{prop})_4$ et des cristaux Zr12 sous flux Ar-5% H_2	34
Figure III.6	Décomposition des cristaux Zr12 sous flux Ar-5% H_2	35
Figure III.7	Spectre infrarouge de l'acide acétique et de l'acide propionique	36
Figure III.8	Spectre de FT-IR de la chaîne de La	37

Liste des Tableaux

Tableau III.1	Résumé les analyses par ICP.	26
Tableau III.2	Paramètres cristallographiques d'amélioration de caractéristiques et de structure pour Zr12 et la chaîne La.	26
Tableau III.3	Différentes longueurs de liaison Zr-O et Zr-Zr.	28
Tableau III.4	Longueurs de liaison de La-O	30

Liste des Symboles

Acac	Acétylacétonate $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$
AFM	Atomic Force Microscopy
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CC	Coated conductor
CSD	Dépôt chimique de solution
FWHM	Full Width at Half Maximum (largeur à mi hauteur)
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standard
HTc	Haute température critique
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
LAO	LaAlO_3
LZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
MOCVD	Métallo-Organique Dépôt En Phase Vapeur
MOD	Metal Organic Decomposition
PL-ISD	dépôt par laser pulsé sur surface inclinée
RABiTS	Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate
Tc	Température critique
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
YSZ	Yttrium stabilised Zirconium oxide

Introduction générale

Parmi des techniques chimiques de dépôt de solution, la décomposition métallo-organique (MOD) est l'une des méthodes les plus peu coûteuses pour produire des films minces des oxydes. Elle consiste en transformation thermique des composés métallo-organiques dans des oxydes. Fondamentalement, le procédé s'étend sur le dépôt, sur un substrat donné, d'une solution contenant les précurseurs d'oxydes dissous dans un solvant approprié. Le dépôt sec est puis thermolysé pour préparer les oxydes cristallisés résultants. La pureté des précurseurs et des propriétés de la solution (mouillabilité, rhéologie, stabilité, stœchiométrie...) sont les ingrédients importants pour atteindre une microstructure optimale des films minces. Les nombreux rapports concernent la préparation des films minces complexes d'oxydes par des méthodes MOD. La plupart d'entre eux affaire avec des applications électroniques ou électriques. En effet, le ferroélectriques et les diélectriques sont basés sur les pérovskites, telles que $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST), $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) [1], mais également des matériaux électroniquement de conduite $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$ [2], aussi bien que les composés supraconducteurs de haute température (HTS) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) [3-5], les soi-disant conducteurs enduits (CC), déjà ont été préparés avec succès par MOD.

L'architecture de CC consiste en empilement de différents films minces d'oxydes sur un substrat métallique texturisé. La couche active du CC est la phase supraconductrice, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), capable pour transporter une grande densité de courant quand il est correctement texturés, c'est quand tous les grains sont parfaitement alignés avec le respect de chaque autre. YBCO ne peut pas être déposé directement sur le métal. Une ou plusieurs couches tampon (oxydes simples ou à plusieurs éléments) s sont utilisés entre la protection du substrat contre l'oxydation et le transfert de la texture à partir du métal à la phase supraconductrice. Des précurseurs de carboxylate peuvent être employer pour synthétiser les oxydes multimétalliques utilisés comme couches tampon à mémoire dans le procédé des conducteurs enduit (coated conductors). Par exemple, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) peut être préparé sous la forme de pyrochlore ou de fluorine à partir des propionates compose $\text{M}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_x$ ($\text{M} = \text{La, Zr}$) [6.7]. LZO est employé dans le domaine des conducteurs enduits pour que son inertie et son rendement à arrêter la diffusion de l'oxygène et les cations [8] et est alors utile pour protéger le substrat en métal sur lequel elle est déposée. D'ailleurs, LZO est employé pour transmettre la texture du substrat au film de YBCO par la duplication épitaxiale.

Parmi les différentes familles des précurseurs appropriés au MOD (carboxylates, alcoxydes, β -diketonates...), les carboxylates présentent des avantages sérieux, tels qu'une faible sensibilité à l'humidité et au vieillissement qui les rend faciles au traitement comparé aux alcoxydes. Puisque les carboxylates en métal présentent également une grande variété d'arrangements d'adhérence, ils offrent de nombreuses opportunités considérables pour le développement des précurseurs pour la céramique supraconductrice (par procédé de trifluoroacétate TFA-MOD par exemple [9.10]) utilisée en CC [11]. Différentes méthodes ont été déjà reportées pour synthétiser les carboxylates : échange de l'acide carboxylique [12] dans le cas des manganites ($\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$) ou à partir des alcoxydes avec l'exemple de LZO [13] ou de composés Zr de base [14], utilise les carbonates [15] pour Co(II) de base complexes. Les différents auteurs à jour ont reporté plusieurs papiers sur l'utilisation des propionates de Zr et de La pour la préparation des films minces de LZO par les voies de produit chimique [6.16.17]. Il consiste en simple mélange de La et de Zr, 2,4-pentadionates dans les propriétés stœchiométriques dans un excès d'acide propionique.

MOD étant un procédé où un film amorphe polymère est déposé et puis converti en oxyde par la thermolyse ou la pyrolyse, il est intuitif que la structure du précurseur devrait avoir un choc sur sa décomposition et alternativement sur la composition, la structure et la microstructure de l'oxyde final. Très peu d'efforts ont été effectués de marquer la nature des précurseurs (acétylacétionate, acétate, propionate...) avec de l'oxyde final minéralisés et nous avons visé à combler ce profond écartement. Une connaissance détaillée de la structure des composés organiques en métal solide concernés dans la solution est la première importance pour contrôler la stœchiométrie et devrait aider à considérer leurs comportements en solution. Près de ceci, une bonne compréhension du mode de la décomposition des précurseurs est cruciale de contrôler la conversion du film sec de polymère dans la phase d'oxyde. En cet article nous étions intéressés à comprendre le rôle des précurseurs et particulièrement des propionates dans le cas particulier de la synthèse de film de LZO. Ainsi nous avons prudemment préparé les propionates de La et du Zr, et nous avons étudié leur décomposition utilisant des spectroscopies types et des outils d'analyse thermique (analyse élémentaire, TGA/DTA, spectrométrie de masse et IR).

Ce mémoire de master s'organise en trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Il trace l'historique de la supraconductivité et les enjeux énergétiques associés, puis présente l'état de l'art des différents

processus sol gel actuels et explicite les différentes méthodes de la décomposition métallo - organique (MOD)

dans le chapitre II on a relaté synthèse des précurseurs le cluster Zr₁₂ et Solution de précurseur de LZO. Une analyse élémentaire est faite afin de cerner les différents éléments qui constitue la solution du précurseur. Les méthodes de caractérisation sont portées sur la diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique et la spectroscopie de FT-IR.

Le dernier chapitre traite les différentes interprétations des différentes analyses des techniques de caractérisation cité au-dessus comme analyses élémentaire, ATG, la spectroscopie de FT-IR et structure du cluster Zr₁₂ et la chaîne de lanthane.

Références

- [1] Malic, B.; Kosec, M.; Arcon, I.; Kodre, A. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 2241.
- [2] Wang, Z. J.; Usuki, H.; Kumagai, T.; Kokawa, H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, 42, 375
- [3] Siegal, M. P.; Clem, P. G.; Dawley, J. T.; Ong, R. J.; Rodriguez, M. A.; Overmyer, D. *L. App. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2710.
- [4] Araki, T.; Takahashi, Y.; Yamagiwa, K.; Yuasa, T.; Iijima, Y.; Takeda, K.; Kim, S. B.; Yamada, Y.; Hirabayashi, I. *IEEE Trans. App. Supercond.* **2001**, 11, 2869.
- [5] Obradors, X.; Puig, T.; Pomar, A.; Sandiumenge, F.; Mestres, N.; Cool, M.; Cavallero, A.; Roma, N.; Gazquez, J.; Gonzales, J. C.; Gutierrez, J.; Palau, A.; Zalamova, K.; Morlens, S.; Hassini, A.; Gibert, M.; Ricart, S.; Moreto, J. M.; Pinol, S.; Isfort, D.; Bock, J. *Supercond. Sci. Technol.* **2006**, 19, S13.
- [6] Knoth, K.; Hühne, R.; Oswald, S.; Schultz, L.; Holzapfel, B. *Acta Mater.* **2007**, 55, 517 L.
- [7] Molina, L.; Knoth, K.; Engel, S.; Holzapfel, B.; Eibl, O. *Supercond. Sci. Technol.* **2006**, 19, 1200.
- [8] Seo, J. W.; Fompeyrine, J.; Guiller, A.; Norga, G.; Marchiori, C.; Siegwart, H.; Locquet J. P. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 5211.
- [9] Araki, T.; Hirabayashi, I.; Niwa, T., *Supercond. Sci. and Technol.* **2004**, 17, 135.
- [10] Obradors, X.; Puig, T.; Pomar, A.; Sandiumenge, F.; Piñol, S.; Mestres, N.; Castaño, O.; Coll, M.; Cavallaro, A.; Palau, A.; Gázquez, J.; González, J. C.; Gutiérrez, J.; Romà, N.; Ricart, S.; Moretó, J. M.; Rossell, M. D.; van Tendeloo, G. *Supercond. Sci. and Technol.* **2004**, 17, 1055.

- [11] Paranthaman, M.; Sathiyamurthy, S.; Heatherly, L.; Martin, P. M.; Goyal, A.; Kodenkandath, T.; Li, X.; Thieme, C. L. H.; Rupich, M. W. *Physica C* **2006**, [445-448](#), 529.
- [12] Hasenkox, U.; Mitze, C.; Waser, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2709.
- [13] Sathiyamurthy, S.; Paranthaman, M.; Zhai, H. Y.; Kang, S.; Aytug, T.; Cantoni, C.; Leonard, K. J.; Payzant, A. E.; Christen, H. M.; Goyal, A. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 2117.
- [14] Puchberger, M.; Kogler, F. R.; Jupa, M.; Gross, S.; Fric, H.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *16*, 3283.
- [15] Bassi, P. S.; Jamwal, H. S.; Randhawa, B. S. *Thermichimi Acta* **1983**, *71*, 15.
- [16] Engel, S.; Knoth, K.; Hühne, R.; Schultz, L.; Holzapfel, B., *Supercond. Sci. Technol.* **2005**, *18* 1385.
- [17] Yu, Z. M.; Odier, P.; Ortega, L.; Zhou, L.; Chang, P. X.; Girard, A. *Materials Sci. Engineering B* **2006**, *130* 126.

Chapitre I - Chimie des précurseurs

I-1. Introduction

La première découverte du procédé sol gel a été l'objet d'une publication en 1846 par J. J. Ebelman [1], où il a obtenu à température ambiante la formation de gel de silice à partir d'hydrolyse d'un alcoxydes métallique par exposition à l'humidité ambiante de l'air. Au cours des trente dernières années un intérêt renouvelé [2] quand des gels inorganiques monolithiques ont été formés et convertis à basses températures en verres évitant le passage par fusion à haute température. De nos jours le procédé sol-gel est largement utilisé dans le traitement des céramiques, les nouveaux verres, les fibres, les abrasifs, et aussi dans le domaine des couches antireflet ou absorbantes, des couches pour filtres optiques, semi-conductrices ou simplement protectrices, ...

Particulièrement au cours de ces vingt dernières années les méthodes du dépôt chimiques utilisant des solutions dite CSD ont été beaucoup utilisées pour l'obtention de films minces; activité qui vise les applications des diélectriques ou des ferroélectriques en électronique [3-5]. Des recherches significatives ont aussi été également consacrées à la fabrication de supraconducteur, particulièrement de 2ième génération dit « coated conductors », déposés sur les substrats biaxialement texturés de nickel [6-23].

