



HAL
open science

Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : étude de films minces monocristallins de LiTaO₃ en vue d'applications mémoires

Antoine Brugère

► **To cite this version:**

Antoine Brugère. Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : étude de films minces monocristallins de LiTaO₃ en vue d'applications mémoires. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0002 . tel-00576556v2

HAL Id: tel-00576556

<https://theses.hal.science/tel-00576556v2>

Submitted on 25 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

THESE

Pour obtenir le grade de Docteur de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

préparée au Laboratoire de Caractérisation des Systèmes Photoniques (CEA-Léti)

dans le cadre de l'Ecole doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique

Spécialité : micro et nanotechnologies

Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : Etude de films minces monocristallins de LiTaO_3 en vue d'applications mémoires

par

Antoine BRUGÈRE

encadré par Brice Gautier, Pr. (INL) et Serge Gidon (CEA-Leti)

Soutenue publiquement le 14 Janvier 2011 devant le Jury composé de :

M. DESFEUX Rachel, Pr.	UCCS Université Artois	Rapporteur
M. LECOEUR Philippe, Pr.	Université Paris-Sud 11	Rapporteur
M. BALLANDRAS Sylvain, DR	FEMTO-ST Besançon	Examinateur
M. RAMONDA Michel, IR	CTM Université Montpellier 2	Examinateur
M. GAUTIER Brice, Pr.	INL INSA Lyon	Directeur de thèse
M. GIDON Serge, IR	CEA-Leti Grenoble	Encadrant CEA

Résumé

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une polarisation électrique spontanée, dont l'orientation peut être inversée par l'application d'un champ électrique adéquat. Permettant de coder l'information sous la forme d'un domaine ferroélectrique, i.e. une région du matériau avec une certaine orientation de la polarisation, les ferroélectriques ouvrent la voie au stockage de masse de très haute densité (>10 Tbit/in²). Dans ce contexte, nous avons employé la Piezoresponse Force Microscopy (PFM), un mode particulier de Microscope à Force Atomique (AFM), permettant la manipulation et la détection des domaines ferroélectriques à l'échelle du nanomètre. Avec pour objectif d'étudier les mécanismes de formation des domaines par l'intermédiaire d'une pointe AFM, nos travaux ont mis en valeur la cinétique de croissance des domaines dans des films minces monocristallins de LiTaO₃, avec une approche complémentaire de celle thermodynamique, dépendante du champ électrique et soulignant le rôle de l'humidité dans une possible conduction de surface. En parallèle, les films de LiTaO₃ ont permis d'appréhender davantage la nature électro-mécanique de la réponse PFM, pour notamment relier l'amplitude du signal mesuré à la géométrie du domaine sous pointe. PFM et domaines ferroélectriques se sont en effet révélés tour à tour, objet d'étude et outil de caractérisation.

mots-clés : Ferroélectrique, Piezoresponse Force Microscopy (PFM), films minces, LiTaO₃

Abstract

Ferroelectric materials are characterized by their spontaneous polarization, whose direction can be reversed by the application of a suitable electric field. Using domains, i.e. regions of uniform polarization orientation, as information bits, ferroelectrics opens the pathway towards ultrahigh storage densities (>10 Tbit/in²). In this respect, Piezoresponse Force Microscopy (PFM), a technique derived from Atomic Force Microscopy (AFM), was used to manipulate and detect ferroelectric domains on the nanometer scale. Our study was focused on the domains formation mechanism in the local electric field of a nanosized tip. Within an approach complementary to the thermodynamic one, we underlined the kinetics of domains growth in single-crystal LiTaO₃ thin films, and the role of humidity in a possible surface conduction. In parallel, the LiTaO₃ thin films were used to better understand the PFM response, in particular the relation between the measured signal and the geometry of the domain below the tip. This way, PFM and ferroelectrics domains alternately appeared as object of study and characterization tool.

keywords : Ferroelectric, Piezoresponse Force Microscopy (PFM), thin films, LiTaO₃

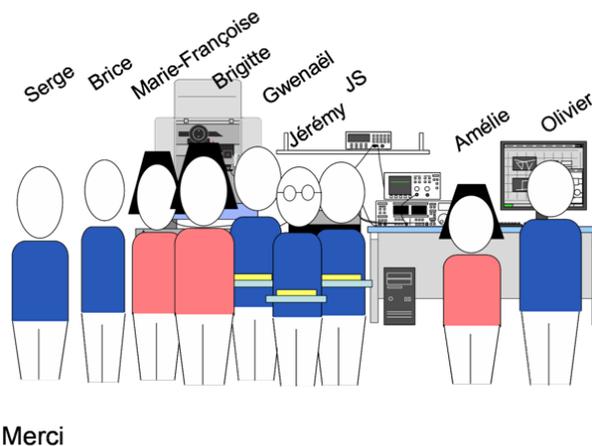
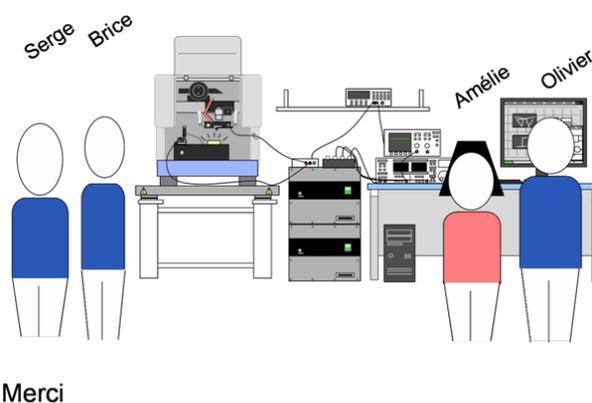
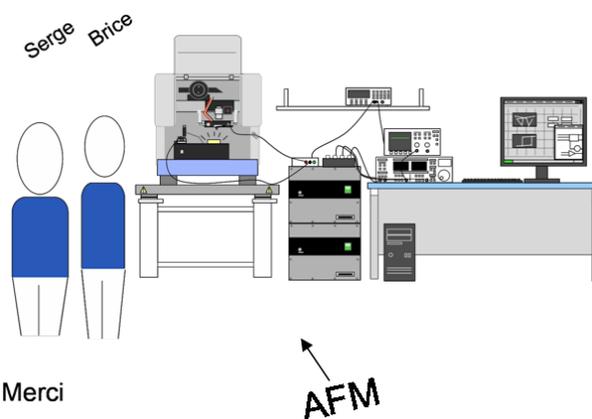
contact.brugere@gmail.com

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Brice Gautier et **Serge Gidon** ou Serge Gidon et **Brice Gautier** (je ne peux pas choisir) qui m'ont accompagné durant cette thèse et qui ont tout simplement rendu son aboutissement possible.

Je remercie également toute l'équipe du service et voire même au delà pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de cette thèse. Je pense en premier à **Amélie Maisse**, ma véritable mentor au féminin de l'AFM, et à **Olivier Lemmonier**, mon mentor, quant à lui, du LabView. Les deux piliers de cette thèse, observation et mesure des domaines ferroélectriques, reposent sur ce que vous m'avez apporté.

Mais, observation et mesure des domaines ferroélectriques n'auraient pas été possibles sans les matériaux du même nom. Aussi je remercie très chaleureusement (par ordre d'apparition) **Jean-Sébastien Moulet** pour ses échantillons de LTO et la ténacité dont il a fait preuve, **Gwénaél Le Rhun** pour les couches minces sol-gel, sans lesquelles le banc PFM n'aurait pas passé le contrôle technique et enfin **Jérémy Merlin**, **Brigitte Martin** et **Marie-Françoise Armand** pour les échantillons amincis et les nombreuses heures passées sur les machines de polissage, de dépôt RF ou à parcourir en long en large et en travers tout le CEA.



JS, Gwen et Jérémy n'étaient pas seuls à m'aider. Aussi j'associe à ces remerciements les différentes personnes de leurs laboratoires respectifs. Je pense notamment à l'équipe du LTFC, Crystel Deguet, Laurent Clavelier, l'équipe du LCRF, notamment Emmanuël Defaÿ et l'équipe du STM avec Denis Pelenc.

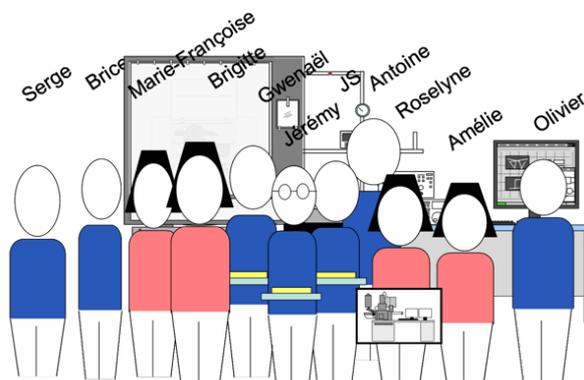
Expert de l'AFM, je reste ignorant devant les prouesses du MEB et je suis par conséquent très reconnaissant envers **Roselyne Templier** pour les instantanées qu'elle a bien voulu prendre de mes pointes AFM.

Hasard des rencontres, j'ai eu la chance de travailler avec **Antoine Nowodzinski** et son formidable AFM sous atmosphère contrôlée, que je remercie tout deux. L'outil ayant conduit à l'un des principaux résultats de ces travaux de thèse, l'adjectif n'est pas de trop.

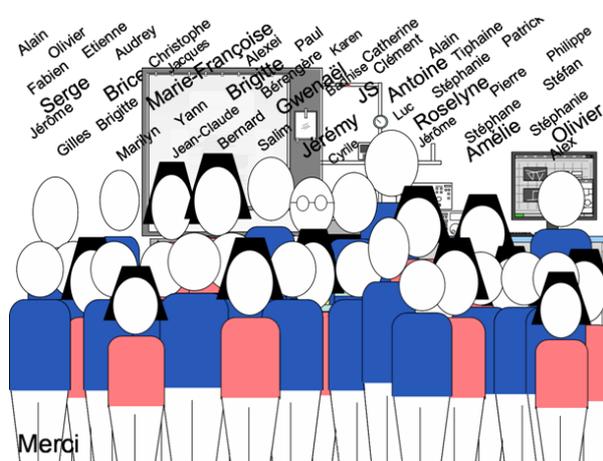
Ces différents individus ont directement contribué à la rédaction de ce manuscrit, mais une thèse est également le fruit de tout une équipe. Je remercie donc le service **SIONA et tous ses occupants**, pour la bonne humeur, l'entraide et l'ouverture dont ils ont fait preuve envers moi (je ré-écris pas les noms, vous êtes tous sur le dessin!). Pour l'opportunité offerte également. A ce titre, je remercie **Patrick Chaton, Bernard André et Alexei Tchelnokov** pour m'avoir accueilli dans leur service/labo. Vous avez toujours été à l'écoute et vous m'avez offert la liberté de suivre mes intuitions.

Merci donc à tout le monde du CEA.... mais aussi, bien entendu, à **ma famille** et à **mes amis**. Car certes la thèse est censée occuper 100% du temps du thésard, mais il reste toujours 20 ou 30% de côté pour apprécier la vie!! (si, si, le compte est bon)

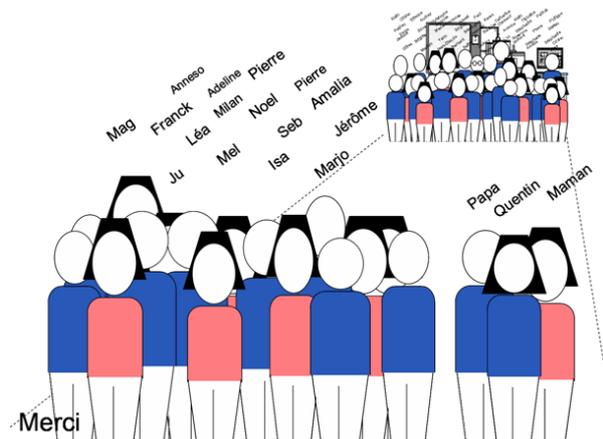
Bonne Lecture



Merci



Merci



Merci

Table des matières

Introduction	1
1 Ferroélectricité	5
1.1 Propriétés générales des ferroélectriques	7
1.1.1 Définition	7
1.1.2 Phase ferroélectrique	8
1.1.3 Matériaux ferroélectriques	9
1.1.4 Pyro- et Piézoélectricité	10
1.2 Domaines ferroélectriques	11
1.2.1 Parois de domaines	11
1.2.2 Champ dépolarisant	13
1.2.2.1 Configuration à l'équilibre	14
1.2.2.2 Mécanismes de compensation	15
1.2.3 Basculement de la polarisation	17
1.2.3.1 Etapes de formation des domaines	18
1.2.3.2 Basculement sous pointe	20
1.2.3.3 Processus de nucléation	20
1.2.4 Application des domaines ferroélectriques	21
1.3 Tantalate de Lithium	24
1.3.1 Propriétés	24
1.3.1.1 Structure cristalline	24
1.3.1.2 Propriétés ferroélectriques	26

1.3.1.3	Impact de la non-stoechiométrie sur la formation des domaines ferroélectriques	27
1.3.1.4	Tableau des principales propriétés du LiTaO ₃	28
1.3.2	Films minces monocristallins de LiTaO ₃	29
1.3.2.1	La technologie Smart Cut™	30
1.3.2.2	Description et propriétés des échantillons LTMOI	31
1.3.2.3	Réalisation de film minces par amincissement	33
1.4	Conclusion	36
2	Visualisation des domaines ferroélectriques par Piezoresponse Force Microscopy	37
2.1	Visualisation des domaines ferroélectriques	39
2.1.1	Par modification de la surface	39
2.1.2	Par microscopie optique	41
2.1.3	Par microscopie électronique	42
2.1.4	Par microscopie à sonde locale	42
2.1.4.1	Aspects essentiels d'un microscope à force atomique	43
2.1.4.2	Electric Force Microscopy (EFM) et Kelvin Probe Microscopy (KFM)	47
2.1.4.3	Scanning Non Linear Dielectric Microscopy (SNDM)	50
2.2	Piezoresponse Force Microscopy	52
2.2.1	Effet piézoélectrique inverse	52
2.2.1.1	Définition mathématique	53
2.2.1.2	PFM verticale	55
2.2.1.3	PFM latérale	55
2.2.1.4	Création de domaines par la pointe	56
2.2.2	Mesure du signal et corrélation avec l'état de polarisation	57
2.2.3	Equipement utilisé	58
2.3	Composante non piézoélectrique du signal PFM	61
2.3.1	Conséquence de la contribution non piézoélectrique	62

2.3.2	Intéraction électrostatique	64
2.3.2.1	Amplitude de vibrations	64
2.3.2.2	Dépendance en fréquence	65
2.3.3	Correction du signal	66
2.3.3.1	Offset de phase	68
2.3.3.2	Cas d'un film avec plusieurs axes de polarisation	68
2.4	Cycles Hystérésis <i>piezoresponse</i>	69
2.4.1	Cycles Hystérésis <i>In-Field</i>	69
2.4.1.1	Normalisation des cycles	70
2.4.1.2	Utilisation de pointes de 40 N/m	71
2.4.2	Cycles Hystérésis <i>Remanents</i>	72
2.5	Conclusion	73
3	Impact de la géométrie des domaines sur l'amplitude de déformation piézoélectrique	75
3.1	Amplitude PFM d'un domaine isolé	77
3.1.1	Observations Expérimentales	77
3.1.2	Effet de clamping	78
3.1.3	Modélisation de l'effet de <i>clamping</i>	79
3.1.3.1	Champ électrique créé par la pointe	80
3.1.3.2	Déformation de la surface sous la pointe	80
3.1.3.3	Comparaison avec les résultats expérimentaux et analytiques	83
3.2	Application aux domaines en anneau	84
3.2.1	Description du phénomène	84
3.2.1.1	Evolution du domaine antiparallèle	84
3.2.1.2	Mesure du diamètre interne	85
3.2.2	Application du modèle	87
3.2.2.1	Schéma de principe	87
3.2.2.2	Calcul des profils PFM	87

