

# Caractérisation par microscopie électronique haute résolution de nanofeuillets de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Véronique Madigou, Virginie Chevallier, Geneviève Nihoul

Laboratoire L2MP - UMR CNRS 6137, Université du Sud Toulon-Var, Bat R , BP 20132, 83957 La Garde Cedex

**Résumé** – Des nanoparticules d’une phase d’Aurivillius, BTO substituée par le lanthane ( $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , avec  $x=0.75$ ), ont été obtenues par un procédé de lithiation-exfoliation. Ces particules ont une forme de plaquette avec leur grand axe  $c$  perpendiculaire au plan. Grâce aux images haute résolution, nous pouvons dire que le phénomène de délamination a lieu au niveau de la couche  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  et que cela conduit à sa destruction. La particule la plus fine que nous ayons obtenue à une épaisseur de 3,3 nm ce qui correspond à un paramètre de maille.

## 1. Introduction

La phase d’Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BTO) présente une structure en feuillets constituée d’un groupement de trois pseudo-pérovskite entouré de deux couches de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Ce matériau qui est ferroélectrique est envisagé dans les applications mémoires ; cependant lorsqu’il est sous forme de films minces, il est sensible aux problèmes de fatigue [1]. De nombreuses études ont montré que pour améliorer la résistance à la fatigue une des possibilités est de substituer le bismuth par le lanthane [2-4]. Afin d’étudier les effets de taille sur les propriétés ferroélectriques, il est important d’obtenir des nanoparticules anisotropes. La structure en feuillets du BTO permet grâce à un procédé de lithiation-exfoliation, l’obtention de nanoparticules. Dans cette étude, nous présentons des nanofeuillets de BTO substitué par le lanthane avec la composition suivante :  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

## 2. Obtention des nanofeuillets de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

La méthode d’obtention des nanofeuillets de BLT est expliquée sur la figure 1, elle comprend trois étapes. La première consiste à préparer BLT sous forme de poudre micronique par voie solide conventionnelle, à partir des oxydes simples  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . La seconde étape consiste à intercaler par voie chimique, à partir d’un précurseur organolithié le n-butyllithium (n-BuLi), des cations  $\text{Li}^+$  dans les feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  de la phase d’Aurivillius. Ces couches peuvent en effet être considérées comme des couches pérovskites fortement distordues ayant des lacunes ordonnées en site B : elles sont donc capables d’accueillir des cations, moyennant une réduction du bismuth et peut-être du titane. Cette intercalation réductive conduit à un composé lithié stable, de couleur noire, noté LiBLT. La troisième et dernière étape consiste à désintercaler le lithium dans l’eau. Le mécanisme est probablement similaire à celui observé dans le cas de l’exfoliation de  $\text{MoS}_2$  : la réduction de l’eau libère du dihydrogène et des ions hydroxydes, et a pour effet de séparer les feuillets du composé. Elle s’accompagne d’une réoxydation des cations bismuth et titane. Après centrifugation, les particules les plus grosses sont éliminées et l’on ne conserve que le surnageant, limpide et incolore, contenant les feuillets les plus minces.