La CSD peut être décrite comme une technique de dépôt à l'ambiante (température et atmosphère), qui exige moins d'investissement coûteux que les méthodes physiques (dépôt sous vide). Elle combine un procédé de mise en forme rapide et bon marché avec une grande flexibilité chimique, une haute pureté, une facilité de contrôle de la stœchiométrie, une grande aptitude au dopage et une facile obtention de films continus. Le procédé CSD regroupe au moins deux techniques d'obtention de films d'oxydes : les procédés sol-gel et la décomposition de métaux-organiques MOD que nous introduirons plus loin. En outre, les méthodes de transformation chimiques utilisées dans le sol gel ou la MOD permettent la fabrication des films cristallins denses par traitement à basse température, en raison de la grande surface développée de la matrice amorphe, rendant possible la densification par écoulement visqueux qui réduit au minimum les recours à la diffusion dans l'état solide à haute température. Cependant la CDS requiert le contrôle de la porosité résiduelle, en jouant sur la séquence de séchage – pyrolyse

pendant sa densification (spécialement dans les films épais), la thermodynamique et la cinétique de la cristallisation.

Dans la fabrication de couches minces d'oxyde à multi éléments beaucoup de types de [24]. Les précurseurs sont des alcoxydes de métal, $M(OR)_x$, comme l'éthoxyde de métal, l'iso-propoxyde de métal, où les carboxylates de métal, $M(OOCR)_x$, tel que l'acétate, le propionate, l'éthylhexanoate, et le neodecanoate ; les β -diketonates, tels que des acétylacétonates de métal. Ici R représente un groupe alkyl. Une des raisons de l'intérêt des alcoxydes est leur facilité de mise en solution dans un solvant commun. La plupart des alcoxydes sont également fortement sensible à l'eau, et doivent être préparés et traités sous atmosphère inerte. Le procédé sol-gel exploite d'ailleurs cette propriété de façon contrôlée pour synthétiser l'oxyde à très basse température, comme nous le décrivons plus loin. Pour les couches minces ferroélectriques et supraconductrices, les méthodes de préparation des solutions les précurseurs métal-organique peuvent être utilisés, s'ils sont solubles dans un solvant commun plus communes peuvent être classifiées selon trois group [24, 25]:

- a. Procédés sol gel qui utilisent souvent le 2-methoxyethanol comme solvant et réactif.
- b. Procédés hybride ou de chélate qui utilisent les agents chélatant comme que l'acide acétique ou la diéthanolamine qui permettent de réduire la réactivité de l'alcoxydes.
- c. La décomposition des composés métallo-organique (MOD) qui utilisent un carboxylate peu sensible à eau.

I - 2. Processus sol gel

Le terme sol gel désigne souvent les procédés chimiques de dépôt en solution. A l'origine il désignait la transformation de solution d'alcoxydes par hydrolyse-condensation ou alkylation formant un gel. Le 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$) est un excellent solvant de la plupart des alcoxydes et des carboxylate de chaines courte comme l'acétate [23, 24-26,28].

La réaction principale est une réaction d'échange du groupe alcool qui est substitué par un groupe moins réactif comme le groupe methoxyethoxy peu sensible à l'hydrolyse [22,23, 28]:



où M est le cation, OR un groupe alkoxy initial, et OR' est le groupe methoxyethoxy (OCH_2CH_3OCH). L'échange d'alcool dans la réaction est habituellement exécuté sous atmosphère

inerte. La synthèse de la solution peut être complexe et relève de la chimie des métal-organiques. Elle peut nécessiter l'utilisation de catalyseurs de synthèse à reflux ou de distillations. Par ailleurs le 2-methoxyethanol souvent utilisé est fortement toxique et facilement absorbé par la peau. Cependant, 2-methoxyethanol permet des chemins réactionnels bien contrôlables chimiquement [23]. Il est préférable, quand c'est possible de choisir une solution non hydrolysable car stable au cours du temps ce qui facilite sa conservation.

La réaction) I.1 (est suivie d'une réaction de condensation formant des liaisons $M - O - M$ pour l'obtention de films céramique par le procédé sol gel, par élimination de la fraction organique des composés du précurseur. Les trois réactions principales conduisant au développement de la chaîne $M - O - M$ puis à la formation de gel, sont décrites plus loin [22, 23, 28]. Mais rappelons dans un premier temps ce qu'est un alkoxyde.

I - 2.1. Les alkoxydes

Les alcools ($R-OH$) peuvent être considérés comme des acides très faibles, et les alcools de sels métallique sont appelés les alcoxydes, $M(OR)_x$, où M est un métal. En raison de leur liaison polaire $M-O$, les alcoxydes non stabilisés sont très sensibles à l'hydrolyse, menant à la formation d'hydroxydes de métal ($M-OH$) avec la libération d'une molécule d'alcool:



Si l'hydrolyse est forte et non contrôlée, la précipitation des espèces d'hydroxyde ou d'oxyde hydroxyde peut se produire. Cependant, le contrôle des étapes d'hydrolyse et de condensation (I. 2) permet la formation d'espèces polymériques à chaîne courte désignées sous le nom de l'oligomère qui peuvent être utiles pour la formation de films.

Des alcoxydes peuvent être stabilisés vis-à-vis de l'hydrolyse si leur partie organique R contient de nouveaux groupes polaires tels que des liaisons éther, $R-O-R$ (par exemple, 2-methoxyethanol), des groupes amine, $-NH_2$, des groupes cétonique $>C=O$, ou d'autres groupes alcool, $>C-OH$ (par exemple, 1,3-propanediol); voir Figure I. 1. La stabilisation est en général due au fait que les centres polaires forment les liaisons supplémentaires avec le métal de l'alkoxyde, et par conséquent, contribuent à la complexation du cation. L'obstacle stérique peut également jouer un rôle dans l'accessibilité de la liaison polaire de $M-O$ à la molécule d'eau. Si plusieurs groupes

polaires d'une molécule organique se lient au même cation en métal, cela contribue à la stabilisation de l'alcoxyde sec pour des raisons entropiques. Tandis que le 2-methoxyethanol représente une formation chélate, l'absence de ligand bidentale sur le 1,3-propanediol favorise les liaisons croisées permettant la formation d'espèces oligomères. Contrairement aux polymères, qui comportent typiquement des milliers de molécules monomère et sont habituellement de nature fibreuse, les oligomères comportent seulement quelques molécules de monomère (jusqu'à quelque douzaine) et formant des espèces plus globulaires.

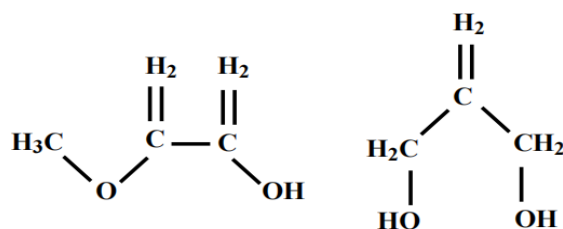


Figure I.1 A droite, 2-methoxyethanol ; à gauche 1,3-propanediol

I- 2.2. Formation des ligands hydroxo (hydrolyse)

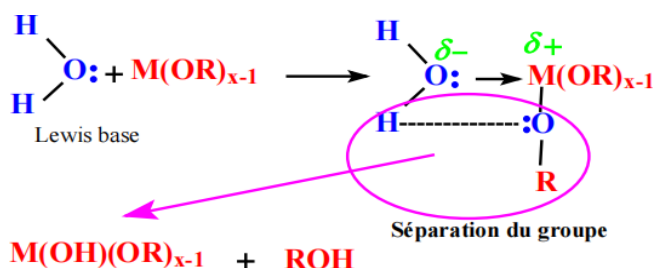


Figure I.2.2 ligands hydroxo (hydrolyse)

Durant l'étape d'hydrolyse, la molécule d'eau (groupe hydroxyle) remplace le groupe OR habituel (alcoxyde) par une substitution nucléophile ; selon les conditions de catalyse, cette étape peut également se produire par un mécanisme d'attaque électrophile [22]. Lors de l'addition nucléophile, dans lequel l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau attaque le cation (équation II. C.4), un groupe $-OR$ est séparée du complexe, et devient ainsi un alcool ($R - OH$). Les études expérimentales de la cinétique d'hydrolyse ont prouvé que l'étape d'hydrolyse avec de l'eau est une réaction très rapide comparée aux réactions d'échange de groupe alcool, ou de condensation, elle est par ailleurs particulièrement bien expliquée par le modèle de charge partielle [22-26]. Ce modèle de charge partielle est basé sur l'idée que dans le transfert d'électron résultant de l'association de deux atomes il se produit un transfert de charge tel que chaque atome

acquiert une charge partielle positive ou négative δi , dont la valeur dépend du potentiel chimique électronique des éléments ou de l'affinité électronique [22,26]. Conformément à ce modèle, la réaction d'hydrolyse est favorisée quand.

- a- le cation est électrophile ($\delta M > 0$),
- b- l'oxygène est nucléophile ($\delta O < 0$),
- c- une partie du complexe, appelée le groupe partant (ROH avec $\delta(\text{ROH}) > 0$, ou H_2O avec $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$), peut atteindre une charge partielle positive, lui permettant de laisser la structure intermédiaire se former.

I-2.3. Formation des ligands « ol » et « oxo »

La condensation est le résultat d'une réaction d'olation ou d'oxolation. Des équations I.2a et I.2b, on voit que le mécanisme d'olation comporte l'addition nucléophile du composé protoné (dans un environnement acide) suivi de la séparation du groupe partant ROH ou de la molécule H_2O , si un ou les deux composés ont été hydrolysés, préalablement. Contrairement au mécanisme d'olation, dans la condensation par oxolation (Figure I.2), le pont « ol » entre les cations doit être créé [23,29], en transférant le proton à la fraction organique ce qui forme le pont « oxo ». Dans l'étape finale, la molécule d'eau ou d'alcool libéré donne naissance au complexe ayant une liaison M-O-M. Les réactions de condensation peuvent devenir très complexes, menant à terminer la gélification par l'assemblage d'un réseau (molécule) à trois dimensions, ou la formation d'un double pont « ol » (bidentate) entre deux atomes de métal.

En particulier, les alcoxydes métalliques peuvent réagir fortement à l'humidité résiduelle du solvant, par exemple pour les solvants de faible complexité (éthanol, butanol, propanol, etc.). La présence même d'un peu d'eau dans des solvants utilisés pour la synthèse des précurseurs de couches ou l'exposition à l'humidité ambiante peut par la suite mener à la transformation de ces précurseurs en composés d'oxydes métalliques non réactifs et non solubles. Par conséquent, les précurseurs à base d'alcoxyde doivent être déposés dans un environnement inerte et sec, avec des solvants anhydres. Cependant, dans les solutions modifiées de précurseur d'alcoxyde (c.-à-d., méthoxyéthanol), il faut ajouter l'eau intentionnellement pour hydrolyser la solution, ce qui améliorera le comportement de gélification pendant ou peu de temps après le dépôt. Rappelons qu'un certain niveau de gélification chimique (c.-à-d., gélification induite par des réactions de condensation), ou physique (c.-à-d., gélification induite par agrégation physique des précurseurs), est exigé pour obtenir une bonne homogénéité des couches minces [26,28]. Le rapport hydrolyse/condensation du système de précurseur peut

également être contrôlé par l'ajout de catalyseurs (espèces d'anionique, acides ou basiques) ou par l'ajout de modificateur de ligands et par la concentration des précurseurs et d'eau ajoutée dans la solution précurseur [22, 24, 27,30].

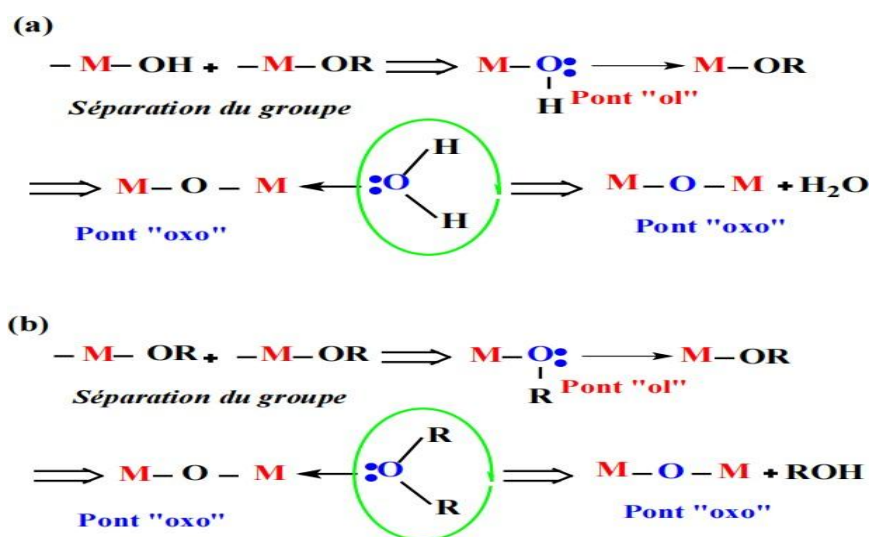


Figure I.2 Schéma de la réaction de condensation par oxolation, d'après [22].