3.3	Conclusion	89
4	Manipulation des domaines ferroélectriques en vue d'un stockage de données	91
4.1	Un seul critère : la densité	93
4.2	Une densité limitée	94
4.3	Durée minimale d'application de la tension	95
4.4	Conclusion	97
5	Modélisation de la formation des domaines ferroélectriques sous pointe par conduction de surface : Impact de la couche d'eau	99
5.1	Motivations	101
5.1.1	Rôles connus de l'eau	101
5.1.1.1	Ménisque d'eau	101
5.1.1.2	Ecrantage de la polarisation	102
5.1.2	Universalité de la croissance des domaines sous pointe	104
5.2	Composition et propriétés de la couche d'eau	106
5.2.1	Pourquoi un film d'eau en surface?	106
5.2.2	Epaisseur du film d'eau	107
5.2.3	Composition	107
5.2.4	Propriétés diélectriques	108
5.2.5	Conclusion	108
5.3	Observation expérimentale de la croissance des domaines sous atmosphère contrôlée	108
5.3.1	Dispositif expérimental	109
5.3.2	Variation de l'amplitude d'impulsion	109
5.3.3	Evolution temporelle des domaines	110
5.3.4	Conclusion	112
5.4	Modélisation de la croissance par conduction de surface	112
5.4.1	Principe et description du modèle	112
5.4.1.1	Structure modélisée	112

5.4.1.2	Physique employée	113
5.4.1.3	Introduction de la polarisation	114
5.4.1.4	Conditions aux limites	115
5.4.1.5	Paramètres nominaux	116
5.4.2	Formation du domaine	116
5.4.2.1	Croissance verticale du domaine	119
5.4.2.2	Courant de basculement	120
5.4.2.3	La pointe comme site de nucléation	122
5.4.3	Comparaison avec les résultats expérimentaux	122
5.4.3.1	Taille minimale du domaine	123
5.4.3.2	Durée minimale d'écriture	123
5.4.3.3	Dans un cristal	124
5.4.3.4	Champ électrique dans un diélectrique	125
5.4.4	Croissance latérale du domaine	126
5.4.4.1	Analogie électrique	126
5.4.4.2	Evolution du rayon de domaine	127
5.4.4.3	Impact des paramètres de la couche d'eau	129
5.4.5	Activation thermodynamique	130
5.5	Conclusion	132

6 Basculement antiparallèle de la polarisation : mise en évidence de phénomènes d'injection de charges **135**

6.1	Caractéristiques de formation du domaine antiparallèle	137
6.1.1	Basculement post-impulsion sous la pointe	137
6.1.2	Polarité de la tension	139
6.1.3	Epaisseur critique	141
6.2	Evolution du domaine antiparallèle	141
6.2.1	Amplitude et durée d'impulsion	141
6.2.2	Absence de domaine interne pour les longues impulsions	141

6.2.3	Ajout d'une tension d'offset	143
6.3	Impact du basculement antiparallèle sur les cycles d'hystérésis <i>piezoresponse</i>	144
6.3.1	Observation d'un imprint	144
6.3.2	Impact de la fréquence	145
6.3.3	Discussion des résultats	146
6.3.3.1	Variation de $V_c(-Z)$ entre 0 et $-V_c(+Z)$	146
6.3.3.2	$V_c(-Z) < -V_c$ à 0,01 Hz	147
6.4	Source du basculement antiparallèle	148
6.5	Conclusion	149
7	Dynamique de relaxation des domaines formés dans des films de LiTaO_3 transférés par technologie Smart CutTM	151
7.1	Méthode	153
7.2	Observation de la relaxation des domaines par PFM	154
7.2.1	Décroissance du domaine	154
7.2.2	Nucléation de domaines inverses	155
7.2.3	Défauts du matériau	157
7.2.4	Influence de la rugosité	158
7.2.5	Courbure des domaines	159
7.3	Influence de la pointe	160
7.3.1	Champ électrique créé par l'offset	160
7.3.2	Présence de la pointe	161
7.4	Modèle pour expliquer la dynamique de relaxation	162
7.5	Conclusion	163
8	Mesure de cycles d'hystérésis piezoresponse : Impact d'un champ interne dans la structure	165
8.1	Cycles d'Hystérésis <i>In-Field</i>	167
8.1.1	L'imprint	167
8.1.1.1	Définition de l' <i>imprint</i>	167

8.1.1.2	Observations et comparaison	168
8.1.1.3	Amplitude de l'imprint	169
8.1.2	Tension de basculement	170
8.1.3	Conclusion	171
8.2	Cycles d'Hystérésis <i>Remanents</i>	172
8.2.1	Évolution des cycles avec la tension d'offset	172
8.2.2	Mécanisme de formation des cycles rémanents	174
8.2.2.1	Influence de la durée d'impulsion	174
8.2.2.2	Influence du délai d'attente	175
8.2.2.3	Instabilité de l'état de polarisation $-Z$	176
8.2.2.4	Proposition de mécanisme pour la formation des cycles <i>remanents</i>	178
8.3	Origine du champ interne	179
8.3.1	Causes d'instabilité	179
8.3.2	Présence d'une couche de polarisation bloquée	182
8.3.3	Résoudre l'instabilité	183
8.4	Conclusion	183
Conclusion		185
Bibliographie		189
A Compléments du Manuscrit		203
B Publications et Communications orales		221
C Coordonnées des membres du Jury		223

Introduction

Pourtant considérée comme un critère de beauté, c'est l'absence de symétrie qui confère aux matériaux ferroélectriques tout leur attrait. Car ces derniers sont caractérisés par une polarisation électrique spontanée (i.e un moment dipolaire par unité de volume), née d'une légère distorsion de la maille cristalline, et dont l'orientation peut être inversée via l'application d'un champ électrique, supérieur au champ dit coercitif. A haute température, au delà de sa température de Curie, la structure gagne un degré de symétrie et le matériau perd son caractère ferroélectrique (il est alors dans sa phase paraélectrique). Les matériaux ferroélectriques possèdent de nombreuses propriétés électriques, mécaniques et optiques, qui découlent de leur polarisation spontanée. Cette multiplicité des propriétés fait des ferroélectriques des matériaux employés dans de nombreuses applications qui, généralement, sont dépendantes de l'orientation de la polarisation.

La polarisation peut être dirigée différemment d'une région à l'autre du matériau. On parle alors de domaines. Inverser localement la polarisation dans une région uniforme du matériau revient à créer un domaine. Inverser de nouveau cette même région revient à effacer le domaine. En attribuant à la direction de polarisation une information binaire (par exemple haut/bas égal à 1/0), écrire ou effacer un domaine correspond alors à écrire ou effacer un point mémoire. On vient ainsi de décrire une mémoire ferroélectrique. Il en existe plusieurs types et toutes ont en commun d'être dépendantes des mécanismes de formation des domaines. Comprendre ces mécanismes a été l'objectif premier de ces travaux de thèse.

La ferroélectricité a été découverte en 1920 par J. Valasek, dans le sel de Rochelle (tartrate double de sodium et de potassium), mais l'étude des domaines ferroélectriques commence véritablement dans les années 1950 avec la synthèse du BaTiO_3 , un matériau de la classe des pérovskites possédant une structure cristalline relativement simple, contrairement au sel de Rochelle. Les premières techniques de visualisation des domaines sont optiques, les domaines sont révélés par gravure et observés au microscope. Aujourd'hui la technique couramment employée repose sur la microscopie à force atomique. Une pointe métallisée, de dimension nanométrique et mise au contact du matériau, permet d'observer les domaines ferroélectriques avec une résolution de l'ordre de une à quelques dizaines de nanomètres. Le principe de lecture, non destructif, se base sur l'effet piezoélectrique inverse pour détecter l'orientation des domaines. Une tension est appliquée sur la pointe au contact du ferroélectrique, et le signe de la déformation mécanique induite est directement reliée à l'orientation de la polarisation par rapport à la direction du champ électrique. On parle ainsi de Piezoresponse Force Microscopy (PFM). C'est cette technique que nous avons utilisée pour observer les domaines ferroélectriques. Les observer mais également les former. En effet, la pointe peut agir comme une nano-électrode mobile et créer des domaines à l'échelle du nanomètre. Ceci permet d'étudier un matériau ferroélectrique dans une approche de mémoire dite à micro-pointes où, à l'image des disques-durs magnétiques,

les points mémoires sont identifiés par les domaines ferroélectriques écrits ou effacés par une séries de pointes nanométriques. La technique PFM est alors une méthode expérimentale pour lire les domaines, telle une tête de lecture d'une mémoire à micro-pointes. Cependant, bien que simple en apparence, la PFM est moins évidente à comprendre qu'il n'y parait, notamment en raison de la nature electro-mécanique complexe de son fonctionnement. En conséquence, étudier les domaines ferroélectriques via la PFM implique nécessairement d'étudier en parallèle la PFM.

Ces travaux de thèse ont eu pour objectif d'étudier la formation de domaines ferroélectriques créés par la pointe métallisée d'un Microscope à Force Atomique, d'en comprendre les mécanismes et d'en interpréter les observations effectuées par Piezoresponse Force Microscopy, technique employée pour les étudier.

Notre étude s'est portée sur des films minces de tantalate de lithium (LiTaO_3), un des rares ferroélectriques obtenu monocristallin par la méthode de Czochralski, offrant ainsi la qualité d'un monocristal. Cet avantage s'est avéré déterminant puisque les densités les plus importantes ont été atteintes dans des films amincis de LiTaO_3 [Tanaka *et al.*, 2008]. D'autre part, le LiTaO_3 présente l'avantage de ne posséder qu'un seul axe de polarisation, ramenant à deux le type de domaines possibles. En choisissant une coupe perpendiculaire à l'épaisseur du film étudié, la polarisation ne pourra donc être orientée que vers le haut ou vers le bas. Cette caractéristique simplifie l'étude des domaines et fait ainsi du LiTaO_3 un échantillon de référence pour en comprendre les mécanismes de formation. Cela simplifie également les observations PFM et fait du LiTaO_3 un échantillon de référence pour comprendre la réponse PFM. Le choix du LiTaO_3 se justifie enfin par une collaboration entre le CEA-Leti et l'entreprise SOITEC visant à adapter la technologie Smart CutTM sur ce matériau, dans le but de réaliser des films minces et monocristallins. En effet, le LiTaO_3 possède l'inconvénient d'avoir un champ coercitif élevé (160 à 200 kV/cm). Pour minimiser la tension nécessaire à appliquer sur la pointe pour inverser la polarisation, il faut donc réduire au maximum son épaisseur (de l'ordre de 100 nm). C'est pourquoi, il est essentiel d'avoir recours à un film mince. Ce dernier doit de plus reposer sur une électrode métallique afin qu'on puisse y appliquer un champ électrique. En parallèle du développement de ces échantillons, nous avons développé nos propres films minces par une méthode classique d'amincissement mécanique. Cette technique s'est avérée limitée, mais nous a permis de disposer d'échantillons de référence.

Plan du manuscrit Cette approche globale de compréhension des domaines ferroélectriques par PFM a été l'occasion de mettre en évidence de nombreux aspects, qui nous ont conduit à diviser ce manuscrit en 8 chapitres. Les deux premiers chapitres sont pour l'essentiel bibliographiques. Le Chapitre 1 décrit les notions essentielles de la physique des matériaux ferroélectriques et détaille l'élaboration des échantillons. Le Chapitre 2 présente les méthodes de visualisation des domaines ferroélectriques, en s'intéressant principalement à la PFM. Les chapitres suivants, 3 à 8, abordent précisément les aspects évoqués. Pour en offrir une vue d'ensemble, ils sont schématisés Figure 1. D'une part, dans l'étude de la formation des domaines, nous avons observé que la réponse PFM était dépendante de la géométrie de celui-ci, laissant entrevoir le phénomène dit de *clamping*. En numéro (1) sur la Figure 1 est ainsi schématisé la déformation piézoélectrique de la surface sous pointe, et son étude fera l'objet du Chapitre 3. En abordant la question de l'écriture des domaines (2), nous avons observés que ces derniers montraient un seuil de formation i.e. une taille minimale d'observation associée à une durée minimale d'application de la tension. Ces observations décrites au Chapitre 4 ont été ensuite modélisées au Chapitre

5. Le Chapitre 5 a également été l'occasion de mettre en évidence l'impact de l'humidité sur la croissance des domaines. En effet, les observations PFM sont effectuées à l'air libre, exposant la surface du ferroélectrique à l'environnement. Ceci se concrétise par un film d'eau présent en surface du film et par un ménisque d'eau à la base de la pointe. Nous montrerons ainsi au Chapitre 5 que la croissance du domaine au delà du contact de pointe peut s'expliquer par une conduction de surface supportée par le film d'eau. Le Chapitre 6 met en évidence des phénomènes d'injections de charges sous la pointe, imagée sur la Figure 1 (4) par les lignes de champ concentrées sous la pointe. L'injection de charges permet effectivement d'expliquer le phénomène de basculement antiparallèle de la polarisation, qui fait l'objet de ce chapitre. Enfin, nous avons observé que les films de LiTaO_3 obtenus par la technologie Smart CutTM possédaient un champ électrique interne à leur structure, causant la relaxation des domaines orientés vers le bas. Nous étudierons au Chapitre 7 la dynamique de relaxation de ces domaines et nous montrerons au Chapitre 8 comment celle-ci influe sur la mesure des propriétés ferroélectriques locales du matériau.

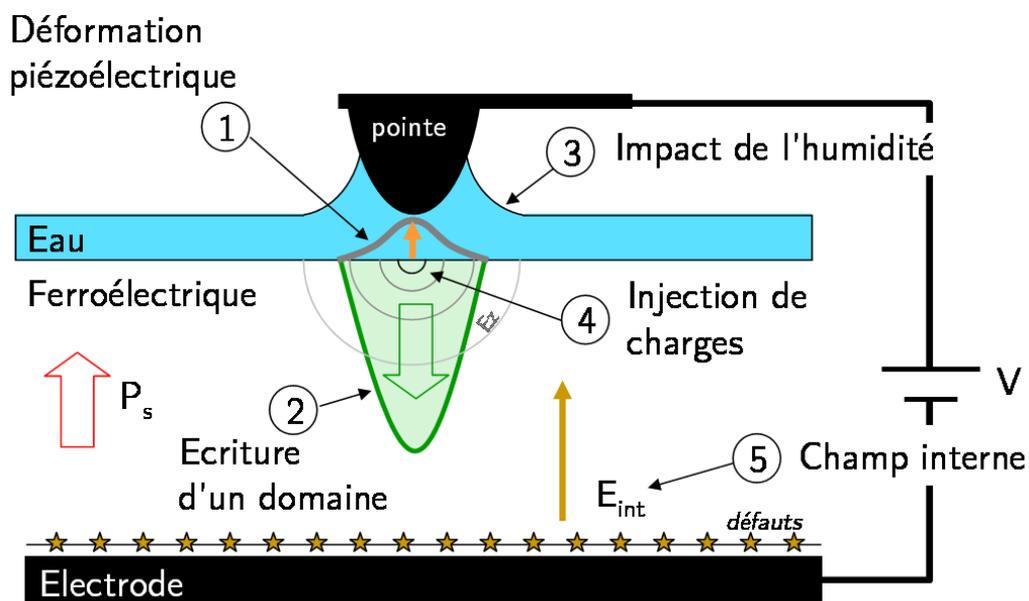


FIGURE 1 – Aspects abordés lors de ces travaux de thèse : (1) Déformation piézoélectrique de la surface : Chapitre 3. (2) Écriture des domaines sous pointe : Chapitre 4 et 5. (3) Impact de l'humidité : Chapitre 5. (4) Injection de charges : Chapitre 6. (5) Champ interne, observé dans les échantillons obtenus par la technologie Smart CutTM : Chapitre 7 et 8.