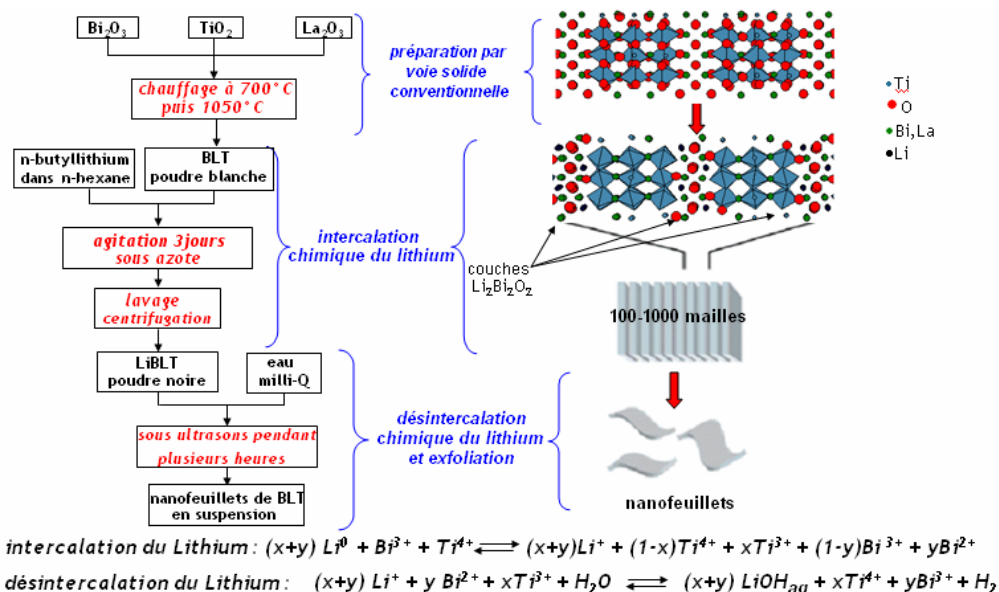
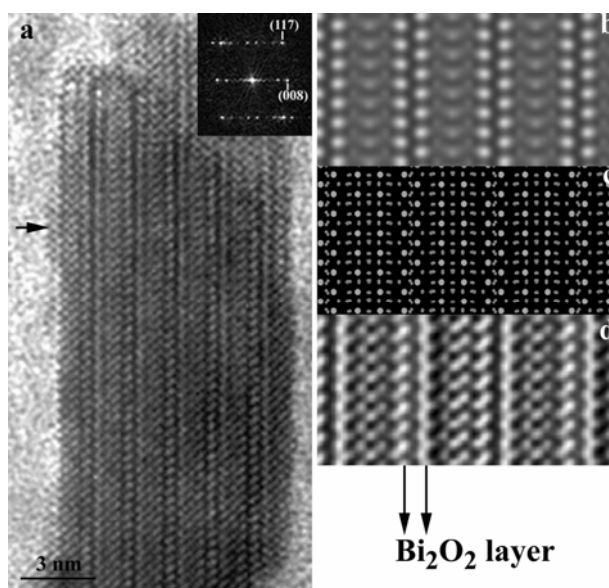


Figure 1 – principe et détails de la préparation des nanofeuillets de BLT par lithiation-exfoliation

### 3. Caractérisation des nanofeuillets

Toutes les particules de la poudre de BLT exfoliée sont sous forme de plaquette ; lors du dépôt du surnageant sur la grille de carbone, certaines se retrouvent à plat et d'autres sur la tranche. Dans tous les cas, le plan de la plaquette est perpendiculaire au grand axe  $c$  de la structure. Les particules qui sont sur la tranche sont les plus intéressantes à étudier car elles mettent en évidence l'empilement des plans suivant l'axe  $c$  et permettent de mesurer l'épaisseur de la plaquette. La plus fine particule observée a une épaisseur de 3,3 nm ce qui correspond à une maille de BLT.

La figure 2 est une image haute résolution d'une plaquette vue sur la tranche dont l'épaisseur est de 8 nm ce qui correspond à 5 demi-mailles. La particule est orientée suivant la direction [110]. A partir d'images simulées grâce au logiciel JEMS, nous pouvons dire que l'épaisseur de la particule est de 5,4 nm et que la défocalisation de l'image est de -70 nm. En comparant l'image expérimentale à la structure projetée de la maille de BLT, on identifie les doubles franges blanches de l'image expérimentale aux couches de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Sur l'image expérimentale, on peut aussi remarquer que le bord gauche de la particule correspond à l'extrémité d'un groupement de 3 pseudo-pérovskite, cependant il subsiste un fragment de couche de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  (flèche) ce qui prouve bien que la délamination se produit dans ces couches et qu'elle est responsable de leur destruction.



**Figure 2** – (a) Image HREM d'une particule de BLT exfolié (en encart Transformée de Fourier) ; (b) Image simulée [110], défocalisation = -70 nm et épaisseur = 5.4 nm; (c) maille projetée suivant [110] de  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ; (d) Image moyenne.

### 4. Références

- [1] P.C. Joshi, S.B. Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1928.
- [2] A Kingon, *Nature* **401** (1999) 658.
- [3] M.W. Chu, M. Ganne, M.T. Caldes, L. Brohan, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 3178.
- [4] M.W. Chu, M. Ganne, P.Y. Tessier, D. Eon, M.T. Caldes, L. Brohan, *Mat. Sc. Semiconductor Proc.* **5** (2003) 179.