(a) Condensation par élimination de l'eau,

(b) Condensation par élimination d'alcool

I - 3. Processus de la décomposition métallo - organique (MOD)

La deuxième approche de synthèse en solution qui est généralement utilisée pour la formation de film par CSD, est la décomposition de métal organique (MOD) comme les carboxylates ou les β -diketonates (type acétylacétonate). L'approche consiste à dissoudre simplement les composés métal - organique dans un solvant commun, habituellement le xylène, à combiner les solutions à la stoechiométrie désirée. Puisque les composés précurseurs sont peu sensibles à l'eau, ils auront une faible tendance à l'oligomérisation comme en chimie de sol – gel, ce qui permet de maintenir localement la stoechiométrie souhaitée. Cependant, il n'est pas à exclure que les précurseurs soient sous forme de cluster qui vont eux imposer la stoechiométrie locale. Nous donnerons un exemple plus loin concernant les carboxylates de Sr. Cet aspect du procédé, avec l'utilisation de solvants non interactifs l'un sur l'autre, suppose un simple mélange des composés préliminaires. Le détail des réactions impliquées dans cette technique de décomposition de métal organique est peu décrit dans les articles de revue. Dans ce travail, par la suite, on traitera le cas particulier de carboxylates de terres rare (La, Ce) et Zr

I - 3.1. Carboxylates

Les carboxylates métalliques sont des sels des acides carboxyliques, $R\text{-COOH}$, où R représente un groupe alkyle tel que méthyle, CH_3 (cas des acétates), éthyle, C_2H_5 (cas des propionates), etc. Ces sels sont généralement polaires ce qui est le cas de l'acétate de Sr [figure I.3](#)

Les carboxylates peuvent normalement être dissous dans leurs acides parents, pour les carboxylates à courte chaîne alkyle (acétate), la solubilité à l'eau ou aux solvants polaires est liée au caractère polaire du sel rappelé en [figure I. 3](#). De ce fait il ne s'agit pas strictement d'une mise en solution mais dans la mesure où l'addition d'eau ne conduit pas à la formation de gel, puis de précipité, on dit qu'ils sont stables à l'eau. Les carboxylates à longue chaîne alkyle (comme 2-4 éthylhexanoate, $R = \text{C}_7\text{H}_{15}$) sont soluble dans les solvants non polaires comme la xylène. Les carboxylates sont souvent utilisés comme précurseurs de cations de faible valence comme Pb^{2+} , Sr^{2+} , et Ba^{2+} pour fabriquer des films ferroélectrique [\[31\]](#)

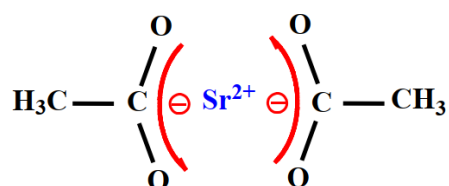
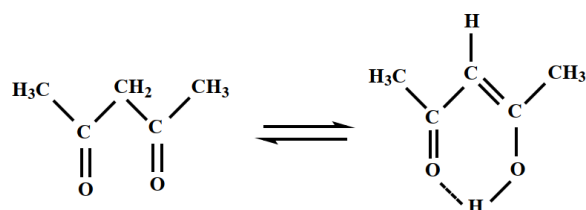


Figure I .3. Acétate de Sr.

I -3.2 . β -dicétonates.

Les molécules organiques avec deux groupes kéto séparés par un groupe de méthylène ($-\text{CH}_2$) s'appellent les β -dicétones. Ces molécules subissent une réaction interne protonique (kéto - énol), selon laquelle le groupe kéto est converti en groupe d'alcool ([Figure I. 4](#))



[Figure I. 4](#). Échange protonique dans 2,4-pentanedione (ou acétylacétone)

Par l'intermédiaire du groupe d'alcool, on peut alors former des alcoxydes métalliques qui sont fortement stabilisés par l'addition du groupe kéto dû à l'effet de chélate, et encore plus, dû à la délocalisation des électrons sur les 6 voisins ([Figure I. 5](#)). Les β -dicétonates sont des espèces monomériques qui peuvent être dissoutes dans les alcools, cétones, et éthers.

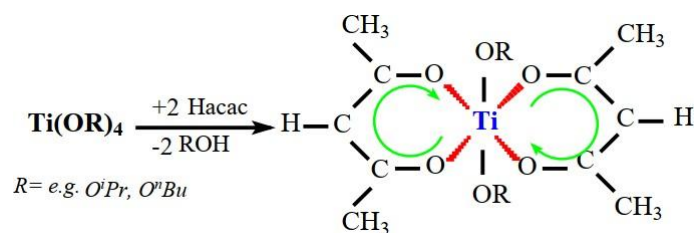


Figure I. 5. Délocalisation des électrons par effet chélate.

I-3.3. Processus hybrides et cas des multiéléments

Pour contrôler le degré de mélange interne et la stœchiométrie des espèces du précurseur, il y a eu un certain nombre d'essais pour synthétiser des mélanges des précurseurs hétéro - métalliques avec des structures semblables à la structure finale du cristal. La motivation derrière ces efforts est que les précurseurs stœchiométriques aient des structures semblables à la phase cristalline désirée permettant d'atteindre la cristallisation à plus basses températures, réduisant de ce fait des problèmes avec des interactions de film - substrat et la dégradation du substrat. Cependant, la plupart des tentatives dans ce domaine ont eu pour conséquence des espèces mélangées de métaux avec une stœchiométrie de cation différente que celle du matériau souhaité. Ainsi les exemples dans la synthèse de PbZrO_3 et de PbTiO_3 utilisaient $[\text{PbZr}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6]_2$ et $[\text{PbTi}_2(\mu_4\text{-O})(\text{OOCCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_7]_2$ [32-33]. La formation de ces composés souligne l'importance de la thermodynamique dans la synthèse des hétéro-métalliques [34-36]. Cependant, le fait que la stœchiométrie de cation des espèces du précurseur ne soit pas identique à la phase cristalline de pérovskite (et en fait, varie probablement d'une molécule à l'autre du précurseur) n'a pas évité la production des couches minces de bonne qualité par CSD, comme est discuté plus en détail ci-dessous. En outre, il vaut la peine de noter que l'on n'a pas démontré d'une manière concluante que la température de formation de pérovskites des films préparés à partir des précurseurs stœchiométriques est sensiblement inférieure à ceux préparés à partir des précurseurs à cation unique. Ceci peut être dû au fait que, pendant le traitement, la molécule du précurseur est détruite avant la formation de la phase de pérovskite. Ainsi, la température de formation peut dépendre de façon critique de la stabilité et des phases intermédiaires plutôt que de la structure moléculaire initiale du précurseur.

I-3.4. Stabilisation des alkoxydes : formation de chélates

Contrairement aux procédés utilisant le 2-méthoxyethanol, la phase de mise en solution du procédé de chélate est relativement simple et rapide. Des précurseurs d'alkoxyde ou d'acétate sont dissous dans un solvant chaquant, tels que l'acide acétique [24, 37,38], l'acide

trifluoroacétique (TFA) [39-42], ou acétylacétone Hacac [37, 38, 40, 42-45]. Semblable au procédé sol gel alkoxydes, une réaction d'échange de ligand est initiée, où le groupe alkoxy est remplacé par le groupe chélate et réduit la sensibilité à l'hydrolyse du précurseur [12, 18, 24,28]. Pour terminer la synthèse de la solution, les solvants (par exemple, méthanol et eau) sont ajoutés pour modifier la viscosité de la solution, aussi bien que les caractéristiques du précurseur. Tandis que la préparation de la solution est relativement rapide et facilement effectuée, il s'avère que la réaction de chélation est complexe et a tendance à favoriser les réactions secondaires lentes (vieillessement), qui rendent le procédé moins contrôlable [24,2].

I - 4. Avantages et inconvénients des différents procédés

La CSD présente des avantages indéniables par rapport aux méthodes physiques plus fines mais nécessitant des équipements très sophistiqués. La CSD regroupe les méthodes sol – gel et MOD. En vue de conclure sur les avantages respectifs des méthodes sol – gel ou MOD pour l'obtention de films d'oxyde épitaxiés, nous pouvons dire aujourd'hui que :

Le sol – gel présente l'avantage d'un contrôle possible de la taille et de la forme des particules. Leur composition est souvent proche de celle de l'oxyde mais leur structure généralement amorphe nécessitera de toute façon un traitement thermique où les problèmes de nucléation et croissance devront être gérés. Ces précurseurs sont coûteux et doivent être manipulés avec haute technicité. La MOD, de chimie plus rustique, est simple à manipuler mais le précurseur déposé est de composition très éloignée de celle du produit final et va nécessiter un contrôle délicat de phases de nucléation et de croissance avec de possibles réactions à l'état solide dans le cas de multicomposants. La voie MOD est à l'heure actuelle sans doute plus simple à mettre en œuvre dans le domaine des coated conductors où la souplesse du procédé, sa simplicité, sa non toxicité, sa facilité de mise à l'échelle industrielle sont des critères de choix prioritaires.

I-5. Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté l'étude de la chimie des précurseurs, nous avons mis en valeur les procédé sol gel comme les alkoxydes, la formation des ligands hydroxo et les ligands « ol » et « oxo ». Par la suite nous avons étalé les processus de la déposition métallo – organique en reprenant les différents procédés les carboxylates et les β -dicétones à la fin on a énuméré les avantages et les inconvénients.

I – 6. Références

- [1] J. J. Ebelman, Ann. 57, (1846) 331.
- [2] J. Fukushima, K. Kodaira and T. Matsushita J. Mater. Sci., 19, (1984) 595
- [3] K D Budd, S K Dey and D A Payne, Brit. Ceram. Soc. Proc. 36, (1985) 107.
- [4] S K Dey, K. D. Budd and D. A. Payne, IEEE Trans. UFFC 35, (1988) 80.
- [5] S. Engel, K. Knoth, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel. Supercond. Sci. and Technology 18(10), (2005) 1385-1390
- [6] Santis, G. Grimaldi, et Al. physica C 354 (2001) 223-226.
- [7] T. Kato, T. Muroga, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Hirayama, I. Hirabayashi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Ikuhara. Physica C 412–414 (2004) 813–818
- [8] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel. Supercond. Sci. and Technology 18(3) (2005) 334-339
- [9] A. Baldini, M. Bindi, A. Botarelli, A. Gauzzi, L. Gianni, S. Ginocchio, A. Tuissi, E. Villa, S. Zannella. Physica C 372–376 (2002) 1385–1388.
- [10] E. Stewart, M.S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy, M. Paranthaman. Materials Research Bulletin 41 (2006) 1063–1068.
- [11] G. Li, M.H. Pu, R.P. Sun, W.T. Wang, W. Wu, X. Zhang, Y. Yang, C.H. Cheng, Y. Zhao. Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 429–434
- [12] F. Sen, E. Celik, M. Toparli . Materials and Design 28 (2007) 708–712.
- [13] L. Arda, S. Ataoglu, S. Sezer, Z. Abdulaliyev. Surface & Coatings Technology 202 (2007) 439–446.
- [14] T. Muroga, H. Iwai, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saito, T. Kato, Y. Sugawara, T. Hirayama. Physica C 392–396 (2003) 796–800.
- [15] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, W. Kondo, K. Tsukada, S. Mizuta, T. Kumagai. Physica C 412–414 (2004) 896–899.
- [16] S. Chen, Z. Sun, K. Shi, S. Wang, J. Meng, Q. Liu, Z. Han. Physica C 412–414 (2004) 871–876.
- [17] J.C. Nie, H. Yamasaki. Physica C 460–462 (2007) 1384–1385.
- [18] J.C. Nie, Z.Y. Hua, Q.Y. Tu, H. Yamasaki. Physica C 460–462 (2007) 1353–1354.
- [19] M. Shirakawa, M. Miura, T. Ohazama, Y. Shingai, A. Saito, M. Mukaida, S. Ohshima. Physica C 412–414 (2004) 1277–1280.
- [20] X.M. Cui, G.Q. Liu, J. Wang, Z.C. Huang, Y.T. Zhao, B.W. Tao, Y.R. Li. Physica C 466 (2007) 1–4
- [21] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, P.X. Zhang, C.S. Li, X.H. Liu, L. Zhou Journal of Alloys and Compounds, Volume 460, Issues 1-2, 28 July (2008), p. 519-523
- [22] A.C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1998), p.11-89.
- [23] R. W. Schwartz Chem. Mater. 9, (1997) 2325.
- [24] C. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, (1990).
- [25] A. Seifert, F. F. Lange, and J. S. Speck, J. Mater. Res. 10, (1994) 680.
- [26] J. Livage, J Solid State Chem. 64, (1986) 322.
- [27] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, and L Eautstic, Ultrastructure Processing Of Advanced Ceramics, Wiley, New York (1998) p.77.
- [28] B. A. Tuttle and R. W. Schwartz, Mater. Res. Soc. Bull. 21, (1996) 49
- [29] A. C. Geiculescu and H.G. Spencer, 1. Sol-Gel Sci. Techn. 11, (2000) 25.
- [30] R. W. Schwartz, B C. Bunker. D. B. Dimos, R. A. Assink, B. A. Tuttle, D. R. Tallant, and I.