Chapitre 1

Ferroélectricité

Sommaire

1.1 Propriétés générales des ferroélectriques	7
1.1.1 Définition	7
1.1.2 Phase ferroélectrique	8
1.1.3 Matériaux ferroélectriques	9
1.1.4 Pyro- et Piézoélectricité	10
1.2 Domaines ferroélectriques	11
1.2.1 Parois de domaines	11
1.2.2 Champ dépolarisant	13
1.2.3 Basculement de la polarisation	17
1.2.4 Application des domaines ferroélectriques	21
1.3 Tantalate de Lithium	24
1.3.1 Propriétés	24
1.3.2 Films minces monocristallins de LiTaO_3	29
1.4 Conclusion	36

Ce premier chapitre décrit l'essentiel des propriétés des matériaux ferroélectriques avec une attention particulière portée sur les domaines ferroélectriques. La compréhension des mécanismes de formation de ces derniers est essentielle tant du point de vue fondamental qu'appliqué. Nous les étudierons par l'intermédiaire du tantalate du lithium, LiTaO_3 , que nous présenterons en fin de chapitre.

1.1 Propriétés générales des ferroélectriques

1.1.1 Définition

Un matériau est dit ferroélectrique lorsqu'il possède, dans une certaine gamme de température et en l'absence de champ électrique appliqué, une polarisation spontanée stable selon une ou plusieurs directions et dont l'orientation peut être inversée par l'application d'un champ électrique [Jona et Shirane, 1962]. Une définition plus générale existe, englobant les ferroélectriques, les ferromagnétiques et les ferroélastiques, où respectivement la polarisation, l'aimantation et la déformation sont des grandeurs caractéristiques du matériau, possédant au moins deux états distincts pour lesquels l'application d'un champ externe, électrique, magnétique, ou de contrainte, permet de passer de l'un à l'autre. On parle alors de matériaux ferroïques [IEE, 1986].

La polarisation est donc la grandeur caractéristique d'un ferroélectrique. Microscopiquement, elle naît d'un moment dipolaire formé par la délocalisation du barycentre des charges positives et négatives de la maille cristalline. La Figure 1.1 schématise la structure d'une classe typique de matériau ferroélectrique dite pérovskite : un ion métallique, de type Ti ou Zr, est enchassé dans un octaèdre d'oxygène allongé dans une certaine direction (selon l'axe c sur le schéma). Cette déformation conduit à un positionnement de l'ion métallique légèrement décalé par rapport au centre de l'octaèdre. Ceci entraîne un moment dipolaire électrique dans la maille cristalline puisque le barycentre des charges négatives induites par les atomes d'oxygène n'est plus confondu avec l'ion métallique, porteur des charges positives. En basculant d'une position légèrement au dessus à légèrement en dessous du centre de l'octaèdre d'oxygène, l'ion métallique induit un moment dipolaire tantôt positif tantôt négatif. Les atomes encadrant la maille cristalline sont, dans les cas des pérovskites,

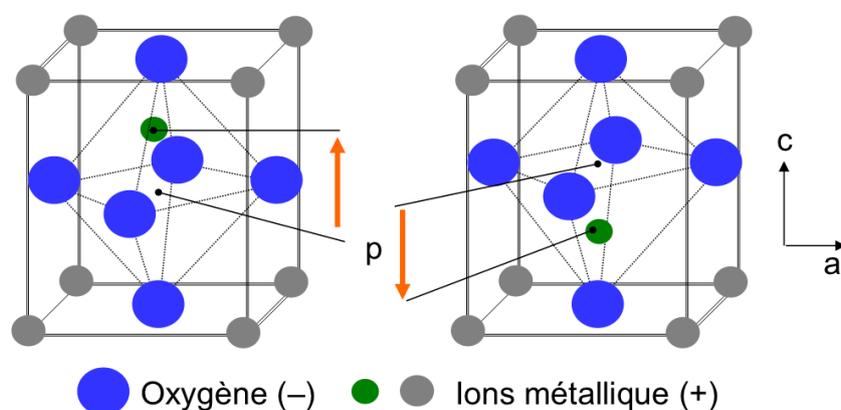


FIGURE 1.1 – Schéma de la maille cristalline d'un ferroélectrique de type pérovskite, où la polarisation naît d'une séparation du barycentre des charges négatives induites par les atomes d'oxygène et du barycentre des charges positives localisées sur l'ion métallique.

kites, également des ions métalliques (tel que Pb ou Ba), mais leur participation dans le moment dipolaire est moindre.

Dans le cas du LiTaO_3 , la structure est légèrement plus complexe, c'est pourquoi on préfère le schéma d'une pérovskite pour expliquer l'origine de la polarisation. On retrouve toutefois la même corrélation entre les ions métalliques Li^+ et Ta^{5+} et la présence des oxygènes.

1.1.2 Phase ferroélectrique

Le caractère ferroélectrique renvoie à une phase du matériau i.e. à une configuration cristalline. Il peut exister plusieurs phases ferroélectriques, qui toutes dérivent de la phase paraélectrique obtenue à haute température et pour laquelle il n'y a pas de polarisation spontanée.

Dans sa phase paraélectrique, un matériau présente une structure centro-symétrique, ce qui correspondrait dans l'exemple de la Figure 1.1 à une maille cubique avec un octaèdre non déformé et par conséquent, avec un ion métallique placé au centre. En dessous d'une température de transition (la température de Curie du matériau T_C), la maille se déforme pour adopter une structure non centro-symétrique à l'origine de la polarisation. Suivant la structure cristalline prise dans la phase ferroélectrique, plusieurs directions de polarisation sont alors possibles.

En prenant une structure tétragonale (comme présentée Figure 1.1), une pérovskite présente trois directions possibles pour la polarisation, correspondant à une déformation du crystal selon les faces du cube. Dans le cas du LiTaO_3 , un seul axe de polarisation apparaît, correspondant à un allongement de la maille selon son axe c .

Ainsi la structure d'un ferroélectrique est souvent considérée comme une légère distortion par rapport à une phase de référence possédant un degré de symétrie supérieure. Ce critère a été utilisé par Abrahams pour identifier des cristaux ferroélectriques [Abrahams, 1989].

Une description phénoménologique de la transition ferroélectrique a été proposée par Devonshire, utilisant le formalisme de Landau-Ginzburg [Devonshire, 1949]. Ce dernier décrit l'évolution du système au travers de son énergie libre (ou de Gibbs), en considérant un unique paramètre physique (dit paramètre d'ordre). Dans le cas des ferroélectriques, il s'agit de la polarisation. Ainsi, l'énergie de Gibbs d'un cristal ferroélectrique infini et uniforme s'exprime comme un polynôme d'ordre pair du vecteur polarisation P ,

$$G = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\gamma P^4 + \frac{1}{6}\delta P^6 \quad (1.1)$$

avec α , γ et δ des paramètres caractéristiques du matériau. En particulier, $\alpha = \beta(T - T_0)$ dicte l'évolution en fonction de la température (la contribution en température de γ et δ peut être négligée) avec T_0 la température de Curie-Weiss, liée à la température de Curie par la relation $T_0 = T_C - \frac{3}{16}|\gamma|(\beta\delta)^{-1}$. La phase du matériau, ferroélectrique, $P \neq 0$, ou paraélectrique, $P = 0$, est alors donnée par la valeur de P minimisant l'énergie libre :

$$\frac{dG}{dP} = \beta(T - T_0)P + \gamma P^3 + \delta P^5 = 0 \quad (1.2)$$

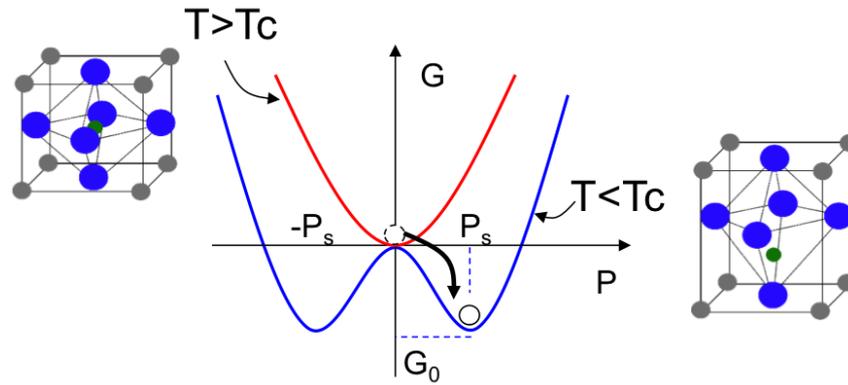


FIGURE 1.2 – Evolution de l'énergie libre du ferroélectrique au dessus, $T > T_C$ et dessous, $T < T_C$, de la température de Curie, reflétant les deux phases, paraélectrique et ferroélectrique respectivement.

L'évolution de la courbe $G(P)$ au dessus et en dessous de la température de Curie est schématisée Figure 1.2. Au dessus de T_C , on n'observe qu'un seul minimum pour $P = 0$ alors qu'en dessous de T_C , on en observe deux pour $P = \pm P_s$. La Figure 1.2 schématise en réalité les cas de $T \gg T_C$ et $T \ll T_C$. Au voisinage de T_C , l'énergie libre peut évoluer selon deux manières possibles suivant l'ordre de la transition de phase : du 1^{er} ordre lorsque la polarisation acquiert brutalement une valeur non nulle au dessous de T_C ou du 2nd ordre lorsque la polarisation augmente progressivement depuis zéro à partir de T_C [Jona et Shirane, 1962].

Physiquement les minima d'énergie correspondent aux positions d'équilibre des atomes dans la maille cristalline. Connaître quel état de polarisation, $+P_s$ ou $-P_s$, le matériau va adopter et selon quelle distribution est un des principaux sujets de la recherche fondamentale sur les ferroélectriques.

1.1.3 Matériaux ferroélectriques

On distingue deux grandes familles de matériaux ferroélectriques¹, auxquelles s'ajoutent une quantité d'autre familles secondaires.

Pérovskite La plus connue et la plus étudiée est la famille des pérovskites (nom tiré du minerai pérovskite CaTiO_3). Un élément typique est le BaTiO_3 , dont les premières études remontent aux années 1950 et qui a servi de référence pour bâtir la compréhension des ferroélectriques [Lines et Glass, 1979]. Un autre membre connu est l'alliage $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ dit PZT, intensivement utilisé pour ses propriétés piézoélectriques. Les pérovskites sont reconnaissables à leur composition générique ABO_3 , avec A et B des cations, et généralement à leur structure cubique simple en phase paraélectrique. Leurs propriétés peuvent être très diverses et dépendent fortement de la composition et de la nature des cations. Par exemple, dans le cas du PZT, la constante diélectrique peut varier de 400 à 4000 suivant le ratio Zr/Ti [Defaÿ, 1999].

1. sous entendu oxydes, on ne considère pas le cas des polymères ferroélectriques ou autre composé.

Aurivillius La seconde grande famille concerne les ferroélectriques de la phase dite Aurivillius dont le principal représentant est le $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ (SBT). Ce dernier a été particulièrement étudié car il présentait une bonne endurance en cyclage (i.e. l'inversion répétée de sa polarisation) et fut donc pressenti pour remplacer le PZT dans des applications mémoires [Paz de Araujo *et al.*, 1995]. La structure des Aurivillius se compose d'une succession de plans de Bi_2O_2 et de blocs de type perovskite $\text{A}_{p-1}\text{B}_p\text{O}_{3p+1}$ [Perez-Mato *et al.*, 2004].

LiNbO₃ et LiTaO₃ Ces deux matériaux, et leur éventuels dérivés, sont des oxydes ferroélectriques avec une structure paraélectrique rhomboédrique. Bien qu'ils présentent la composition des pérovskites ABO_3 , ces derniers n'appartiennent pas à cette famille du fait justement de leur structure en phase paraélectrique. Le LiTaO_3 est le matériau d'étude de cette thèse, nous en discuterons plus en détails à la section 1.3.

Enfin on trouve d'autres types d'oxydes ferroélectriques avec notamment des bronzes de tungstène tel que $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, des boracites, ou d'autres composés tels que Mn_3TeO_6 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, BaAl_2O_4 , etc [Lines et Glass, 1979]. On trouve également aujourd'hui un intérêt grandissant pour les oxydes ferroélectriques magnétiques (i.e. multiferroïques) avec notamment YMnO_3 [Bas B. Van Aken et Spaldin, 2004] et BiFeO_3 [Ramesh, 2007].

1.1.4 Pyro- et Piézoélectricité

Le caractère ferroélectrique et toutes les propriétés qui en découlent naissent de la dissymétrie structurelle du matériau. Un matériau ferroélectrique est également,

Pyroélectrique A une variation de température est associée une variation de polarisation

Piézoélectrique A une contrainte appliquée est associée une variation de polarisation

Ces deux propriétés s'expliquent par le lien direct entre la position des atomes dans la maille cristalline et le moment dipolaire associé. Une variation de température entraîne une dilatation ou une contraction thermique qui, de même que la contrainte appliquée, déforme le matériau. Ainsi sur l'exemple de la Figure 1.1, cela équivaut à une déformation plus importante de l'octaèdre d'oxygène, qui entraîne un déplacement de l'ion métallique et donc une modification du moment dipolaire. Il s'en suit que l'effet électromécanique peut être inversé, une variation de polarisation, induite par l'application d'une tension, entraîne une déformation mécanique. Un ferroélectrique est en quelque sorte un convertisseur électro-mécanique.

Les matériaux ferroélectriques appartiennent à la classe des matériaux pyroélectriques, inclue dans celle des piézoélectriques, elle même inclue dans la classe des matériaux non centro-symétriques. Il existe donc des matériaux piézoélectriques qui ne sont pas pyroélectriques (c'est le cas du quartz) et des matériaux pyroélectriques qui ne sont pas ferroélectriques. La Figure 1.3 offre une vue schématisée de ces relations.