- A. Weinstock, *Integrated Ferroelectrics* 2, (1992) 243
- [31] R. A. Assink and R. W. Schwartz, *Chem. Mater.* 5, (1993) 511.
 - [32] R.C. Mehrotra, R. Bohra, D.P. Gaur, *Metal β –Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, NewYork, (1978).
 - [33] K. Chae, D.A. Payne, Z. Xu, L. Ma, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1589.
 - [34] K. Kato, C. Zheng, J.M. Finder, S.K. Dey, Y. Torii, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1998) 1869.
 - [35] K. Kato, *Jpn J. Appl. Phys.* 37 (1998) 5178
 - [36] R.W. Schwartz, R.A. Assink, T. Headley, *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 243, 245,(1992).
 - [37] G.Yi, Z.Wu, M.Sayer, *J.Mater.Sci.*, 64, (1988) 2717.
 - [38] Y. Takahashi, et. Al., *J. Mater.Sci.*, 25, (1990) 3960.
 - [39] P. C. McIntyre and M. J. Cima, 1. *Appl. Phys.* 77, (1995) 5263.
 - [40] T. Manabe, I.. Yamaguchi, W. Kondo, T Kumagai, and S. Mizuta, *J. Mater. Res.* 13, (1998) 834.
 - [41] K.Gupta, R. Jagannathan, E. I. Copper, E. A. Giess, J. L Landman, and B. W. Hussey, *Apply. Phy. Lett.* 52, (1988) p. 2077.
 - [42] R. W. Schwartz, P. G. Clem, E. R. Byhoff, M. Van Stry, T. J. Headley, and N. A. Missert, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999) 2359.
 - [43] S. Y. Chen and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, (1994) 23332.

Chapitre II – Partie expérimentale

II-1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous aborderons la méthode d'élaboration des solutions de précurseurs à base Lanthane (III) 2.4-pentanedionate ($\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et zirconium (IV) 2.4-pentanedionate ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) qui sont respectivement des produits commerciaux (Aldrich). Ainsi que les différentes techniques de caractérisation de cette solution comme la diffraction des rayons X, les mesures de TGA-MS, et de FT-IR. Le comportement thermique des précurseurs solides a été vérifié par analyse thermogravimétrique (TGA) utilisant un symétrique SETARAM TAG 16 couplé à un système d'analyse thermique différentielle.

II – 2. Les composés.

Le zirconium (IV) et le lanthane(III) 2.4 pentanedionate (Aldrich), le $\text{Zr}(\text{acac})_4$ et la $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ respectivement, étaient les produits commerciaux, directement utilisés sans n'importe quelle purification. Ces réactifs montrent une faible solubilité en alcools simples (méthylène, éthanol, 2-n-propanol ...) ou les solvants organiques aiment le toluène, hexane, acétylacétone, mais dissolvent bien en acide propionique jusqu'à la forte concentration (300-400 g/l). L'acide propionique (99.5% Aldrich) a été distillé avant emploi.

II – 3. Synthèse des précurseurs

II – 3. a. Cluster Zr_{12} .

Un grand excès d'acide propionique (270 mmole, 20ml) a été ajouté à la température ambiante au 10.25 mmole du $\text{Zr}(\text{acac})_4$ (5g). Le résultat de la solution jaune a été remuée pendant une demi-heure. L'évaporation sous vide de l'excès de l'acide propionique, d'abord à la température ambiante et puis à la chauffage doux ($T < 80^\circ\text{C}$), mène à un solide blanc (2.42g) avec une puissance de 84%. Des monocristaux moins appropriés de couleur ont été captés après la recristallisation, à la RT, en acide propionique avec quelques gouttes d'acétone a ajouté. (Voir la partie 3.2 relativement aux structures cristallographiques de rayon de x) la diffraction des rayons X a révélé que ces cristaux étaient en réalité les clusters de Zr_{12} et pas le $\text{Zr}(\text{prop})_4$ comme peut être simplement pensé au début. Le nom Zr_{12} a été alors donné à ce précurseur et est employé dans le reste de ce mémoire.

Excès de la large chaîne A de l'acide propionique (337 mmole, 25ml) a été ajouté à la température ambiante de 11.22 mmole de la $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5.5g). La dissolution prend un plus longtemps que dans le cas du Zr et de la suspension doit être chauffé au reflux ($T < 100^\circ\text{C}$)

pendant 1 heure à être complète. La solution jaune-orange résultante est refroidie avant l'évaporation du solvant sous vide (la même procédure que pour composer Zr12). La recristallisation, à la RT, en acide propionique avec peu de gouttes d'acétone mène aux pointeaux sans couleur appropriés.

II – 3. b. Solution de précurseur de LZO (La-Zr (support))

La solution jaune-orange du précurseur a été préparée par le mélange, dans les précurseurs stœchiométriques de quantités La et de propionates de Zr (La : Zr = 1 : 1) avec de l'acide propionique, pour atteindre les concentrations suivantes : $[La^{3+}] = [Zr^{4+}] = 0.5 \text{ mol. l}^{-1}$. Il a été alors enregistré dans une boîte à gants et employé pour déposer des films de LZO par dip coating ou spin coating [18]. Une poudre sèche est obtenue par l'évaporation sous vide avec le chauffage doux (60°C) de cette solution.

Toutes les poudres sèches selon la procédure ci-dessus se sont appelées « comme préparées » Zr12 la chaîne et La-Zr (prop), respectivement. Toutes ces réactions ont été effectuées en air.

II – 4. Analyse élémentaire.

Les produits résultant de la décomposition thermique des propionates de La et de Zr aux différentes températures se sont analysés par ICP, abréviation de “Inductively Coupled Plasma”, est une technique analytique à plasma à couplage inductif permettant de mesurer la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon. Cette technique est applicable à tout type d'éléments chimiques élémentaires. L'analyse d'échantillon par ICP est composée de plusieurs étapes : premièrement, l'échantillon solide doit être mis en solution grâce à un acide fort ou à un mélange d'acides forts ou par microondes. On parle alors de minéralisation. La préparation est ensuite introduite par vaporisation au plasma d'argon puis placée à très hautes températures. Ces excitations thermiques entraînent des phénomènes d'ionisation et de séparation des éléments, permettant ainsi de caractériser et de détecter chaque élément selon les analyseurs utilisés.

II – 5. Diffraction des rayons X sur monocristal

Le montage conventionnel dit Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ (figure 2-1) utilise une source fixe, dans notre cas une anticathode de cuivre (longueur d'onde 1,54 Å). L'échantillon tourne autour de la direction transverse avec une vitesse $\dot{\theta}$ tandis que le détecteur se déplace à la vitesse $2\dot{\theta}$ sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. Le détecteur,

placé en 2θ , enregistre à tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle θ . Le spectre enregistré ne permet donc de voir que les familles de plans parallèles à la surface. Un diffractogramme, proche en intensité de celui donné par les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), correspondra à un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. A l'inverse un échantillon texturé verra les intensités des pics du diffractogramme modifiées. Dans le cas extrême d'une texture biaxiale, aucun pic n'apparaîtra sauf si l'orientation des cristaux est parallèle à la surface, auquel cas nous observerons un pic unique.

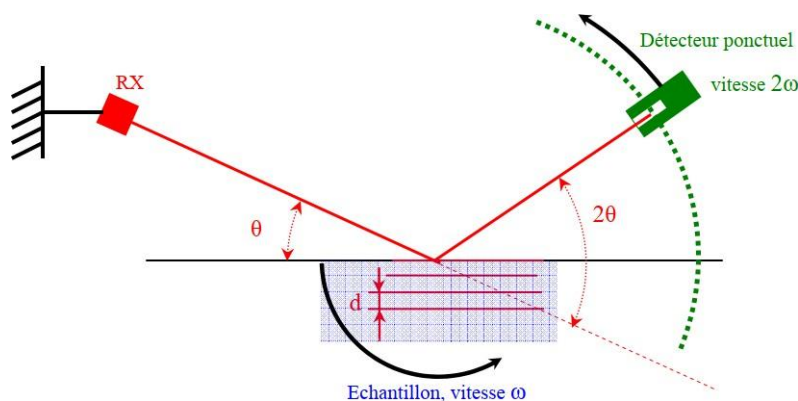


Figure II-1 : schéma d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ .

Ce montage a été utilisé pour, d'une part identifier les phases en présence lors d'oxydations avec comparaison du spectre obtenu aux bases de données (réalisé avec le logiciel EVA). D'autre part l'évolution de la texture a pu être suivie : la disparition de pics théoriquement présents traduit une certaine texturation du matériau.

II – 6. Analyse thermogravimétrique

Cette méthode nous permet de visualiser et d'enregistrer l'évolution du précurseur au cours de traitements thermiques sous différentes atmosphères. Elle a donc été utilisée pour déterminer la perte de masse en fonction de la température, estimer l'humidité absorbée par le précurseur et déterminer la température de formation de l'oxyde.

Un spécimen du précurseur désiré, de quelque 10 mg environ, est placé dans un creuset en alumine (Al_2O_3) au bout d'une canne suspendue au fléau d'une balance de sensibilité $1\mu\text{g}$ et de dérive inférieur à $100\mu\text{g}$ entre 20 et 1100°C . Le même dispositif sans échantillon est pendu symétriquement de l'autre côté du fléau. Chacune des tiges est introduite dans un four tubulaire indépendant. L'avantage de ce montage est d'annuler l'effet de la poussée d'Archimède,

intervenant généralement dans un système à canne unique. Le déséquilibre est estimé par un système de diodes photosensible lors de la prise de masse. Cette instabilité est artificiellement rétablie en imposant un courant à des bobines, dont le noyau est solidaire du fléau. Ce courant est directement proportionnel à la variation de masse. La partie échantillon est associée à une série de thermocouples permettant de détecter les échanges de chaleurs entre l'échantillon et une référence avec une sensibilité très faible (à titre d'exemple la sensibilité est de $1,04 \mu\text{V}/\mu\text{W}$ pour un étalonnage avec étain). Cette partie d'analyse thermique différentielle est couplée à celle d'analyse thermogravimétrie.