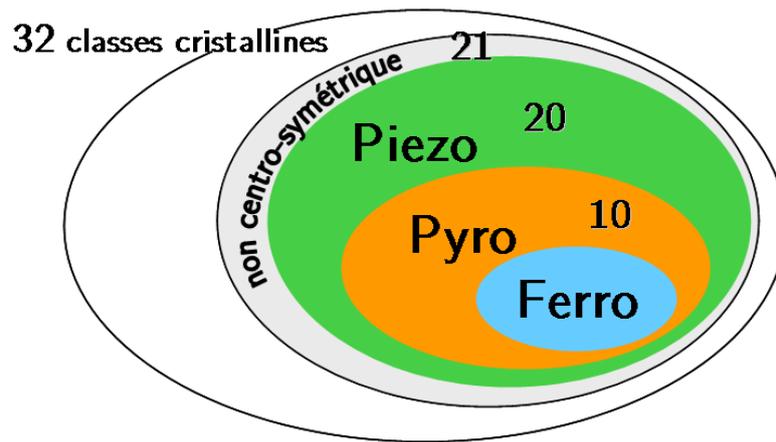


FIGURE 1.3 – Schéma représentant les liens d’inclusion des matériaux piézo-, pyro- et ferroélectrique en rapport à leur classe cristalline.

Applications Beaucoup d’applications utilisent des ferroélectriques pour leur propriétés pyro- ou piézoélectriques, allant de détecteurs infrarouge aux microactionneurs MEMS, en passant par des convertisseurs radio-fréquence et des écrans tactiles [Lang et Muensit, 2006][Muralt, 2006]. Pyro- et piézoélectriques se retrouvent aujourd’hui sur un thème en pleine expansion, la récupération d’énergie. Par exemple, un film de PZT, riche en Zr, développé par Mischenko *et al.* montre un effet dit électrocalorique géant et serait susceptible de récupérer l’énergie thermique dissipée dans un environnement donné, via l’établissement d’une tension aux bornes du ferroélectrique soumis à une variation de température [Mischenko *et al.*, 2006]. Autre exemple, la souplesse d’un film de PVDF a permis à Pobering et Scwesinger de concevoir un générateur en forme de drapeau, alimenté par le vent [Anton et Sodano, 2007].

Les propriétés pyro- ou piézoélectriques permettent également de détecter les domaines ferroélectriques. La technique de microscopie utilisée dans le cadre de cette thèse, la Piezoresponse Force Microscopy (PFM), se base ainsi sur l’effet piézoélectrique inverse.

1.2 Domaines ferroélectriques

Pour tout matériau ferroélectrique, il existe au moins deux états de polarisation possibles. On trouve donc des régions du matériau pour lesquelles la polarisation se trouve dans l’un ou l’autre de ces états. On appelle ces régions des domaines. Deux domaines de polarisation différente sont séparés par une paroi. Lorsqu’on applique un champ électrique, on force la polarisation à s’aligner selon le champ, ce qui se traduit par la formation de nouveaux domaines ou par un réarrangement des domaines préexistants.

1.2.1 Parois de domaines

La nature des parois des domaines ferroélectriques explique en partie l’attrait suscité par ces matériaux. Contrairement à son homologue en magnétisme, la paroi séparant deux domaines s’étend sur une très courte distance, de l’ordre du paramètre de maille. Bursill et Lin mesurent une limite haute pour le LiTaO_3 de 0,28 nm [Bursill et Lin, 1986]. Ceci

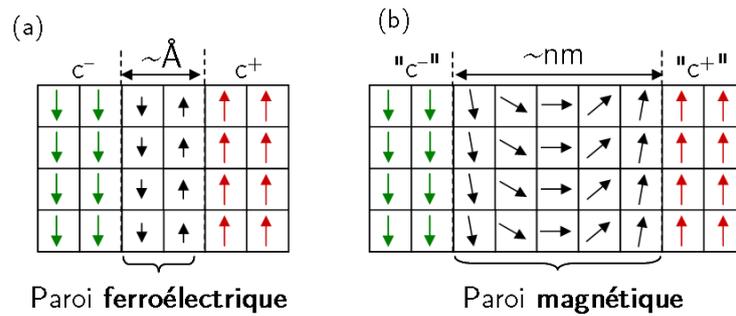


FIGURE 1.4 – Schéma des parois de domaines (a) ferroélectriques où la polarisation s'inverse brutalement avec une modification de son amplitude sur une distance de l'ordre d'une maille cristalline et (b) magnétiques où l'aimantation nécessite de tourner de 180° .

s'explique par la diminution brutale de l'amplitude de la polarisation au centre de la paroi, alors que dans le cas magnétique, l'aimantation tourne progressivement tout en gardant une amplitude constante (c.f. Figure 1.4). Une telle largeur de paroi implique qu'un grand nombre de domaines ferroélectriques peut être formé sur une petite surface, ce qui permet, en utilisant la direction de polarisation comme une information binaire, de concevoir des mémoires électroniques de grande capacité.

Les parois ont également leur importance dans la distribution des domaines. La Figure 1.5 montre le schéma d'un arrangement possible des domaines dans un cristal de BaTiO_3 [Lines et Glass, 1979]. On considère ce matériau car on y distingue les deux types de domaines : les domaines c et les domaines a respectivement perpendiculaire et parallèle à la surface du film.

Les parois séparant ces différents domaines cherchent à respecter deux règles, permettant de minimiser l'énergie du système [Fousek et Janovec, 1969]. Il est possible d'avoir des parois de domaines ne les respectant pas, mais alors l'énergie du système est augmentée.

1. La paroi ne doit pas être chargée, ce qui signifie de manière imagée que les vecteurs polarisation de part et d'autre de la paroi ne peut pas être en configuration "tête-à-tête" ou "queue-à-queue".
2. La paroi ne doit pas être contrainte mécaniquement, ce qui vient du fait que la direction de polarisation est associée à une élongation du paramètre de maille dans cette direction.

Ces deux règles expliquent la configuration à l'équilibre que peuvent prendre les domaines telle que présentée Figure 1.5. Les parois de domaines ($c-c$) et ($a-a$) forment une frontière dite à 180° où la polarisation est parallèle à la paroi. Pour la frontière entre un domaine c et un domaine a , la paroi est à 90° et la polarisation ne peut pas se faire face ou s'opposer de part et d'autre de la paroi. A noter que l'angle n'est pas exactement de 90° mais de $90,6^\circ$ pour le BaTiO_3 pour respecter la règle de contrainte nulle. A noter également que la configuration telle que présentée Figure 1.5 ne représente qu'un cas possible. Il en existe plusieurs.

On trouve uniquement des domaines $c+$ et $c-$ dans le LiTaO_3 . C'est pourquoi on s'intéresse essentiellement au critère de charge surfacique nulle aux parois des domaines. Ce dernier reflète une grandeur importante en ferroélectricité, le champ dépolarisant.

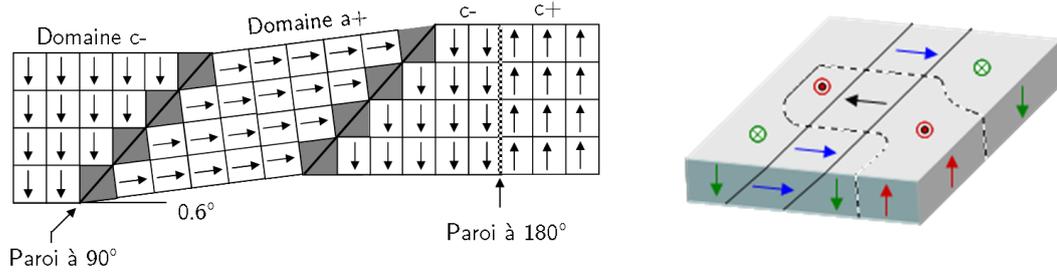


FIGURE 1.5 – Schéma d'une configuration possibles de domaines a et c , présents dans un film de BaTiO_3 .

Domaines $\pm Z$ Par abus de langage, nous désignerons les domaines dans les films de LiTaO_3 au travers de leur direction par rapport à l'axe vertical c'est-à-dire l'axe z , perpendiculaire à la surface. Nous parlerons donc de domaines $+Z$ et $-Z$.

1.2.2 Champ dépolarisant

Toute inhomogénéité de la polarisation induit des charges liées (ou charges “de polarisation”), données par l'expression $\rho_{liée} = \text{div} \mathbf{P}_S$, qui agissent comme la source d'un champ dépolarisant via [Jona et Shirane, 1962],

$$\text{div} \mathbf{E} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\text{div} \mathbf{D} - \text{div} \mathbf{P}_S) \quad (1.3)$$

avec \mathbf{E} le champ électrique, \mathbf{D} le déplacement électrique, ε_r la constante diélectrique du matériau et \mathbf{P}_S la polarisation spontanée.

Un domaine sera d'autant plus stable que le terme $\text{div} \mathbf{P}_S$ est minimisé. Le terme volumique, $\rho_{liée}$, devient surfacique lorsqu'on considère la charge induite à une frontière de domaine. On retrouve alors la condition de charge nulle.

En surface du cristal par contre, la frontière du domaine est nécessairement chargée puisque la polarisation à l'extérieur est nulle. On a alors une charge surfacique

$$\begin{cases} \sigma_{up} = \mathbf{P}_S \\ \sigma_{down} = -\mathbf{P}_S \end{cases} \quad (1.4)$$

qu'on schématise sur la Figure 1.6, considérant le cas d'une couche ferroélectrique uniformément polarisée $+Z$. Ces charges induisent un champ électrique dans la couche qu'on peut évaluer comme le champ créé aux bornes d'un condensateur plan. On a alors, en prenant les propriétés du LiTaO_3 ie $P_s = 0,5 \text{ C/m}^2$ et $\varepsilon_c = 47$,

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_c} = 1,20 \times 10^9 \text{ V/m} \quad (1.5)$$

Cette valeur est extrêmement élevée, supérieure au champ nécessaire pour faire basculer la polarisation. Une telle configuration est donc nécessairement instable, à moins que des mécanismes de compensation des charges de surface n'interviennent.

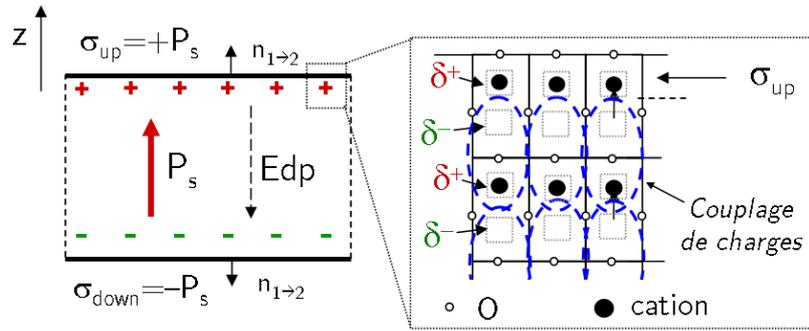


FIGURE 1.6 – Charge surfacique induite à la frontière du domaine avec l’extérieur. Ces charges correspondent physiquement à la dernière couche atomique du cristal, chargée positivement sur le schéma de droite. Cela implique l’existence d’un champ dépolarisant, \mathbf{E}_{dp} dans la couche ferroélectrique.

Partant d’une configuration uniforme telle que présentée Figure 1.6, il existe donc deux voies possibles pour la stabilisation du ferroélectrique : (1) une réorganisation en domaines ou (2) une compensation des charges de polarisation.

1.2.2.1 Configuration à l’équilibre

La présence des domaines est initialement un moyen de minimisation de l’énergie libre du système en réponse au champ dépolarisant. On écrivait plus haut l’énergie libre d’un cristal ferroélectrique infini (voir équation 1.1). Il faut dans un cristal réel y ajouter l’énergie du champ dépolarisant donnée par,

$$W_D = \frac{1}{2} \int_V \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} dV \quad (1.6)$$

avec \mathbf{D} et \mathbf{E} le déplacement et le champ électrique respectivement et V le volume du cristal. En supposant a priori l’existence de domaines, on ajoute également un surcoût d’énergie correspondant à leur paroi, généralement décrite comme $W_S = \sigma_w S$, avec σ_w l’énergie surfacique de paroi et S la surface. Ainsi l’énergie du système s’écrit,

$$G = \underbrace{\frac{\alpha}{2} D^2 + \frac{\gamma}{4} D^4 + \frac{\delta}{6} D^6}_{G_0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_V \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} dV}_{W_D} + \underbrace{\int_S \sigma_w dS}_{W_S} + W_{autre} \quad (1.7)$$

avec W_{autre} , les autres sources d’énergie possibles telles que W_{el} l’énergie électrique apportée par un champ électrique appliqué ou $W_{defects}$, une énergie traduisant la présence de défauts dans le cristal.

A titre d’exemple, la structure présentée Figure 1.7 possède un minimum d’énergie pour une configuration multidomaine, composée d’une alternance de domaines $+Z$ et $-Z$ de période $d = \sqrt{\sigma_w t / \varepsilon^* P_s^2}$, avec t l’épaisseur du cristal, ε^* une constante diélectrique effective et P_s la polarisation spontanée [Lines et Glass, 1979]. Physiquement, la présence de domaines implique qu’en surface du cristal les charges de polarisation des domaines voisins se compensent, diminuant ainsi la charge surfacique totale et donc le champ dépolarisant.

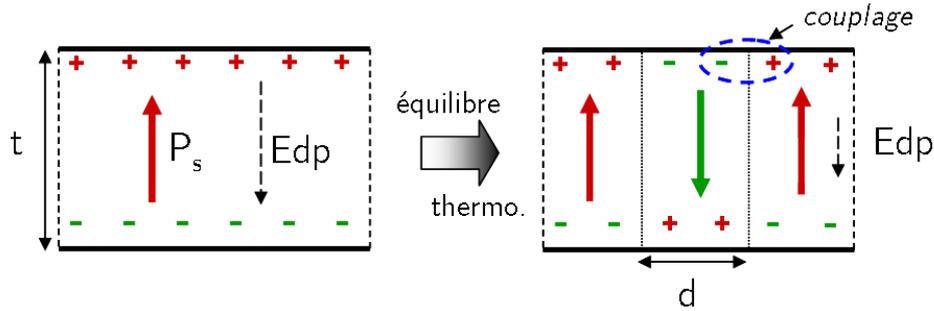


FIGURE 1.7 – Configuration multidomaine d’un cristal initialement uniformément polarisé minimisant le champ dépolarisant et donc l’énergie libre du système. La période $d = \sqrt{\sigma_w t / \varepsilon^* \mathbf{P}_s^2}$ correspond à la largeur à l’équilibre des domaines.

Remarques importantes Dans cette configuration, le champ dépolarisant n’est pas nul mais minimisé. Aussi, il est important de souligner que dans cet exemple, les auteurs sont partis de cette configuration multidomaine pour ensuite chercher quelle était la période minimisant l’énergie libre du système. Il est donc possible qu’une autre configuration soit plus favorable.

Un autre point à souligner concernant la configuration multidomaine est qu’il s’agit d’un équilibre thermodynamique, si bien que l’évolution vers cet état pourra être infiniment lente, notamment en fonction de la mobilité des parois de domaines.

1.2.2.2 Mécanismes de compensation

La stabilité d’un arrangement donné de domaines tient essentiellement de la présence ou non du champ dépolarisant. En adoptant une configuration multidomaine, le ferroélectrique cherche à minimiser ce dernier. Cependant, un autre processus entre en jeu, à savoir l’apport de charges réelles compensant les charges de polarisation. On parle alors de phénomènes d’écrantage.

Externe La première source de charges est l’environnement extérieur. Typiquement, une couche ferroélectrique est positionnée entre deux électrodes métalliques. Ces dernières compensent les charges de surfaces, ce qui autorise virtuellement n’importe quelle configuration de domaines (du moins tant que les parois de domaines à l’intérieur du ferroélectrique ne sont pas chargées). Dans le cas d’une surface laissée à l’air libre, c’est essentiellement le film d’eau adsorbée qui assure le mécanisme de compensation [Kalinin et Bonnell, 2001]. Nous étudierons plus particulièrement cet aspect au chapitre 5, puisque la technique de caractérisation de nos échantillons se fait sans électrode supérieure.

L’environnement extérieur permet un écrantage rapide mais généralement partiel. En effet, la littérature montre qu’un certain nombre des propriétés d’un ferroélectrique se détériorent à mesure que son épaisseur est diminuée. C’est notamment le cas de la constante diélectrique [Tagantsev *et al.*, 1995]. Cet effet s’explique aujourd’hui par la présence d’un “gap” i.e. une fine couche simplement diélectrique existant entre le ferroélectrique et l’électrode. On parle alors de *dead layer* [Tagantsev et Gerra, 2006]. Or un tel gap diélectrique

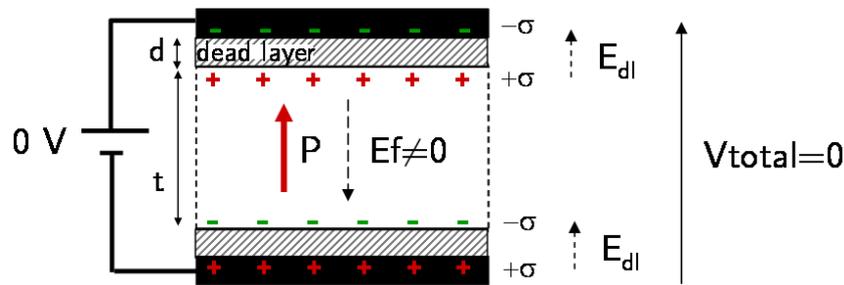


FIGURE 1.8 – Schéma d’une couche ferroélectrique comprise entre deux électrodes métalliques avec aux interfaces, un gap diélectrique dit “*dead layer*”. Ce dernier induit un champ électrique dans la couche ferroélectrique bien que les charges de polarisation soient compensées par les électrodes.

implique nécessairement un champ électrique résiduel dans la couche ferroélectrique. La Figure 1.8 schématise un film ferroélectrique pris entre deux électrodes et uniformément polarisé. On ajoute aux interfaces les *gaps* diélectriques. En supposant que les deux électrodes sont à la masse, on a naturellement une charge surfacique sur les électrodes, opposée à la charge de polarisation présente en surface du ferroélectrique. Ces charges créent dans chaque *gap* diélectrique un champ électrique,

$$E_{dl} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_{dl}} = \frac{P}{\varepsilon_0 \varepsilon_{dl}} \quad (1.8)$$

avec ε_{dl} la constante diélectrique du *gap*. Il s’en suit qu’un champ électrique existe dans la couche ferroélectrique puisque la différence de potentiel total doit être nulle, i.e

$$2V_{dl} + V_f = 2dE_{dl} + tE_f = 0 \quad (1.9)$$

avec V_{dl} , E_{dl} et d respectivement le potentiel, le champ électrique et l’épaisseur des *gaps* et V_f , E_f et t respectivement le potentiel, le champ électrique et l’épaisseur de la couche ferroélectrique. On en déduit alors un champ électrique dans la couche ferroélectrique de

$$E_f = -2 \frac{d}{t} \frac{P}{\varepsilon_0 \varepsilon_{dl}} \quad (1.10)$$

Ainsi, bien que les électrodes aient complètement compensé les charges de polarisation, l’écrantage reste incomplet du fait de ce champ résiduel induit par le *gap* diélectrique. A noter que dans ce calcul, la polarisation est dépendante du champ électrique $P(E_f)$.

Interne Au mécanisme externe s’ajoute un mécanisme interne qui permet de compenser totalement les charges de polarisation. Les procédés généralement considérés sont : (1) la redistribution des charges internes au matériau [Shur, 1996], (2) la réorientation de défauts dipolaires [Lambeck et Jonker, 1986] et (3) l’injection de charges dans la couche via les électrodes [Tagantsev *et al.*, 2001]. Ces différentes contributions permettent d’annuler le champ électrique induit par le *gap* diélectrique. Cependant leur constante de temps est beaucoup plus importante que pour le mécanisme externe, de l’ordre d’une milliseconde à plusieurs mois [Shur, 2006].

Les mécanismes de compensation sont essentiels pour assurer la stabilité des domaines. Or un des aspects centraux dans l’étude des ferroélectriques est la création de domaines stables i.e. exploitables pour une application. On aborde la question de la formation des domaines dans le paragraphe suivant.

1.2.3 Basculement de la polarisation

La définition d'un ferroélectrique peut se résumer au travers du cycle d'hystérésis reliant la polarisation au champ électrique appliqué. Initialement dirigée dans une direction, la polarisation bascule dans l'autre sens, i.e. l'ion métallique du schéma Figure 1.1 passe d'une position à l'autre, lorsqu'un champ électrique suffisamment intense est appliqué dans cette direction. On appelle ce champ le champ coercitif, noté E_c .

Dans l'approche thermodynamique i.e. l'énergie libre du système, cela revient à ajouter le terme

$$W_{el} = - \int \mathbf{P}_s \cdot \mathbf{E} dV \quad (1.11)$$

qui, étant négatif, minimise l'énergie lorsque la polarisation s'aligne avec le champ. L'énergie libre évolue alors de la façon schématisée Figure 1.9. Lorsque le champ électrique est suffisamment important, l'énergie apportée au système devient suffisante pour que la polarisation s'inverse. Le champ coercitif correspond donc à la hauteur initiale du puit G_0 .

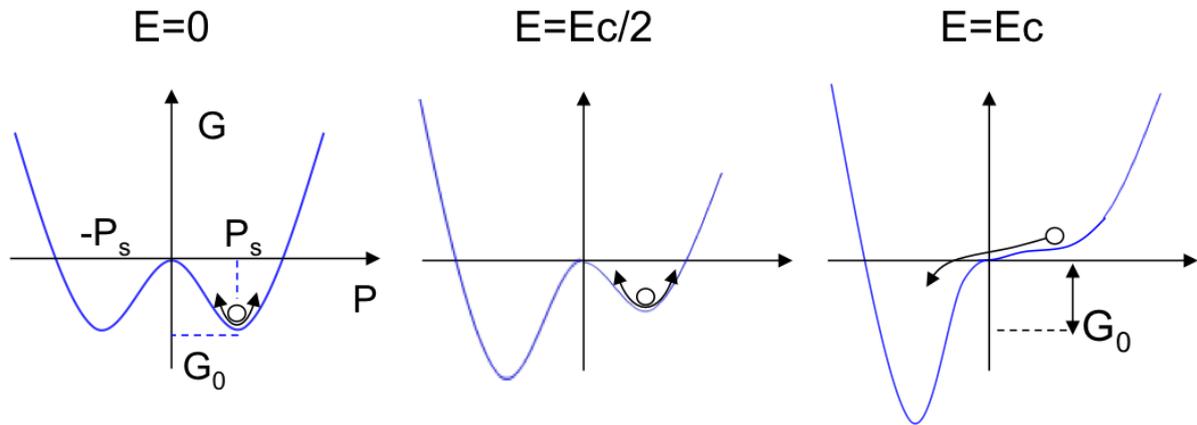


FIGURE 1.9 – Evolution de l'énergie libre d'une maille ferroélectrique soumise à un champ électrique opposé à l'état de polarisation initiale. A mesure que le champ augmente, le profil d'énergie se dissymétrise pour favoriser l'état de polarisation parallèle au champ.

A la polarisation spontanée, i.e. à la position d'équilibre de l'ion métallique, on peut ajouter, en première approximation, une contribution linéaire avec le champ électrique, celle qu'on observe dans tout matériau diélectrique. Ainsi, la polarisation peut s'exprimer comme,

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_s + \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \mathbf{E} \quad (1.12)$$

avec \mathbf{P}_s la polarisation spontanée, orientée dans un sens ou l'autre de l'axe de polarisation et ε_r la constante diélectrique du matériau (grandeur tensorielle). Dans cette hypothèse, le cycle d'hystérésis prend la forme de celui schématisé Figure 1.10(a). Cependant, la mesure d'une capacité ferroélectrique réelle donnera plutôt un cycle tel que présenté Figure 1.10(b). Ceci vient du fait que la polarisation ne bascule pas instantanément dans tout le volume soumis au champ électrique mais via la formation de multiples domaines qui croissent, pour éventuellement fusionner jusqu'à inverser tout le volume. On décrit ces étapes dans le paragraphe suivant.

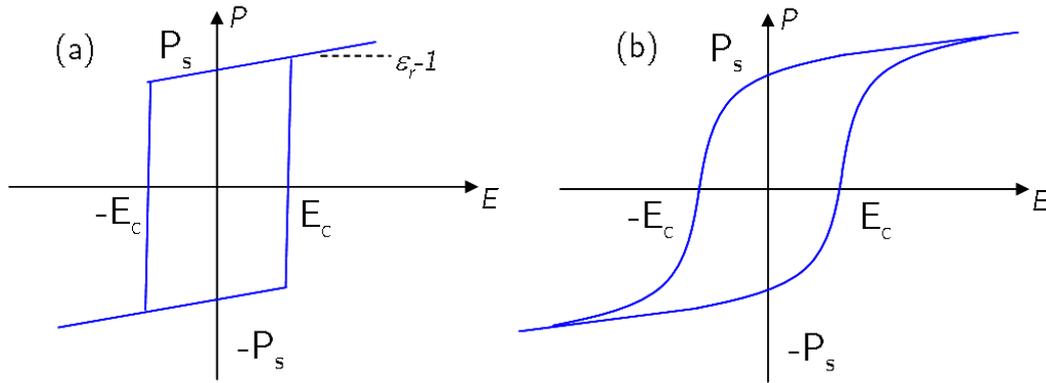


FIGURE 1.10 – Cycles d’hystérésis (a) d’une maille cristalline et (b) d’un film ferroélectrique.

1.2.3.1 Etapes de formation des domaines

On s’intéresse au cas d’un ferroélectrique possédant un seul axe de polarisation, parallèle à l’épaisseur du film comme schématisé Figure 1.11. Le processus de basculement se déroule en trois étapes [Shur, 2006] :

1. **Nucléation des domaines** : La formation d’un domaine commence par l’apparition d’un embryon de domaine (un nuclei). Cette naissance se fait aux sites dits de nucléation. La surface, des défauts ponctuels ou étendus, la frontière de domaines existants, ou plus généralement, toutes inhomogénéités modifiant localement le champ électrique sont autant de centres actifs diminuant l’énergie d’activation et pouvant ainsi initier la nucléation d’un domaine [Shur, 2006]. Ces inhomogénéités sont indispensables puisque Landauer montre que la nucléation d’un domaine en surface d’un cristal parfait est virtuellement impossible, au vu de la valeur calculée pour l’énergie d’activation, $\sim 10^8 k_B T$ [Landauer, 1957].
2. **Croissance verticale des domaines** : Après sa formation (généralement en surface), le domaine croît selon son axe polaire. Pendant cette phase, le champ dépolarisant est très important puisque la polarisation s’oppose de part et d’autre de la paroi du domaine (cf Fig. 1.11 (2)). La forme d’aiguille, qu’on observe expérimentalement [Shur *et al.*, 2000], permet de minimiser le champ dépolarisant [Morozovska *et al.*, 2009]. Par conséquent, la croissance verticale est généralement beaucoup plus rapide que la croissance latérale (i.e $v_F \gg v_L$ sur la Figure 1.11).
3. **Croissance latérale des domaines** : L’extension latérale du domaine i.e. perpendiculaire à l’axe polaire constitue la troisième étape. C’est celle qu’on observe via les différentes méthodes de visualisation des domaines [Soergel, 2005]. La croissance latérale est plus lente, ce qui peut se comprendre puisque le domaine cherche à s’étendre au delà de son site de nucléation i.e. là où le champ dépolarisant n’est plus minimisé. Par conséquent, la croissance latérale est dépendante des mécanismes d’écrantage [Shur, 2006]. L’expression obtenue par Miller et Savage est souvent considérée pour décrire la vitesse de déplacement latéral des parois,

$$v = v_\infty \exp\left(-\frac{E_{ac}}{E}\right) \quad (1.13)$$

avec E_{ac} un champ d’activation.

On peut également ajouter une quatrième étape où les domaines fusionnent, ce qui cause une progression des parois de domaines sous forme de saut [Shur, 2006].

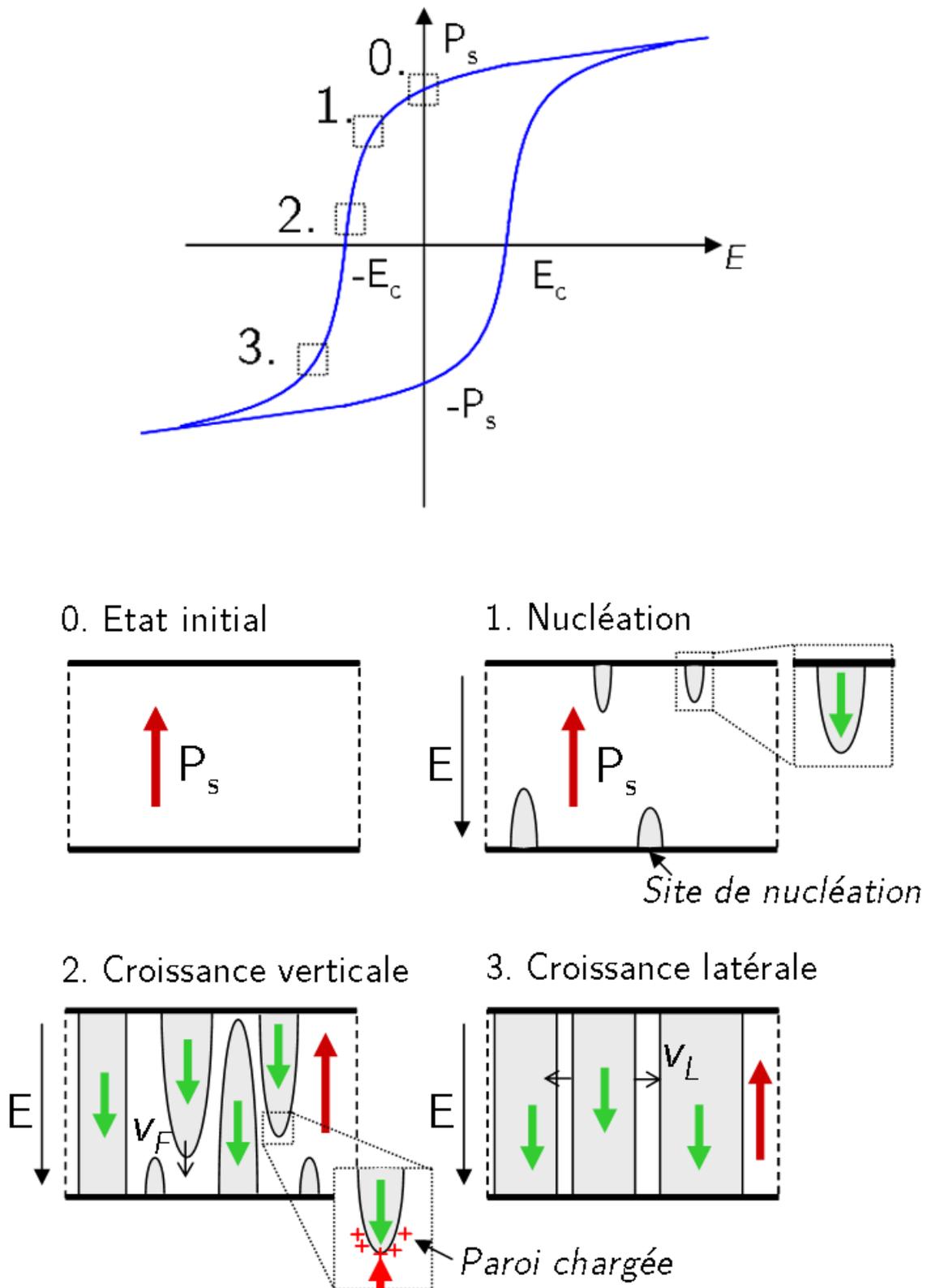


FIGURE 1.11 – Schéma des étapes du basculement de la polarisation dans un film ferroélectrique soumis à un champ électrique constant. L’inertie liée aux étapes nécessaires pour basculer tout le cristal explique la forme du cycle d’hystérésis schématisé à droite. La correspondance entre les étapes de formation des domaines et le cycle d’hystérésis n’est cependant donnée qu’à titre d’illustration. Inspiré de [Dawber *et al.*, 2005].