Ces analyses regroupent l'ensemble de techniques dans lesquelles une propriété physique d'une substance est mesurée en fonction de la variation de température de cette substance. Nous nous sommes intéressés à deux méthodes : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD). La première technique mesure la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est chauffé. La courbe (thermogramme) obtenue renseigne sur les réactions de décomposition et processus physiques comme la sublimation, la vaporisation. L'ATD mesure la différence de température entre l'échantillon et une référence lorsque les deux sont chauffés dans la même atmosphère. Les pics présents dans un thermogramme différentiel résultent des changements physiques et des réactions chimiques induites par le chauffage de l'échantillon. L'ATD permet notamment de définir la température de cristallisation de poudres amorphes : la cristallisation est généralement exothermique. Ces mesures ont été réalisées simultanément sur une thermobalance SETARAM équipée de l'option ATD. Les conditions expérimentales d'enregistrement sont les suivantes :

- Atmosphère : oxygène ou argon
- Creuset en alumine
- Domaine de température : 20 - 950°C
- Vitesse de montée en température : 5°C/min
- Masse de l'échantillon : 30 – 130 mg
- Référence pour l'ATD : Al_2O_3

Le matériel utilisé est un Setaram TAG 16 avec une référence en Al_2O_3 , les atmosphères choisies sont de l'argon ou des mélanges argon 5% hydrogène, argon- X% oxygène.

II – 7. Spectroscopie de FT-IR.

La spectroscopie d'absorption (FTIR, ultraviolet-visible (UV-Vis)...) est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon

avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde. C'est, par exemple, le principe de fonctionnement des spectromètres UV-Vis.

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre de Michelson — un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.

Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes (l'« interférogramme », la lumière absorbée en fonction de la position du miroir) en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Paragon 500 à transformée de Fourier. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 4000 à 400 cm^{-1} . Les produits sensibles à l'air ont été émulsionnés dans le Nujol et cette suspension de fines particules est ensuite déposée entre deux pastilles de KBr sous flux d'argon.

II – 8. Conclusion.

Cette partie nous avons exposé les différents procédés d'élaborer les précurseurs de $\text{Zr}(\text{prop})_4$ et $\text{La}(\text{prop})_3$. Nous a permis de bien maîtriser l'élaboration et l'étude de la solution de précurseurs avec les différents éléments le Cluster Zr_{12} et la chaîne et $\text{La-Zr}(\text{prop})$. Nous

avons présentes les techniques de l'analyse élémentaire aussi que l'analyse thermogravimétrique la diffraction des rayons X sont décrite afin de déterminer les différents phase du composé LZO et on a clôturé ce paragraphe par la description de la spectroscopie de FT-IR

II – 9. Références

- [1] Malic, B.; Kosec, M.; Arcon, I.; Kodre, A. J. Eur. Ceram. Soc. 2005, 25, 2241.
- [2] Wang, Z. J.; Usuki, H.; Kumagai, T.; Kokawa, H. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007, 42, 375.
- [3] Siegal, M. P.; Clem, P. G.; Dawley, J. T.; Ong, R. J.; Rodriguez, M. A.; Overmyer, D. L. App. Phys. Lett. 2002, 80, 2710.
- [4] Araki, T.; Takahashi, Y.; Yamagiwa, K.; Yuasa, T.; Iijima, Y.; Takeda, K.; Kim, S. B.; Yamada, Y.; Hirabayashi, I. IEEE Trans. App. Supercond. 2001, 11, 2869.
- [5] Obradors, X.; Puig, T.; Pomar, A.; Sandiumenge, F.; Mestres, N.; Cool, M.; Cavallero, A.; Roma, N.; Gazquez, J.; Gonzales, J. C.; Gutierrez, J.; Palau, A.; Zalamova, K.; Morlens, S.; Hassini, A.; Gibert, M.; Ricart, S.; Moreto, J. M.; Pinol, S.; Isfort, D.; Bock, J. *Supercond. Sci. Technol.* **2006**, 19, S13.
- [6] Knoth, K.; Hühne, R.; Oswald, S.; Schultz, L.; Holzapfel, B. *Acta Mater.* **2007**, 55, 517 L.
- [7] Molina, L.; Knoth, K.; Engel, S.; Holzapfel, B.; Eibl, O. *Supercond. Sci. Technol.* **2006**, 19, 1200.
- [8] Seo, J. W.; Fompeyrine, J.; Guiller, A.; Norga, G.; Marchiori, C.; Siegwart, H.; Locquet J. P. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 5211
- [9] Araki, T.; Hirabayashi, I.; Niwa, T., Supercond. Sci. and Technol. 2004, 17, 135.
- [10] Obradors, X.; Puig, T.; Pomar, A.; Sandiumenge, F.; Piñol, S.; Mestres, N.; Castaño, O.; Coll, M.; Cavallaro, A.; Palau, A.; Gázquez, J.; González, J. C.; Gutiérrez, J.; Romà, N.; Ricart, S.; Moretó, J. M.; Rossell, M. D.; van Tendeloo, G. *Supercond. Sci. and Technol.* **2004**, 17, 1055.
- [11] Paranthaman, M.; Sathiyamurthy, S.; Heatherly, L.; Martin, P. M.; Goyal, A.; Kodenkandath, T.; Li, X.; Thieme, C. L. H.; Rupich, M. W. *Physica C* 2006, 445-448, 529.
- [12] Hasenkox, U.; Mitze, C.; Waser, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 2709.

- [13] Sathyamurthy, S.; Paranthaman, M.; Zhai, H. Y.; Kang, S.; Aytug, T.; Cantoni, C.; Leonard, K. J.; Payzant, A. E.; Christen, H. M.; Goyal, A. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 2117.

Chapitre III – Interprétations et discussions

III – 1. Introduction.

Dans cette dernière partie on va s'intéresser aux résultats de cette recherche en analysant les différentes caractérisations analyses élémentaires des propionates de La et de Zr aux différentes températures par ICP, les structures cristallographiques du cluster du zirconium et de chaîne de lanthane. Les analyses thermogravimétriques des poudres de la chaîne de La et du Zr12 sous atmosphère réductrice. Les mesures de spectroscopie de FT-IR ont été accomplies afin de confirmer la structure des précurseurs de propionates avant leur dissolution en acide propionique. On clôture ce chapitre par une conclusion.

III – 2. Analyses élémentaires.

Les produits résultant de la décomposition thermique des propionates de La et de Zr aux différentes températures se sont analysés par ICP. Le tableau III - 1 présente un résumé de ces analyses. Les trois lignes correspondent respectivement au mélange de La-Zr (prop) (stœchiométrie (1 : 1)), seul la chaîne La et seul Zr12. La première colonne est pour la même poudre préparée, les colonnes suivantes représentent l'analyse exécutée après traitement thermique à 4 températures différentes (500, 700, 900 et 1100°C) choisi de vérifier le résidu de C. Noter que dans le même car La-Zr(prop) préparé la valeur de C est la valeur moyenne entre cela dans la chaîne de La et Zr12. Dans la calcination de La-Zr (prop) une quantité importante de carbone demeure que la proportion augmente avec la température due à la perte graduelle de H et O du précurseur. En effet, à 1100°C, ~21 wt % de C sont mesurés. La décomposition de chaque précurseur (chaîne de La et Zr12) a été effectuée séparé pour déterminer lequel du réseau de La ou du Zr12 était responsable de ce montant élevé de carbone résiduel. Le zirconium a basé le composé, avec plus de 12 wt % de carbone résiduel après un traitement thermique à 1100°C, sont clairement recensés en tant que responsable. Par comparaison, seulement 1.2 wt % de carbone demeure après le même traitement thermique pour la chaîne de La. Il est intéressant de remarquer que la valeur résiduelle de C dans la chaîne de La diminue avec la température. Ceci montre que C est retiré dans la même heure que H et O pendant la thermolyse de la chaîne de La, alors que ce n'est pas le cas pour Zr12 où le contenu de C est continuel au-dessus de 500°C. Ceci traduit les comportements très différents qui sont étudiés ensuite. Même en présence d'une telle valeur élevée de carbone résiduel, des oxydes sont cristallisés après ce traitement selon des déterminations de

rayon X. Ceci prouve qu'en raison de leurs ligands, propionates et plus généralement les carboxylates sont en mesure de se cristalliser en oxydes, même sous des conditions réductions. Cette propriété est employée couramment dans la synthèse de film par MOD.

Tableau III – 1 présente un résumé les analyses par ICP

	<i>Comme préparé</i>				500°C	700°C	900°C	1100°C
<i>Eléments</i>	% C	% H	% La	% Zr	% C	% C	% C	% C
<i>La-Zr(prop)</i>	33.41	4.8	18.63	11.39	9.67	10.7	11.37	11.99
<i>La(prop)₃</i>	29.02	4.48	35.53	-	6.86	1.77	1.2	1.26
<i>Zr12</i>	35.80	4.86	-	28.32	12.90	12.69	12.76	12.29

III – 3. Structures cristallographiques

III – 1. Le cluster Zr12.

L'identification du cluster Zr12 a été établie par des études de diffraction des rayons X dur monocristal .Le composé est fait de cluster dodecanuclear de la formule $[Zr_6(O)_4(OH)_4(CH_3CH_2CO_2)_{10}(CH_3CO_2)_2]_2$ (Zr12) qui se cristallise dans le groupe d'espace de P21/c avec quatre molécules de propénoïque et deux molécules d'acide acétique. Les paramètres cristallographiques d'amélioration de caractéristiques et de structure pour Zr12 sont donnés dans le tableau III - 2.

Tableau III – 2 donnant Les paramètres cristallographiques d'amélioration de caractéristiques et de structure pour Zr12 et la chaine La.

Eléments	La	Zr12
Formule	C ₃₉ H ₆₉ La ₃ O ₂₆	C ₈₄ H ₁₅₂ O ₇₆ Zr ₁₂
f.w. (g.mol ⁻¹)	1370.67	3472.70
Cryst. Syst.	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	P21/c
a (Å)	20.626 (5)	19.42 (2)
b (Å)	12.174 (5)	21.95 (2)
c (Å)	22.595 (5)	17.59 (2)
α (°)	90	90

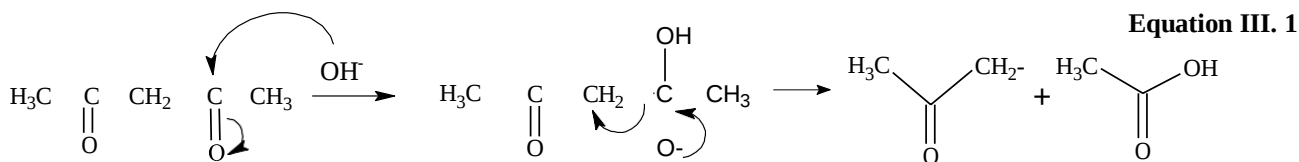
β (°)	94.689 (5)	100.99 (3)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	5655 (3)	7363 (14)
Z	4	2
T (K)	293	293
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ (Å)	0.71069	0.71069
D (g.cm ⁻³)	1.599	1.563
μ (mm ⁻¹)	2.30	0.90
Collected Reflections	36904	16259
Independent Reflections	6653	9720
R(F ²), I>2 σ (Fo)	0.028	0.092
R _w (F ²)	0.032	0.254
S	1.02	0.97

Le cluster Zr₁₂ est centrosymétrique et résulte de l'assemblage de deux unités hexanucléaires liés par quatre ligands bidentés opposés de propionates (Figure III - 1). Zr₁₂ est assimilé au cluster zirconium (IV) de formule générale [Zr₆O₄(OH)₄(RCO₂)₁₂]₂ qui ont été récemment enregistrés par d'autres [1]. En conséquence, des groupes de μ_3 -O et μ_3 -OH de du noyau Zr₆ peuvent être attribués à la différence dans les longueurs de liaison de Zr-O. le O11, O12, O15 et O16 correspondant à la liaison court de Zr-O [2.071 (4) - 2.131 (5) Å] sont les (oxo) groupes du μ_3 -O tandis que O8, O13, O20 et O42 avec une liaison Zr-O [2.313 (4) - 2.415 (5) Å] les longueurs de liaison sont les groupes du μ_3 -OH (hydroxo) (tableau III - 3.). Dans les travaux précédents [1], des clusters dodecanuclear de zirconium ont été obtenus dans le butanol en réagissant le butoxyde de zirconium, [Zr(OBu)₄], avec différents acides carboxyliques (acide acétique, acide propionique, acide vinylacétique...). Des complexes de Hexanucléaires ont été également enregistrés mais avec une gamme plus réduite des acides carboxyliques que le type du cluster Zr₁₂. En conclusion, on l'a mis en valeur qu'aucune conversion n'est constatée entre les espèces hexa et dodecanuclear.