1.2.3.2 Basculement sous pointe

L'objet de cette thèse est la formation des domaines dans le champ électrique créé par une pointe de dimension nanométrique. Nous avons présenté jusqu'à présent la formation des domaines en considérant le cas d'un champ électrique uniforme car les phénomènes sont identiques (i.e les étapes de formation comme schématisées Figure 1.12).

Les différences proviennent de la configuration qui est modifiée : d'une part le champ électrique n'est plus uniforme et d'autre part la majeure partie de la surface supérieure du film ferroélectrique n'est pas en contact avec la pointe. La première différence implique qu'on ne considère qu'un seul domaine qui germe sous la pointe. S'appuyant sur les travaux de Landauer, Molotskii montre que le champ électrique créé par une pointe de microscope à force atomique (AFM), localement très intense, peut induire une nucléation sans nécessiter de défaut propre au matériau [Molotskii, 2003]. La pointe agit donc comme un centre de nucléation. La seconde différence est que la croissance du domaine se fait au du contact électrique entre la pointe et le film, nécessitant que la compensation des charges de polarisation en surface soit assurée par l'environnement.

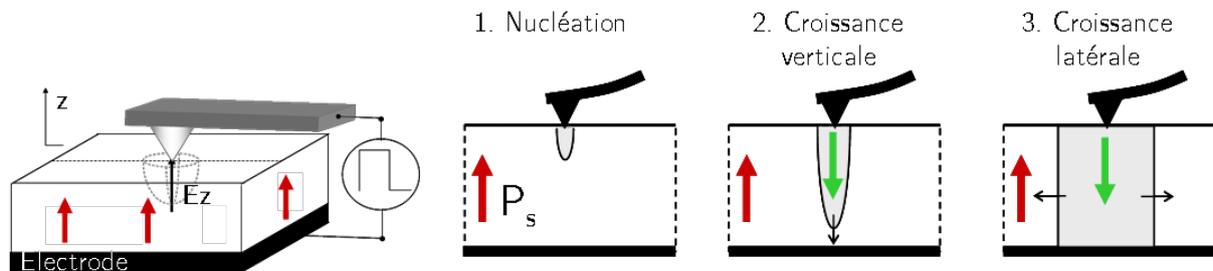


FIGURE 1.12 – Schéma de formation d'un domaine dans le champ électrique d'une pointe de dimension nanométrique i.e. une pointe AFM en contact avec un film ferroélectrique.

1.2.3.3 Processus de nucléation

Un domaine est souvent considéré comme une phase du matériau puisque l'orientation de la polarisation correspond littéralement à une configuration cristallographique donnée. Ainsi la formation et l'évolution de ce domaine s'apparente à une transition de phase du 1er ordre [Shur, 2006]. Cette approche est renforcée par l'observation expérimentale de nucléation des domaines au niveau des défauts [Shur, 1996], de la même manière que pour la solidification d'un liquide [Avrami, 1939].

Un domaine se forme donc avec une certaine probabilité de nucléation, $p \propto \exp(-E_{ac}/E_{loc})$ déterminée par le champ d'activation E_{ac} , qui dépend des propriétés du matériau, de la forme du domaine et de la température, par rapport au champ électrique local existant au niveau du site de nucléation, E_{loc} [Shur, 2006].

La croissance du domaine est alors une compétition entre plusieurs types de nucléation suivant l'étape de croissance considérée, 3D pour la formation initiale du domaine et 2D et 1D pour le déplacement de ses parois. La Figure 1.13 schématise ces trois types de nucléations. Miller et Weinreich développèrent ainsi un modèle pour expliquer la croissance latérale (i.e. l'équation 5.10) en considérant la nucléation de domaines 2D sous forme de triangle à la surface de la paroi [Miller et Weinreich, 1960]. L'expression 5.10 est alors directement

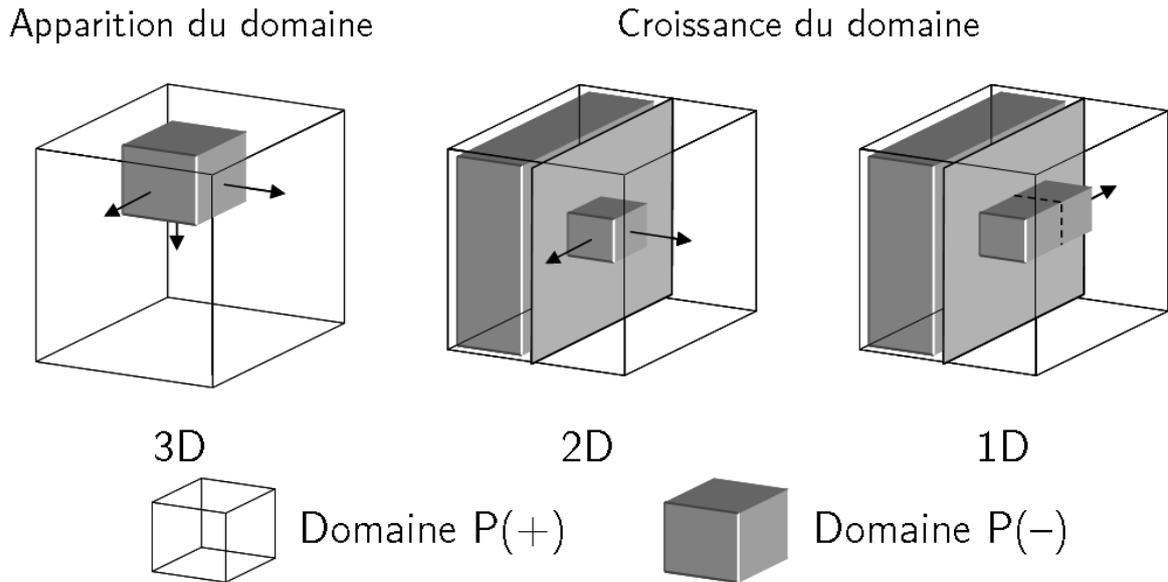


FIGURE 1.13 – Dimension de nucléation 3D, 2D et 1D, correspondant respectivement à l'apparition du domaine et aux deux étapes de déplacement de la paroi. La forme carré donnée au nuclei n'est qu'illustrative.

dérivée de la probabilité de nucléation d'un domaine. Utilisant les moyens informatiques d'aujourd'hui, Rape *et al.* ont réactualisé l'approche de Miller et Weinreich montrant qu'une forme carré pour le nuclei était en réalité plus probable [Shin *et al.*, 2007].

Vrai sous champ faible Expérimentalement, Merz observa pour des champs électriques faibles que la vitesse à laquelle la polarisation se renverse est proportionnelle à $\exp(-E_{ac}/E)$, avec E_{ac} un champ d'activation (de l'ordre de 10^4 V/cm pour le BaTiO₃) [Merz, 1956]. On retrouve à nouveau une dépendance exponentielle et c'est évidemment ces premières observations qui ont conduit à suivre une approche de transition de phase. Toutefois, il faut souligner que l'approche de transition de phase i.e. thermodynamique s'applique pour les champs électriques faibles (i.e. $E \ll E_{ac}$). Pour des champs plus élevés, Merz observe une dépendance linéaire entre le temps de basculement et le champ électrique. On parle alors de croissance non thermodynamiquement activée ou électriquement activée.

Considérer la croissance des domaines sous pointe comme un mécanisme électriquement activée fera l'objet du chapitre 5.

1.2.4 Application des domaines ferroélectriques

Comprendre la physique de formation des domaines est essentiel pour les exploiter dans diverses applications. Le premier champ applicatif concerne les mémoires, où la direction de polarisation correspond à un "bit" d'information. Il en existe aussi en optique et dans les dispositifs électromécaniques.

Mémoires On trouve principalement trois architectures de mémoires ferroélectriques. Une revue les décrivant peut être trouvée à la référence [Setter *et al.*, 2006],

1. **Les FRAM (Ferroelectric Random Access Memory)** : elles s'apparentent aux mémoires classiques DRAM² à la différence que le diélectrique est remplacé par un ferroélectrique permettant de conserver l'information sans maintien de la tension d'alimentation (mémoire non volatile). Bien que ces mémoires se basent sur la technologie CMOS³, leur fabrication est plus difficile car elles nécessitent le dépôt de matériaux complexes (puisque les ferroélectriques sont souvent des oxydes ternaires). Cette difficulté se reporte sur la capacité à diminuer les dimensions des mémoires tout en conservant de bonnes propriétés. A titre d'exemple, les premières mémoires FRAM ont été introduites sur le marché dès 1992 avec une capacité de 4 ko pour atteindre en 2006 une capacité de 64 Mo, correspondant au noeud technologique 0,13 μm . L'un des principaux problèmes concerne l'endurance d'écriture et de lecture, problème récurrent pour les ferroélectriques connu sous le nom de *phénomène de fatigue*.
2. **Les FeFET (Ferroelectric Field Effect Transistor)** : Un FeFET est un transistor (FET) pour lequel on a remplacé l'oxyde de grille par une couche ferroélectrique. Cela reprend le principe des mémoires FLASH, à la différence que l'information n'est pas stockée sous forme de charges mais via l'orientation de la polarisation. Le principal avantage d'un FeFET est son principe de lecture non destructif. En effet, suivant l'orientation de la polarisation, le canal du transistor voit sa conductivité modifiée. Cependant, les FeFETs souffrent d'un problème de rétention. Du fait du champ dépolarisant, des domaines apparaissent dans la couche ferroélectrique initialement uniformément polarisée, ce qui annule l'effet de champ dans le canal. Aucun produit commercial n'est disponible à l'heure actuelle.
3. **Les mémoires à micro-pointes** : Le concept de mémoire à micro-pointes a été introduit par IBM (concept Millipède) [Vettiger *et al.*, 2000]. Il consiste en une multitude de poutres micrométriques (*cantilevers*) au bout desquels une pointe agit comme une tête de lecture et d'écriture nanométriques, comme schématisé Figure 1.14(a). Appliqué aux ferroélectriques, il permet d'atteindre des densités extrêmement élevées, de l'ordre du Tbit/in², à comparer aux disques-durs magnétiques actuels de 400 Gbit/in² [Kryder et Kim, 2009]. Comme on l'évoquait précédemment, c'est la largeur de paroi plus fine séparant deux domaines ferroélectriques qui permet d'augmenter le nombre de domaines par unité de surface. En multipliant le nombre de pointes, on parallélise l'écriture et la lecture d'information, ce qui permet d'atteindre des débits de données suffisamment importants (10-100 Mbps pour le millipède [Vettiger *et al.*, 2003]). Aujourd'hui les meilleures performances en terme de densité dans une mémoire ferroélectrique à micro-pointes sont obtenues par le groupe de Cho *et al.* avec une densité atteinte de 1 Tbit/in² pour une écriture à 10 Mbps et une lecture à 100 Mbps. Par contre, ils utilisent une architecture similaire à un disque-dur (i.e un disque tournant et une seule tête de lecture, comme schématisé Figure 1.14(b)) plus simple à concevoir que le système MEMS développé par IBM [Tanaka *et al.*, 2008]. A noter que le concept de mémoires à micro-pointes est indépendant du type de matériau utilisé. La fonctionnalisation de la pointe permet d'être sensible à différentes interactions et donc à différentes propriétés. Nous proposons en Annexe de ce manuscrit quelques exemples tirés de la littérature de mémoires à micro-pointes, basées sur différents matériaux (Voir Annexe A.1).

2. Dynamic Random Access Memory

3. Complementary Metal Oxide Semiconductor

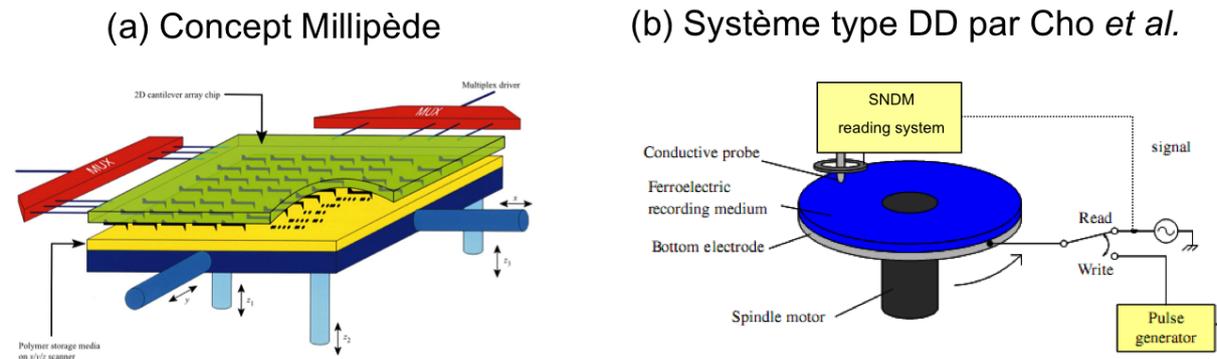


FIGURE 1.14 – (a) Concept Millipède d’IBM de mémoire à micro-pointes. Tiré de [Vettiger *et al.*, 2000]. (a) Dispositif disque-dur ferroélectrique à détection SNDM, développé par Cho *et al.*. Repris de [Tanaka *et al.*, 2008].

Optique non linéaire Un autre champ d’application qui utilise les domaines ferroélectriques concerne l’optique non linéaire, dont les matériaux principalement utilisés sont le LiTaO_3 et le LiNbO_3 . Essentiellement, on trouve des dispositifs dits doubleurs de fréquence qui permettent de générer une onde de fréquence double de celle envoyée en entrée du dispositif. Les cristaux ferroélectriques sont périodiquement polarisés haut/bas/haut/bas... avec une période spatiale de l’ordre du micron, formant ainsi un super réseau dont la variation de phase de 180° d’un domaine à l’autre permet l’accord de phase [Houe et Townsend, 1995].