Tableau III -3 donnant les différentes longueurs de liaison Zr-O et Zr-Zr.

Zr1—O16	2.071 (4)	Zr4—O15	2.077 (5)
Zr1—O11	2.090 (4)	Zr4—O11	2.080 (4)
Zr1—O19	2.199 (4)	Zr4—O9	2.196 (5)
Zr1—O27	2.224 (5)	Zr4—O25	2.202 (5)
Zr1—O7	2.232 (4)	Zr4—O24	2.227 (5)
Zr1—O10	2.236 (4)	Zr4—O37	2.242 (4)
Zr1—O8	2.318 (4)	Zr4—O8	2.319 (4)
Zr1—O13	2.355 (4)	Zr4—O20	2.415 (5)
Zr2—O15	2.058 (5)	Zr5—O16	2.060 (4)
Zr2—O16	2.098 (5)	Zr5—O12	2.120 (5)
Zr2—O21	2.204 (5)	Zr5—O42	2.205 (5)
Zr2—O5	2.204 (4)	Zr5—O13	2.217 (5)
Zr2—O22	2.220 (5)	Zr5—O30	2.221 (5)
Zr2—O26	2.236 (4)	Zr5—O29	2.224 (5)
Zr2—O8	2.313 (4)	Zr5—O35	2.283 (5)
Zr2—O42	2.436 (5)	Zr5—O31	2.308 (6)
Zr3—O11	2.074 (4)	Zr6—O15	2.061 (4)
Zr3—O12	2.131 (5)	Zr6—O12	2.093 (5)
Zr3—O17	2.210 (5)	Zr6—O32	2.207 (6)
Zr3—O20	2.218 (5)	Zr6—O20	2.233 (5)
Zr3—O14	2.218 (5)	Zr6—O34	2.236 (6)
Zr3—O13	2.224 (5)	Zr6—O42	2.248 (6)
Zr3—O28	2.316 (6)	Zr6—O36	2.278 (5)
Zr3—O6	2.323 (5)	Zr6—O33	2.298 (6)
Zr1---Zr5	3.492 (4)	Zr2---Zr6	3.546 (3)
Zr1---Zr3	3.518 (3)	Zr3---Zr4	3.506 (3)
Zr1---Zr2	3.591 (3)	Zr3---Zr6	3.524 (3)
Zr1---Zr4	3.601 (3)	Zr4---Zr6	3.526 (4)
Zr2---Zr5	3.512 (3)	Zr5---Zr6	3.530 (3)
Zr2---Zr4	3.539 (3)		

Une différence étonnante est constatée dans notre composé Zr12 avec la coexistence des ligands de propionato et d'acétato dans la structure. Ceci soulève la question d'origine des ligands d'acétato. Bien que d'autres hypothèses pourraient être considérées, l'acétylacétone comme source de précurseur de Zr est le plus probablement la source du ligand d'acétato. La formation du ligand d'acétate et de la molécule d'acide acétique peut être expliquée par le fait que les β -dikétones sont coupées à la base médiane en accord avec le schéma montré par équation. III - 1. C'était précédemment observé dans un composé de carboxylatodiketonate [10].



Comme trouvé pour l'autre acide carboxylique [1] Zr12 se cristallise avec 6 molécules d'acide libre. Ici quatre acide acétique et deux acide propionique

III – 2. La Chaîne de La.

La structure du dérivé de propionate de lanthane (Chaîne de La) a été également établie par des études monocristallines de diffraction des rayons X. Le composé montre aux réseaux infini des entités centrosymétrique trinuclear de la formule $[\text{La}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_9(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_4]_n$ se développent selon le sens de l'axe de c (figure III . 1). L'absence de l'acétate est une caractéristique de Zr12 dans lequel OH^- est supporté par oxolation. L'entité trinuclear contient deux ions de lanthane avec l'environnement différent (figure III -2). Un lanthane central (La2) est le dixième coordonné par deux ligands propionate chélateurs, un propionate de chélation opposés du $\mu 1.2$, deux ligands de propionate de monodentate et deux ligands de propionate opposés. Les deux l'autre lanthane (La1) sont neuvième combiné par un propionate de chélation, un propionate opposés du $\mu 1.2$, un propionate de monodentate et un propionate opposés. Les longueurs de liaison La---O (2.42-2.70Å) sont normales.

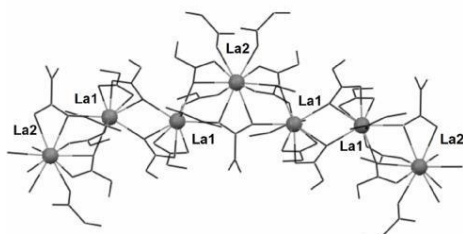


Figure III -1

Structure moléculaire du la chaîne La(prop)₃ :

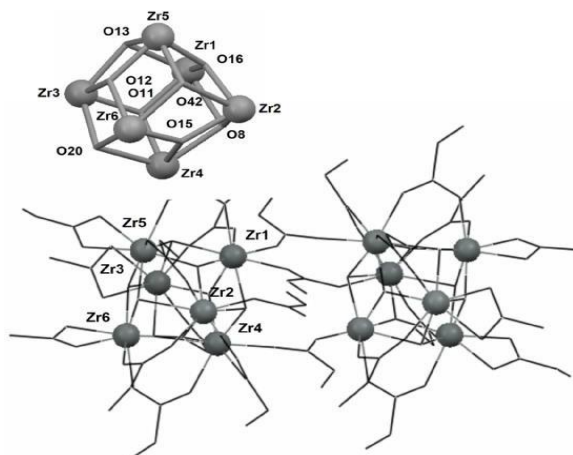
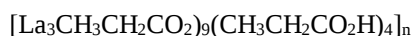


Figure III -2 :

Structure moléculaire du cluster Zr12 :



La structure différente constatée pour Zr et La, en particulier la présence du groupe oxo ou hydroxo dans le cluster Zr12 mais d'aucun pour la chaîne de La, peuvent être attribués à l'électropositivité et un grand rayon ionique de l'ion de Zr ayant pour résultat une tendance plus élevée à l'oxolation que pour l'ion de La et dans des longueurs de liaison de Zr-O plus court (tableaux III - 4). En résumé chargeons que la structure Zr12 n'a rien à faire avec du propionate simple de la formule générale $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_n$. les réactions d'oxolation efficaces ont produit les blocs « Zr_6O_8 » qui ne se produisent pas dans la chaîne de La.

Tableaux III – 4 donnant les longueurs de liaison de La-O

La1—O3ⁱ	2.652 (4)	La2—O5ⁱⁱ	2.704 (4)
La1—O9ⁱ	2.589 (5)	La2—O6ⁱⁱ	2.691 (4)
La1—O3	2.472 (4)	La2—O10ⁱⁱ	2.651 (5)
La1—O5	2.527 (3)	La2—O16ⁱⁱ	2.619 (4)
La1—O6	2.544 (5)	La2—O13ⁱⁱ	2.418 (5)
La1—O7	2.592 (4)	La2—O5	2.704 (4)
La1—O8	2.551 (5)	La2—O6	2.691 (4)
La1—O11	2.603 (5)	La2—O10	2.651 (5)
La1—O12	2.466 (5)	La2—O13	2.418 (5)
		La2—O16	2.619 (4)
La1---La2	4.293(2)	La1---La1ⁱ	4.298(2)

Symmetry codes: (i) 1-x, -y, -z; (ii) 1-x, y, 1/2-z.

III – 4. Analyse thermogravimétrique.

Nous avons exécuté des analyses thermogravimétriques des poudres ainsi préparées de la chaîne de La et du Zr12 sous flux Ar-5%H₂ pour reproduire les conditions utilisées pendant la synthèse des films et des séries de poudre qui s'est chimiquement analysée. La décomposition de la chaîne de La a lieu dans 5 opérations distinctes, comme montré sur la courbe de TGA-DT (figure 3).

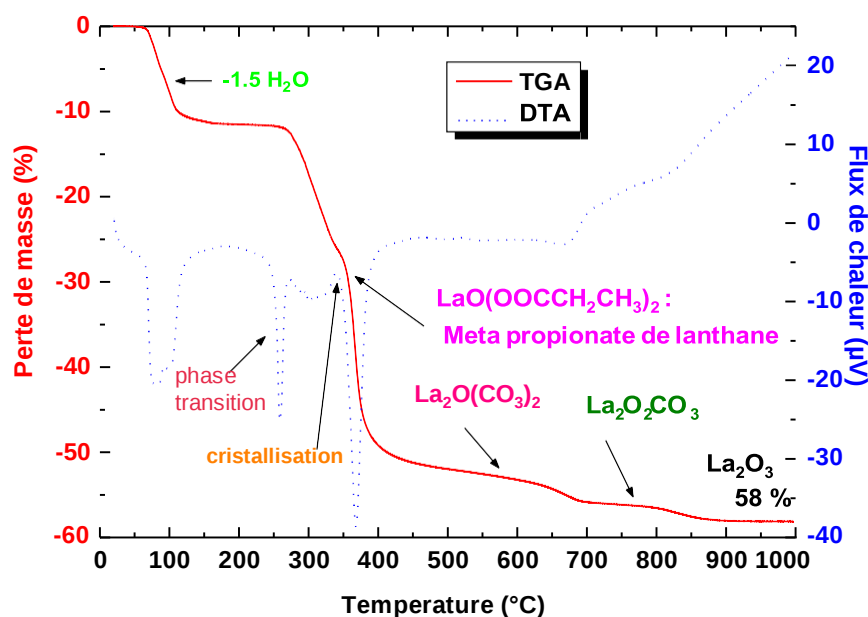
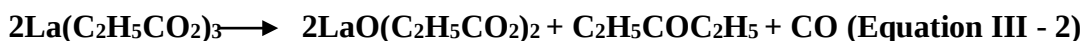


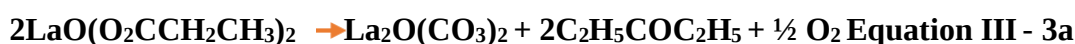
Figure III – 3 Décomposition du précurseur La(prop)₃ sous flux Ar-5%H₂

Dans le premier, une perte de poids de 11.5 % se produit entre la température ambiante et 125°C, correspondant à la perte de 1.5 de la molécule de H₂O par atome de La. Elle est accompagnée d'une grosse double crête endothermique. Le produit sec reste stable jusqu'à 270°C. Une crête endothermique tranchante à 260°C, sans n'importe quelle perte correspondante de TGA, manifeste la fonte du produit sec avant sa décomposition. La deuxième perte de poids, s'élevant 16.2 %, se produit dans la plage de températures 270 - 350°C. Elle est accompagnée d'une petite et grande crête endothermique. Dans un papier précédent, [10], on a signalé que l'acétate de lanthane se décompose par la formation, dans cette plage de températures, de méta-acétate de lanthane. Basé sur cette observation, nous supposons que le propionate de La mène à la formation d'un méta-propionate, selon l'équation III - 2. On élimine une molécule de 3 pentanone et une molécule de monoxyde de carbone pendant la formation de ce cliché intermédiaire.



La perte de poids théorique correspondant à la transformation d'équation III – 2 est de 15.9 %, une valeur près de l'expérimentale (16.2 % poids). Plusieurs papiers rendent compte du comportement thermique des propionates de terre rare ($\text{Ln} = \text{Pr.}, \text{Nd}$ et Sm) [12] et ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ et Lu) [26]. C'a été également démontré une différence entre décomposition des carboxylates de La et de Ce, précisant l'absence de la formation intermédiaire de la phase Ce_2O_3 [11]. La grande ligne montrée par ces investigations s'étend sur l'identification de deux clichés intermédiaires d'oxycarbonate, $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ et $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, valable pour la plupart des carboxylates de terre rare. La plage de températures de l'existence du carbonate fondamental est 300-600°C selon l'élément.

La troisième perte de poids combine une succession de trois decarboxylations, aboutissant à deux espèces de oxycarbonates et finalement à La_2O_3 , comme montré par les deux équations suivantes III - 3a, III - 3b, III - 3c :



Chacune de ces étapes est signée par une pic endothermique à 375 °C, 670°C et 825°C respectivement, le premier étant beaucoup plus prononcée que les autres qui se traduit par une réorganisation de la structure beaucoup plus intense. Par la spectroscopie de masse, nous confirmons ces observations. Les produits éliminés pendant la transformation du méta-propionate dans l'oxycarbonate ont été clairement recensés en tant que le 3-pentanone ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ $m/z = 86$), le dioxyde de carbone ($m/z = 44$) et O_2 ($m/z = 32$) (figure III - 4).

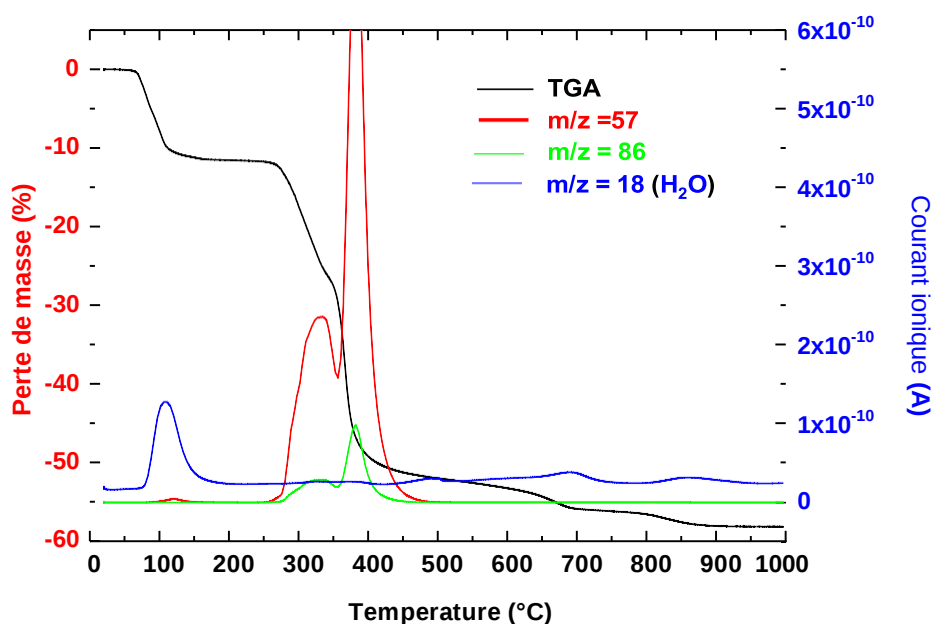


Figure III – 4 : La transformation du méta-propionate dans l'oxycarbonate sous flux Ar-5%H₂

Dans cette figure $m/z = 57$ est un produit de décomposition de pentanone dans la valeur du spectromètre de masse. L'oxycarbonate est stable entre 400 et 700°C et une perte éventuelle de CO₂ mène à La₂O₃. Une différence très petite entre la perte de masse prévue (57.7%) et l'expérimentale (58%) est constatée, signifiant que le propionate de lanthane est complètement décomposé en La₂O₃. Il est intéressant de remarquer que la troisième étape produit des conditions oxydantes où on ne s'attend pas à ce que la Co, produite dans la première étape, soit réduite en C. Dans son excellent travail, Doberstein [14] a étudié par TGA accouplé par FTIR la décomposition thermique de l'acétate d'holmium sous N₂. Il a constaté la formation de l'acétaldéhyde dans la plage de températures de 380°C. Par analogie avec ce cas, propionate devrait donner le propanal (CH₃CH₂COH) avec lequel est un isomère structural du 2-propanone $m/z = 57$, ainsi à la même masse que l'éclat du 3-pentanone. Dans notre cas, il est clair que $m/z = 86$ est à l'origine du m/z trouvé. Ainsi, 3-pentanone est le produit en propionate qui a alors un spectre de décomposition différent que l'acétate. Ceci souligne le rôle du précurseur en films de traitement par MOD. Le cas de Zr12 qui est présenté ci-après est complet différent.

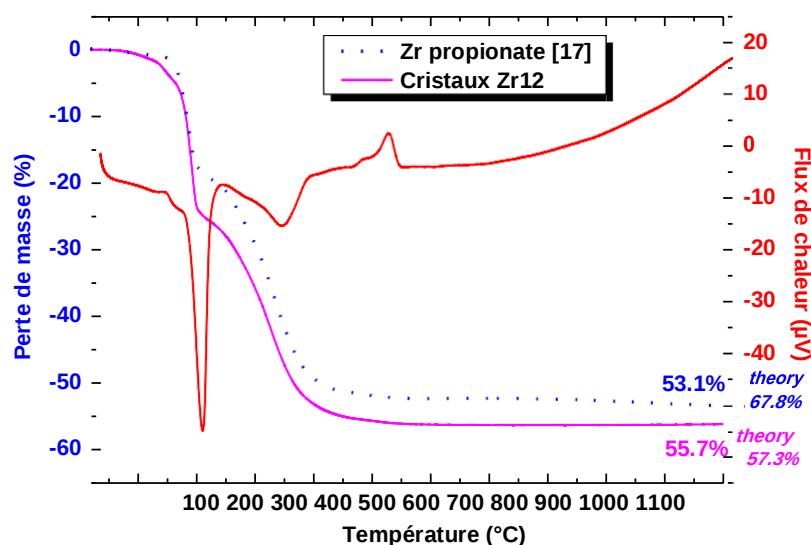
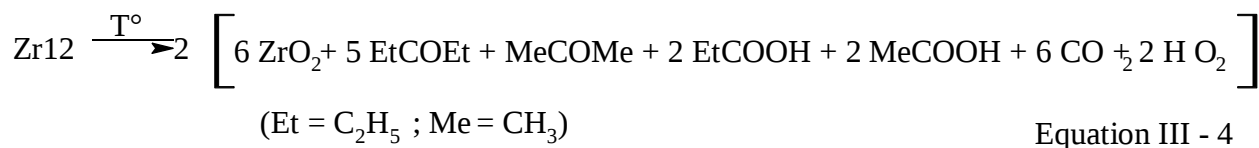


Figure III – 5 : Comparaison de la Décomposition du précurseur $\text{Zr}(\text{prop})_4$ et des cristaux Zr12 sous flux Ar-5% H_2

Dans la figure III - 5 on compare la décomposition thermique du $\text{Zr}(\text{prop})_4$ obtenus précédemment [4] à celle des cristaux Zr12. Dans le premier cas, la perte de masse expérimentale (53.1 % poids) est éloignée de la théorique (67.8 %) relativement à la transformation du $\text{Zr}(\text{prop})_4$ dans ZrO_2 . Près de ceci, la perte expérimentale pour Zr12 (55.7 %) est plus près de celle théorique (57.3%). Ce résultat confirme la validité de la nouvelle synthèse aboutissant à améliorer les précurseurs de carboxylate Zr12 contrôlés. La différence, c.-à-d. 1.6 %, est due au résiduel de C formant un résidu noir. Ce dernier correspond à 4.5 moles de carbone, ajoutées à 12 moles de ZrO_2 . Noter que la décomposition de carboxylate n'aboutit pas à métal substituées en parties, et a été proposé comme un précurseur intéressant pour le métal en carbure synthétiser [15]. On ne remarque aucun pic de la déshydratation DTA pendant les premières parties de la décomposition Zr12, comme confirmé par la figure 5. D'ailleurs, la décomposition est finie plutôt à basse température: le produit est totalement décomposé à 600°C (comparé à 840°C pour le propionate de La). D'ailleurs, nous soulignons l'absence de tension d'oxycarbonate intermédiaire pendant la décomposition de Zr12, alors que le carbonate fondamental apparaît dans la décomposition de la chaîne de La, entre 450 et 750°C. Il est difficile de trouver les mécanismes exacts de décomposition responsables des deux pertes de masse principales (25% entre la température ambiante et le 200°C et 30.7% entre 200°C et 600°C) se produisant pendant la transformation Zr12. Cependant, avec une analyse supplémentaire exécutée par la spectroscopie de masse accouplée par TGA, nous avons recensé

les différents produits relâchés pendant la décomposition thermique de Zr12 qui peut être schématisé par l'équation III - 4.



La formation de l'acétone peut être expliquée, ainsi montré précédemment (équation III - 1.) en brisant des ligands d'acétylacétonato. Une observation étonnante est relativement au grand déliération de l'eau, plutôt à une haute température (210°C) comme représenté par le plot du composé m/z 18, sur la figure III - 6. Dans autres études, la figure III - 6 également une déliération de l'eau et d'acide propionique précise simultanément entre 150°C et 250°C. L'acide propionique est recensé par les fragments m/z 28 et m/z 74. À 360°C, le gaz produit principal est également le 3-entanone, dont le pic principal est à m/z 86 avec un fragment à m/z 57, suivant les indications dans la figure III - 6.

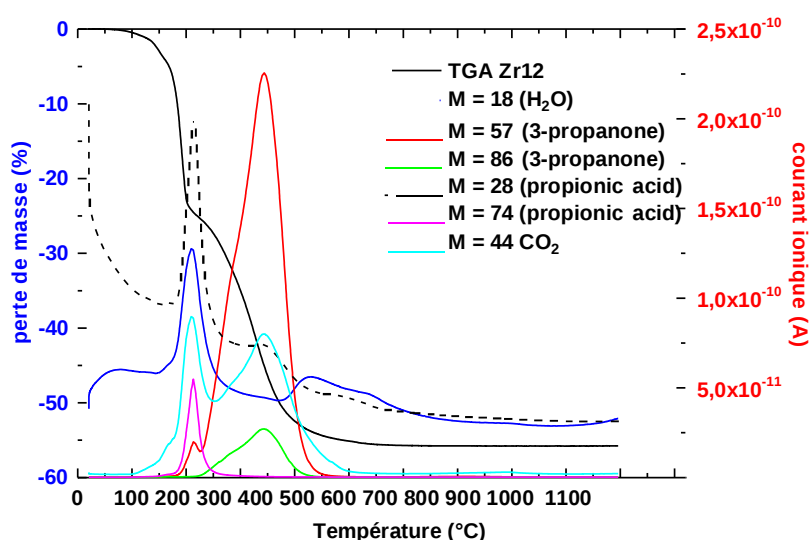


Figure III - 6. Décomposition des cristaux Zr12 sous flux Ar-5%H₂

III – 5. Analyse des spectres de FT-IR.

Des mesures de spectroscopie de FT-IR ont été exécutées afin de confirmer la structure des précurseurs de propionate avant leur dissolution en acide propionique. Le figure III - 7 présente le spectre de FT-IR des cristaux Zr12. Il confirme la présence des bandes d'absorption de νOH (3274 et 3398 cm⁻¹) indiquant des espèces solarisées. En effet, nous avons constaté dans la diffraction des rayons X sur les monocristaux de deux molécules d'acide propionique et

une d'acide acétique dans l'unité Zr6. L'asymétrie carboxylate étirant des fréquences ont été établis en tant que des critères pour distinguer les groupes protonated de carboxylate ($1700-1750\text{ cm}^{-1}$) et groupes combinés de carboxylate ($1550-1650\text{ cm}^{-1}$) [16.17]. La caractéristique de IR enregistrée ici pour les composés Zr12 supporte la tendance ci-dessus concernant les fréquences asymétriques des groupes de carboxylate. La bande d'absorption $\nu_{\text{asym}} = 1723\text{ cm}^{-1}$ confirme la présence des acides carboxyliques libres. Elle seulement est légèrement changée de vitesse en ce qui concerne la valeur théorique de 1716 cm^{-1} pour l'acide propionique et de 1714 cm^{-1} pour l'acide acétique. Une bande plus grande à 1550 cm^{-1} est affectée à la caractéristique s'étendant symétrique de la vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ des ions de carboxylate. La différence de la fréquence entre les bandes de l'étirage asymétrique et symétrique est employée pour déterminer le mode de la coordination de carboxylate avec un métal. Dans notre cas, $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-) = 1723\text{ cm}^{-1} - 1550\text{ cm}^{-1} = 173\text{ cm}^{-1}$, suggère une coordination bidentée traversière et confirme la structure Zr12 proposée. En outre, d'autres bandes significatives de vibration typiques des propionates ont été recensées à 1080 cm^{-1} , à 884 cm^{-1} et à 815 cm^{-1} . Les vibrations typiques du métal-oxygène sont comprises dans la gamme $600-350\text{ cm}^{-1}$ où des vibrations pures du métal-oxygène peuvent seulement être constatées en-dessous de 400 cm^{-1} .