Propriétés piézoélectriques Les matériaux piézoélectriques utilisés sont la plupart du temps des matériaux ferroélectriques. Le plus employé est le PZT. Or la présence des domaines et leur distribution influence les propriétés piézoélectriques du cristal, comme l’ont montré Wada *et al.*, qui ont découvert un effet piézoélectrique géant dans des structures de domaines particulières obtenues dans du PZT [Wada *et al.*, 2006]. On peut également citer l’exemple des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) où les deux peignes d’électrodes interdigitées peuvent être remplacés par une succession de domaines d’orientations opposées, comme le montre la Figure 1.15. La fréquence de détection est alors directement donnée par la période du réseau de domaines formés ($f \propto 1/d$ avec d la période) [Kumar *et al.*, 2004, Ballandras *et al.*, 2003]. Dans le cas précis de la Figure 1.15, les capacités de nanolithographie de l’AFM ont été utilisées, permettant ainsi d’atteindre une période de domaines de $1,2 \mu\text{m}$.

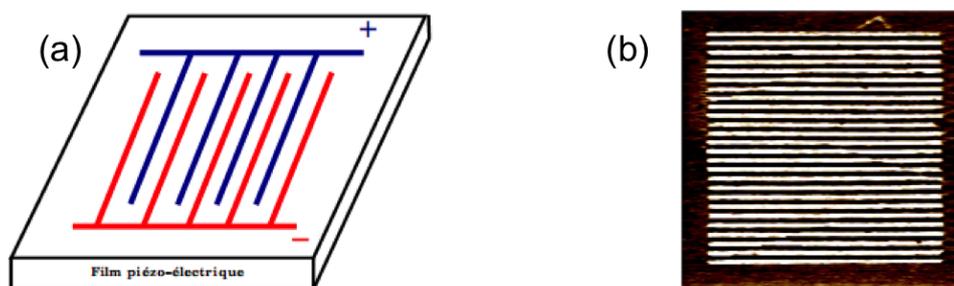


FIGURE 1.15 – (a) Principe d’un dispositif SAW composé de deux peignes d’électrodes interdigitées. (b) Dispositif équivalent réalisé dans un film de PZT par formation d’un réseau de domaines d’orientation opposées (+Z/-Z) de période $1,2 \mu\text{m}$. Tiré de [Gautier, 2006].

Cette liste d'application n'est pas exhaustive mais donne un premier aperçu des utilisations les plus courantes des domaines ferroélectriques. Dans la plupart des cas, l'application est adaptée au matériau et inversement. On se penche dans la section suivante sur le tantalate de lithium, LiTaO_3 , matériau étudié dans le cadre de ces travaux de thèse.

1.3 Tantalate de Lithium

La tantalate de lithium LiTaO_3 est un cristal qui n'existe pas à l'état naturel. L'intérêt suscité par ce matériau remonte à 1965 où pour la première fois il a été possible de faire croître des monocristaux de grande taille via la technique de Czochralski, résultat obtenu indépendamment par Ballman et Fedulov [Ballman, 1965, Fedulov A.S., 1965]. Le LiTaO_3 est souvent comparé au niobate de lithium, LiNbO_3 avec qui il possède une structure et des propriétés similaires. Tout deux sont essentiellement utilisés pour les mêmes applications, telles que des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) [Gualtieri *et al.*, 1994], des modulateurs électro-optiques [Courjal *et al.*, 2004], des doubleurs de fréquences laser [Mizuuchi et Yamamoto, 1995], des détecteurs à infrarouges [Lehman *et al.*, 2000]...

Dans le cadre de la thèse, nous nous sommes intéressés au LiTaO_3 sous sa forme monocristalline et dans sa composition congruente. Il existe sous forme stoechiométrique mais sa fabrication est plus difficile et donc plus coûteuse. Nous présentons dans les sections suivantes les propriétés du LiTaO_3 et les échantillons étudiés.

1.3.1 Propriétés

Les monocristaux de LiTaO_3 sont réalisés par la technique de Czochralski à partir d'un mélange liquide de carbonate de lithium et de pentoxyde tantale. Cependant, le mélange se stabilise pour un ratio non stoechiométrique des deux composés conduisant à la composition congruente. Celle-ci se caractérise par un rapport $r = [\text{Li}] / ([\text{Li}] + [\text{Ta}]) \approx 48,5\%$ et se traduit par la présence de défauts d'antisites de tantale (i.e. des atomes de tantale à la place d'atomes de lithium) et de lacunes d'oxygène [Lerner *et al.*, 1968]. Ces derniers n'ont pas d'impact sur la structure cristalline du LiTaO_3 mais influencent les propriétés ferroélectriques.

1.3.1.1 Structure cristalline

Le LiTaO_3 possède une structure cristalline composée d'octaèdres d'oxygènes joints par leur sommets le long de l'axe c , correspondant à l'unique axe de polarisation. Cependant, la distortion importante de ces derniers dans la phase ferroélectrique implique que la structure ne revête pas la symétrie cubique qu'on observe chez les pérovskites dans la phase paraélectrique.

Dans le formalisme de la cristallographie, la symétrie du réseau appartient au groupe ponctuel $3m$ dans la phase ferroélectrique pour devenir $\bar{3}m$ dans la phase paraélectrique

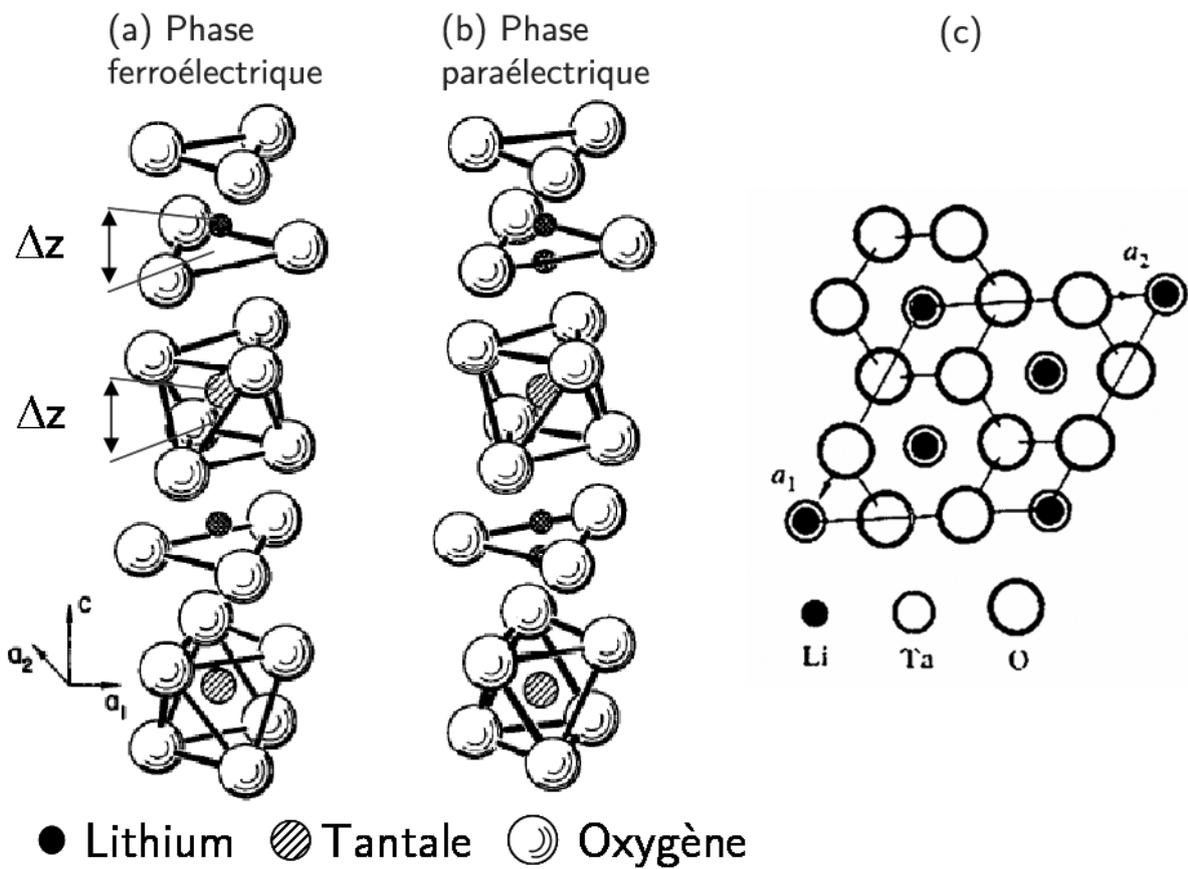


FIGURE 1.16 – Structure cristalline du LiTaO₃ dans (a) sa phase ferroélectrique et (b) sa phase paraélectrique. Le décalage Δz , de l'ordre de quelques dizaines de pm, induit le moment dipolaire à l'origine des propriétés ferroélectriques du matériau. (c) Vue le long de l'axe c d'une cellule unitaire. Adapté de [Abrahams *et al.*, 1973].

au dessus de la température de Curie. La cellule hexagonale est souvent préférée à la cellule unitaire rhomboédrique pour décrire la structure du LiTaO_3 dans sa phase ferroélectrique. Les paramètres de mailles sont alors $a_H = 0,5154 \text{ nm}$ et $c_H = 1,3783 \text{ nm}$ à 25°C [Abrahams *et al.*, 1973].

La structure du LiTaO_3 dans sa phase ferroélectrique et paraélectrique est présentée Figure 1.16. On observe dans la phase ferroélectrique le décalage des atomes de lithium et de tantale responsable de la polarisation du matériau et de ses propriétés ferroélectriques. Dans la phase paraélectrique, le lithium est distribué de part et d'autre du plan d'oxygène, ce qui explique la présence des paires d'atomes sur le schéma Figure 1.16(b).

1.3.1.2 Propriétés ferroélectriques

Le LiTaO_3 est ferroélectrique au dessous de sa température de Curie de $T_C = 610^\circ\text{C}$. Cette valeur élevée permet une utilisation des propriétés ferroélectriques du LiTaO_3 dans une large gamme de température. La transition de phase est du second ordre ou proche du second ordre avec une dépendance en température de la polarisation spontanée de la forme $(T_C - T)^{1/2}$. A 25°C , la polarisation spontanée atteint une amplitude de $P_s = 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

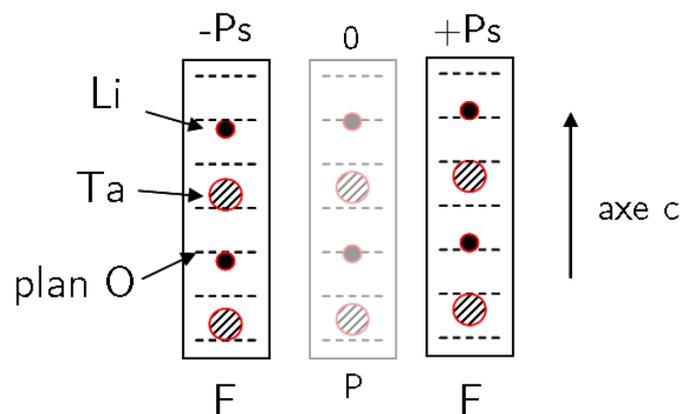


FIGURE 1.17 – Schéma des positions respectives des atomes de Li et Ta vis à vis des plans d'oxygène dans les différentes phases du matériau : (F) ferroélectrique avec $P = +P_s$ ou $-P_s$ et (P) paraélectrique avec $P = 0$.

Le caractère ferroélectrique i.e. le basculement de la polarisation est assuré par les deux positions équitablement stables que peuvent adopter les atomes de lithium et de tantale, comme le montre la Figure 1.17. L'atome de lithium peut être légèrement au-dessus ou légèrement en dessous de son plan d'oxygène le plus proche alors que le tantale peut être respectivement légèrement au-dessus ou légèrement en dessous du centre de son octaèdre d'oxygène. A température ambiante, le décalage schématisé Figure 1.16 est de $\Delta z = 43 \text{ pm}$ pour le lithium et de $\Delta z = 3 \text{ pm}$ pour le tantale [Abrahams *et al.*, 1973].

Le basculement de la polarisation est obtenu en appliquant un champ électrique suffisamment intense dans le matériau. Dans sa composition congruente, le LiTaO_3 montre un champ coercitif E_c compris entre 160 et 200 kV/cm. Cette valeur correspond à la demi-largeur du cycle d'hystérésis, tel que présenté Figure 1.18 [Gopalan et Mitchell, 1998]. On

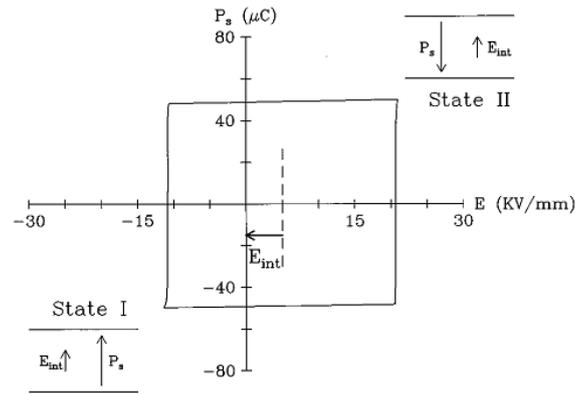


FIGURE 1.18 – Cycle d’hystérésis d’un échantillon massif de LiTaO_3 laissant apparaître un champ interne identifié par l’imprint latéral du cycle. Tiré de [Gopalan et Mitchell, 1998].

remarque que ce dernier montre un *imprint* (i.e un décalage du cycle sur l’axe du champ électrique), indiquant la présence d’un champ interne dans le matériau. Son amplitude est de l’ordre de 40 kV/cm et il est aligné avec l’orientation initiale de la polarisation⁴. Il s’aligne ensuite avec le champ électrique appliqué si celui-ci est maintenu suffisamment longtemps [Sungwon Kim et Gruverman, 2002]. Ce champ interne s’explique par la présence de défauts dans le matériau qui peuvent favoriser un état de polarisation et ainsi dissymétriser le profil d’énergie libre du système. L’explication proposée est que les antisites de tantale présents dans le LiTaO_3 congruent basculent plus difficilement dans l’état de polarisation opposé (car, plus gros que le lithium, ils sont gênés par la présence des atomes d’oxygène) et donc favorisent l’état d’énergie dans lequel ils sont initialement [Kim *et al.*, 2001]. Ainsi, cette dissymétrie est équivalente à un champ interne orienté dans la direction de polarisation des antisites.

1.3.1.3 Impact de la non-stoechiométrie sur la formation des domaines ferroélectriques

La non-stoechiométrie du cristal, dictée par la méthode de fabrication, influence la formation et la stabilité des domaines ferroélectriques dans le LiTaO_3 .

Forme des domaines Sous un champ électrique uniforme, on observe que les domaines formés dans des cristaux de LiTaO_3 congruents prennent une forme triangulaire (Figure 1.19(b)) alors qu’ils tendent vers une forme hexagonale dans des cristaux stoechiométriques (Figure 1.19(a)). Srymgeour *et al.* expliquent la forme hexagonale en montrant par le calcul que les parois de domaines parallèles à l’axe y sont plus stables énergétiquement alors que les parois parallèles à l’axe x sont chargées du fait d’une polarisation dans le plan au niveau de la paroi [Scrymgeour *et al.*, 2005]. L’observation de domaines triangulaires dans des cristaux congruents traduit alors une interaction entre les défauts existants dans la couche et les domaines.