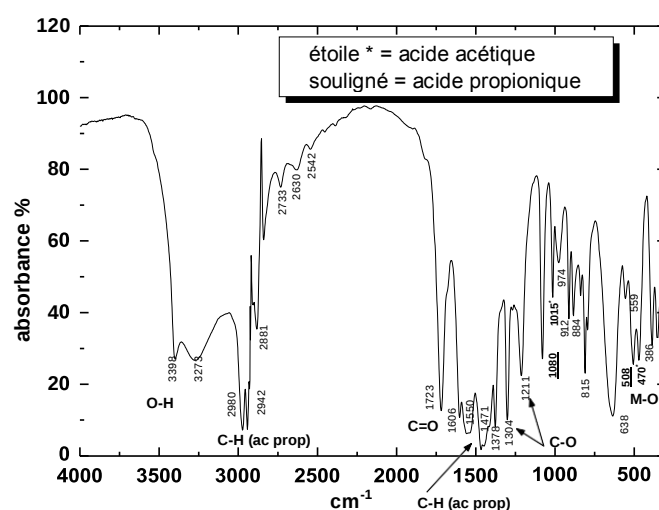


Figure III -7 : Spectre infrarouge de l'acide acétique et de l'acide propionique

Le spectre de FT-IR de la chaîne de La diffère de manière significative de celui du zirconium. Aucune bande de vibration type du fonctionnement de OH n'est constatée, comme montré sur la figure III - 8, confirmant que les espèces obtenues n'est pas solvatisée. Dans la région des bandes de vibration caractéristiques des carboxylates, nous constatons le $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ à 1716 cm^{-1} , et le $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ à 1548 cm^{-1} . La différence entre ces deux valeurs est égale à 168 cm^{-1} ,

indiquant comme dans le cas de Zr12, une transition bidentée en mode de coordination des ligands de carboxylates de La. Les bandes de vibration typiques du ligand de propionate sont présentes : $\nu\text{C} - \text{H}$ s'étendant (2944 et 2975 cm^{-1}), $\nu\text{C} - \text{O}$ (1238 , 1292 , 1375 cm^{-1}). Les bandes d'absorption à 501 , 638 et 682 cm^{-1} sont relativement aux liaisons du métal-oxygène.

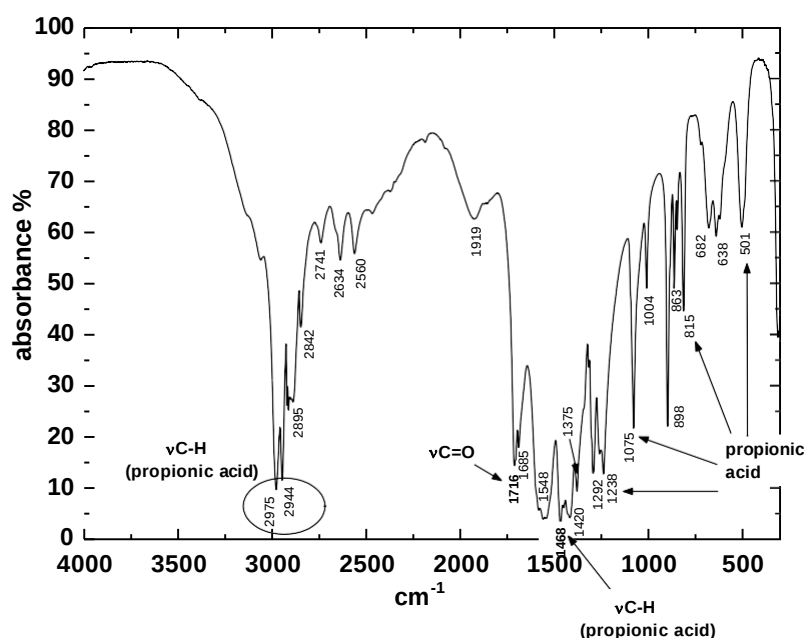


Figure III – 8 : Spectre de FT-IR de la chaîne de La

III – 6. Conclusion

Dans cette partie nous avons présentes les différentes analyses élémentaires des produits $\text{La}(\text{prop})_3$, $\text{Z}(\text{prop})_4$ et de la pyrolyse des composés $\text{La}(\text{prop})_3$ et $\text{Zr}(\text{prop})_4$, l'identification des orientations cristallographique du Cluster Zr12 et la chaîne et La-Zr prop) ont été donnés par -l'analyse thermogravimétrique et du composés LZO. Nous avons étudié les différents spectres spectroscopie de FT-IR afin de confirmer la structure des précurseurs de propionate avant recuit.

III - 7. Références

- [1] Puchberger, M.; Kogler, F. R.; Jupa, M.; Gross, S.; Fric, H.; Kickelbick, G.; Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 16, 3283.
- [2] Bassi, P. S.; Jamwal, H. S.; Randhawa, B. S. *Thermichimi Acta* **1983**, 71, 15.
- [3] Engel, S.; Knoth, K.; Hühne, R.; Schultz, L.; Holzapfel, B.; *Supercond. Sci. Technol.* **2005**, 18 1385

- [4] Yu, Z. M.; Odier, P.; Ortega, L.; Zhou, L.; Chang, P. X.; Girard, A. *Materials Sci. Engineering B* **2006**, 130 126.
- [5] Caroff, T.; Morlens, S.; Cavallaro, A.; Abrutis, A.; Decroux, M.; Saltyte, Z.; Chaudouet, P.; Porcar, L.; Jimenez, C.; Odier, P.; Weiss, F.; to be published.
- [6] Nonius, COLLECT, Nonius B. V., Delft, The Netherlands, **1997-2001**
- [7] Otwinowski, Z.; Minor, W. *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York, **1997**
- [8] Cascarano, C.; Altomare, A.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Siliqi, D.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *Acta Crystallogr.* **1996**, A52, C-79.
- [9] Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Carruthers, J. R.; Betteridge, P. W.; cristal Issue 11, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK, **1999**
- [10] Poncelet, O.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Daran, J. C. *Polyhedron* **1990**, 9, 1305
- [11] Paul, R. C.; Bains, M. S.; Ghotra, J. S. *Indian J. Chem.* **1969**, 7 514
- [12] Paul, R. C.; Singh, G.; Ghotra, J. S. *Indian J. Chem.* **1973**, 11, 294.
- [13] Loginova, V. E.; Dvornikova, L. M.; Evtushenko, N. I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1971**, 11, 1566.
- [14] Doberstein, H.; PhD thesis “A thermodynamic and kinetic model for nucleation and growth in solution derived thin films”, Clemston Univ 2003, published in 2006 by UMI dissertation service, Michigan
- [15] Gallo, T. A.; Greco, C. C. US patent 5169808, 1992
- [16] Busch, D. H.; Bailar Jr J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4574.
- [17] Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York,
- [18] Cavallaro, A.; Sandiumenge, F.; Gazquez, J.; Puig, T.; Obradors, X.; Arbiol, J.; Freyhardt, H. C. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1363.
- [19] Yu, Z.M.; Odier, P.; to be published

Conclusion générale.

La précédente discussion partie III - 4 concernant les analyses TGA basée sur des mesures effectuées sous Ar-5%H₂. Dans les deux cas la chaîne de La et de Zr12, on n'a remarqué aucun exothermes dans la plage de températures 300-500°C au contraire à ce qui est généralement constaté quand l'analyse est exécutée sous le gaz neutre (Ar, N₂). Un tel exotherme est habituellement dû à la combustion exothermique C-contenus des produits de décomposition dans la pression résiduelle d'oxygène de la machine.

Toute la discussion (partie 3.) souligne l'influence de la structure de précurseurs sur son comportement de la décomposition. Dans le précurseur de Zr (Zr12), un grand nombre de C (12 % poids ou 4.5 moles de C) sont déposés sous l'atmosphère réductrice, alors qu'une petite quantité (1 % masse) de C est constatée avec le précurseur de La (chaîne de La). Ceci résulte d'un mode de décomposition radicalement différent. Dans le premier cas (Zr12), la molécule se divise une part les fragments organiques qui fissurent dans les conditions réductrices et produisent une grande quantité de C déposé sur la surface de l'oxyde. Les expériences récentes par Tem n'ont pas trouvé des traces de C à l'intérieur des grains de ZrO₂ nano-cristallisées, confirmant que C est déposé à la surface des grains [15] - pas dans la substitution des atomes de Zr. L'oxyde est en fait préformé dans le précurseur Zr12 dû au caractère électrophile intense de l'ion de Zr favorisant la liaison oxo. Dans le cas antérieur (chaîne de La), la décomposition mène à la restructuration graduelle de la molécule où la liaison oxo substitue progressivement les liaisons carboxyliques. Alors l'oxygène est libéré en prévention (équation III- 3a) des conditions de réduction et la grande quantité de C déposé de grâce à la formation d'oxycarbonate. Un désavantage de ce chemin est que C pourrait être enfermé dans le volume de grain de La₂O₃.

Et finalement nous voulons souligner que la décomposition des précurseurs a un impact important sur les synthèses de film et particulièrement dans les CC où des conditions réductrices sont exigées pour éviter l'oxydation du substrat en métal. Cette condition favorise le dépôt de C sur la surface des grains, et ceci empêche des mouvements de joints de grain, au moins dans les films CeO₂ dérivés par MOD et puis nuit à la cristallisation. Le même effet est constaté en films de LZO. Évidemment, le contrôle de P(O₂) pendant le traitement devrait être une question clé.

ملخص:

في هذا التقرير، قمنا بتطوير حلول السلائف على أساس $\text{La}(\text{acac})_3$ و $\text{Zr}(\text{acac})_4$ رطب بنسبة مناسبة. يركز التحليل الأولي على تحديد العناصر المختلفة للمركبات $\text{La}(\text{prop})_3$ و $\text{Zr}(\text{prop})_4$ و $\text{LaZr}(\text{prop})_7$. سمحت لنا تحليلات قياس الوزن الحراري وحيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي FT-IR بتحديد الانحلال الحراري للمركبات بشكل أفضل في La_2O_3 و ZrO_2 و $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

الكلمات الأساسية: الطبقات الرقيقة - الكربون المتبقي - مجموعة $\text{Zr} - \text{La}$ سلسلة $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Résumé :

Dans ce mémoire nous avons élaboration des solutions de précurseur à base $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ hydraté dans une proportion adéquate. L'analyse élémentaire est portée sur la détermination des différents éléments des composés $\text{La}(\text{prop})_3$, $\text{Zr}(\text{prop})_4$ et $\text{LaZr}(\text{prop})_7$. Les analyses thermogravimétrique, la diffraction des rayons X et spectroscopie de FT-IR nous ont permis de mieux cerner la pyrolyse des composés en La_2O_3 , ZrO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Mots clés : Couches minces - carbone résiduel - cluster Zr - chaîne La - $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Summary:

In this report, we have developed precursor solutions based on $\text{La}(\text{acac})_3$ and $\text{Zr}(\text{acac})_4$ hydrated in an adequate proportion. Elemental analysis is focused on the determination of the different elements of the compounds $\text{La}(\text{prop})_3$, $\text{Zr}(\text{prop})_4$ and $\text{LaZr}(\text{prop})_7$. Thermogravimetric analyzes, X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy have allowed us to better identify the pyrolysis of compounds in La_2O_3 , ZrO_2 and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Key words: Thin layers - residual carbon - Zr cluster - La chain - $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$