En parallèle, Shur montre que la forme des domaines dépend des conditions de formations et notamment des mécanismes d’écrantage (de constante de temps différentes entre les cristaux stoechiométriques et congruents) [Shur, 2006]. Enfin, les domaines formés sous

4. L’échantillon est uniformément polarisé

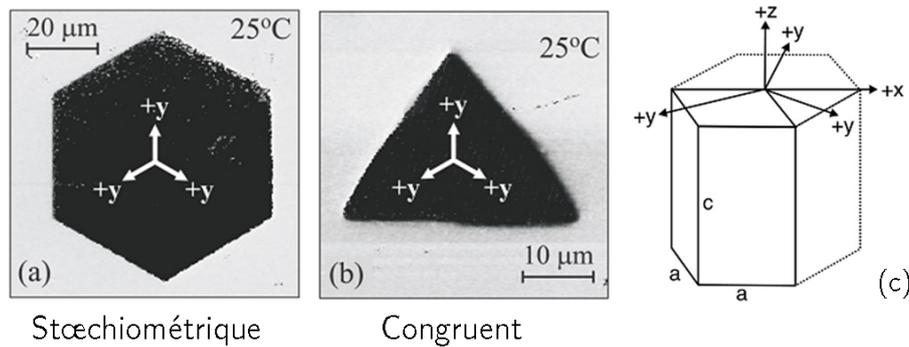


FIGURE 1.19 – Domaines ferroélectriques formés dans un cristal de LiTaO_3 (a) stoechiométrique et (b) congruent. (c) Schéma de la maille hexagonale et définition des axes x , y et z . Images PFM tirées de [Scrymgeour *et al.*, 2005].

pointe dans des films minces congruents ou stoechiométriques prennent davantage une forme circulaire [Odagawa et Cho, 2006, Jeong et Cho, 2009].

Stabilité Un second aspect concerne la stabilité des domaines formés. De nombreuses études montrent que l'inversion de la polarisation dans des cristaux de LiTaO_3 congruents nécessite d'appliquer le champ électrique pendant un minimum de temps pour que les domaines formés soient stables. On parle du phénomène de *backswitching*. Dans le modèle proposé par Kim *et al.*, ce temps correspond au temps de basculement des antisites de tantale [Kim *et al.*, 2001].

Les mesures réalisées dans les cristaux, généralement d'épaisseur $500 \mu\text{m}$, donnent un temps minimal d'application de la tension de l'ordre de la seconde. Dans des films minces, ce temps est largement réduit. Tanaka *et al.* montrent dans un film mince de 18 nm d'épaisseur la formation de domaines via des impulsions jusqu'à 500 ps [Tanaka *et al.*, 2008]. On traitera de cet aspect au chapitre 4 et 5, et on verra que le phénomène peut également s'expliquer par le temps nécessaire au domaine ferroélectrique pour traverser la couche.

1.3.1.4 Tableau des principales propriétés du LiTaO_3

Le Tableau 1.1 liste les principales propriétés physiques du LiTaO_3 en se concentrant sur les propriétés ferro- et piézoélectriques. On précisera la signification de ces derniers au chapitre suivant lorsqu'on présentera la technique de Piezoresponse Force Microscopy.

On peut ajouter que le LiTaO_3 possède également des propriétés pyroélectriques et optiques. Pour plus de détails, voir [Korkishko et Fedorov, 1999].

Outre la température de Curie élevée, qui comme on l'indiquait permet une utilisation du LiTaO_3 ferroélectrique à haute température, on peut remarquer les faibles constantes diélectriques ε_a et ε_c , correspondant respectivement aux constantes longitudinale et latérale (i.e. $\varepsilon_a \perp c$ et $\varepsilon_c \parallel c$).

Permittivité diélectrique La permittivité diélectrique (qu'on nomme généralement constante diélectrique) est un tenseur d'ordre 2, diagonal dans le cas du LiTaO_3 . Les

Général [1]	Système cristallin		R3C 3m	
	Température de fusion (°C)		1650	
	Température de Curie T_c (°C)		610	
	Densité (g/cm ³)		7,45	
	Paramètre de maille (nm)	a_H		0,5154
		c_H		1,3783
Constante diélectrique	ϵ_a		51	
	ϵ_c		45	
Ferro. [2]	Polarisation ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ps	50	
	Champ coercitif (kV/cm)	Ec	160-200	
	Champ interne (kV/cm)	Eint	40	
Piézo [3]	Coefficient piézoélectrique (pm/V)	d_{15}	26	
		d_{22}	8.5	
		d_{31}	-3.0	
		d_{33}	9.2	

TABLE 1.1 – Principales propriétés du LiTaO_3 , avec [1]=[Korkishko et Fedorov, 1999], [2]=[Gopalan et Mitchell, 1998] [Sungwon Kim et Gruverman, 2002]et [3]=[Yamada *et al.*, 1969].

faibles valeurs font du LiTaO_3 un diélectrique peu intéressant pour des applications de type condensateur mais par contre elles rendent le processus de basculement de la polarisation plus simple. En effet, il peut arriver que le contact électrique entre les électrodes et le ferroélectrique soit de mauvaise qualité en raison d'une fine couche diélectrique entre les deux. Cette fine couche diélectrique possède généralement une faible constante diélectrique et absorbe donc toute la tension appliquée sur les électrodes. Les faibles constantes du LiTaO_3 minimisent cet effet (par rapport à un ferroélectrique comme le BaTiO_3 ou le PZT dont les constantes peuvent atteindre environ 1000).

Coefficients piézoélectriques Un second point que l'on peut commenter est la faible valeur des coefficients piézoélectriques. Ces derniers décrivent un tenseur d'ordre 3, qu'on détaillera au chapitre suivant, et rendent compte de la déformation mécanique associée dans l'effet piézoélectrique inverse. Ces faibles valeurs, par rapport aux autres ferroélectriques (quelques centaines de pm/V pour le BaTiO_3 ou le PZT), posent quelques soucis pour la détection des domaines ferroélectriques par PFM.

1.3.2 Films minces monocristallins de LiTaO_3

L'étude et l'exploitation des propriétés ferroélectriques du LiTaO_3 nécessitent de pouvoir appliquer des champs électriques supérieurs au champ coercitif, E_c . Si l'on devait utiliser un cristal de 500 μm d'épaisseur, cela impliquerait d'appliquer une tension de 10 000 V sur l'échantillon. Il est donc nécessaire d'avoir recourt à une méthode d'élaboration de films minces.

L'utilisation de techniques de dépôt conduit à des films polycristallins qui, dans une application mémoire de type micro-pointes, limitent la densité maximale de domaines qu'on puisse potentiellement atteindre [Kim *et al.*, 2006]. Aussi, la méthode généralement employée consiste à amincir mécaniquement un monocristal.

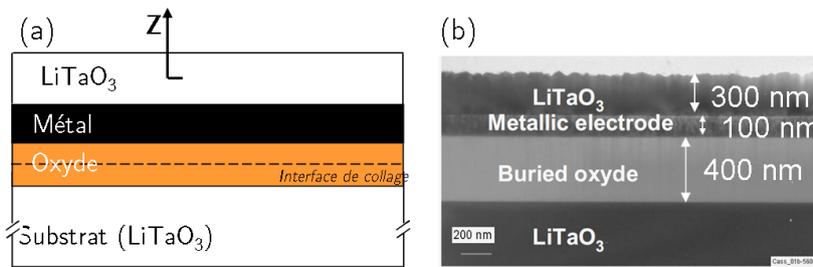


FIGURE 1.20 – Schéma de la structure des films minces monocristallins de LiTaO_3 visée (a) et comparée à la structure obtenue, observée par imagerie MEB (b).

C'est pourquoi, ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité des travaux de recherche entamés par le CEA-Leti en partenariat avec SOITEC pour adapter la technologie Smart Cut™ au LiTaO_3 , et ainsi offrir un procédé industriellement viable d'élaboration de films minces monocristallins.

Ce procédé, développé par SOITEC, permet de ne conserver qu'une fine épaisseur d'un matériau initialement massif et de la transférer sur un substrat donné. L'objectif était d'obtenir la structure présentée Figure 1.20. La réalisation des films de LiTaO_3 a été conduite par Jean-Sébastien Moulet, lors de sa thèse au Laboratoire de Transfert de Film et de Circuit (LTFC) en co-tutelle avec SOITEC [Moulet, 2009].

1.3.2.1 La technologie Smart Cut™

L'étape clé de la technologie Smart Cut™ réside dans l'implantation d'ions légers (hydrogène ou hélium) dans le matériau à transférer qui, suite à un recuit particulier ou tout autre forme d'apport d'énergie, entraîne la fracture du substrat le long de la zone de forte concentration en ions implantés. Cette technologie a été inventée par Bruel en 1991, alors au CEA-Leti, et initialement utilisée pour concevoir des structures SOI pour "Silicon On Insulator" (Silicium sur Isolant) [Bruel, 1995]. Aujourd'hui, le procédé est adapté à différents matériaux et à différents substrats.

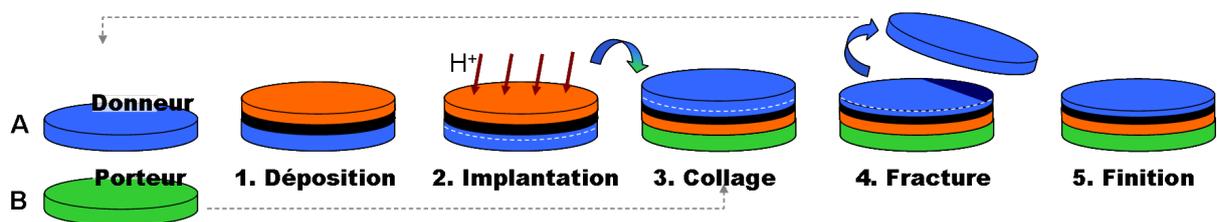


FIGURE 1.21 – Schéma du procédé Smart Cut™ appliqué au matériau donneur (A) transféré sur le matériau porteur (B).

Le principe est schématisé Figure 1.21. Il se décompose en plusieurs étapes, qu'on adapte au cas du LiTaO_3 [Tauzin *et al.*, 2008] :

1. **Déposition** : Une couche métallique et une couche d'oxyde thermique sont déposées sur le matériau donneur (A), i.e. un wafer de LiTaO_3 (3"), et qui serviront respectivement d'électrode enterrée et de couche de collage. Une même couche d'oxyde est également déposée sur le matériau porteur (B), également un wafer de LiTaO_3 (3").

2. **Implantation** : La phase d'implantation proprement-dite se fait côté face déposée et incorpore les ions hydrogène dans la couche de LiTaO_3 . L'épaisseur d'implantation définira l'épaisseur de LiTaO_3 transférée. A noter que cette étape peut être effectuée avant la phase de déposition.
3. **Collage** : Dans cette étape est effectuée la première partie du transfert. Les deux plaques (A) et (B) sont collées par adhérence moléculaire au niveau de la couche d'oxyde déposée sur chaque plaque. A noter que l'interface de collage peut être différente (i.e. métal-oxyde par exemple) et est généralement choisie pour offrir la meilleure adhérence possible.
4. **Fracture** : L'étape de fracture finalise le transfert. La fracture est initiée par un traitement thermique qui engendre la séparation des deux plaques au niveau de la profondeur d'implantation moyenne de l'hydrogène. On obtient alors la structure présentée Figure 1.20(b) montrant un film de LiTaO_3 transféré de 300 nm. L'autre plaque, quant à elle, peut être réutilisée après un recyclage.
5. **Finalisation** : Un traitement thermique et une étape de polissage mécano-chimique sont effectués après fracture afin respectivement de rétablir les propriétés physiques et structurales de la couche et de supprimer la rugosité. L'étape de polissage permet également d'amincir à l'épaisseur voulue le film transféré.

La technologie Smart CutTM présente de nombreux avantages, en offrant notamment un procédé industriel de fabrication de films minces monocristallins de large surface (taille de la plaque). Adaptée aux matériaux ferroélectriques, elle ouvre de nombreuses perspectives quant aux applications possibles.

1.3.2.2 Description et propriétés des échantillons LTMOI

Structure Les films sont issus de wafers 3" de LiTaO_3 de composition congruente et de coupe Z-cut (i.e l'axe c est parallèle à l'épaisseur du film). On nomme ces derniers LTMOI (pour Lithium Tantalate Metal On Insulator) puisque le film de LiTaO_3 repose sur une couche métallique servant d'électrode inférieure, et isolée du substrat par une couche d'oxyde servant également de couche de collage.

A notre disposition, deux types d'échantillons ont pu être étudiés, différenciés par les étapes finales de leur fabrication :

- *Poli-Recuit*, i.e ayant suivi le processus complet de fabrication (polissage et recuit thermique),
- *Recuit*, ayant subi uniquement le traitement thermique.

La mention *recuit* est importante car cette étape s'est avérée indispensable pour rétablir les propriétés ferroélectriques des couches. Ce recuit thermique, fait dans la gamme 300-500°C, permet vraisemblablement de chasser les atomes d'hydrogène implantés lors du procédé de fabrication des échantillons. Les échantillons uniquement recuits sont relativement rugueux ($R_{rms} = 6$ nm), rugosité causée par l'étape de fracture. Ils sont également plus épais avec une épaisseur entre 250 et 300 nm, contre 120 nm pour les échantillons poli-recuits, d'après les mesures par ellipsométrie. En tout, 4 échantillons ont été caractérisés issus de 3 wafers de LiTaO_3 transférés et dont les caractéristiques sont résumées Tableau 1.2. Les dénommés PR2 et R1 ont été principalement étudiés.

Label	Type	Épaisseur	Électrode	Wafer
PR1	Poli-Recuit	120 nm	Cr (100 nm)	A
PR2	Poli-Recuit	120 nm	Cr (100 nm)	A
R1	Recuit	250-300 nm	Cr (100 nm)	B
R2	Recuit	250-300 nm	Cr (100 nm)	C

TABLE 1.2 – Caractéristiques des films de LiTaO_3 transférés par Smart CutTM (LTMOI) étudiés.

Propriétés physiques Les films minces de LiTaO_3 obtenus par Jean-Sebastien Moulet lors de sa thèse montrent d'excellentes propriétés cristallines et ferroélectriques, semblables à celles du matériau massif : une structure cristalline, sans défauts majeurs apparents, une polarisation spontanée d'amplitude $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de $130 \text{ kV}/\text{cm}$ [Moulet, 2009]. Le transfert du matériau LiNbO_3 a montré également des propriétés excellentes et permis de développer des composants Radio-Fréquence (filtres SAW et BAW) de très grande qualité [Moulet *et al.*, 2008].

Pour le LiTaO_3 , malheureusement les mesures macroscopiques de cycles hystérésis, faites par caractérisations Sawyer-Tower (ST) et Courant-Tension (I-V) sur des électrodes déposées de platine (Figure 1.22), montrent un fort *imprint* latéral, i.e un décalage du cycle sur l'axe du champ électrique, indiquant l'existence d'un champ interne dans la structure. Cet *imprint* est de l'ordre du champ coercitif (soit $130 \text{ kV}/\text{cm}$), si bien que seul un des deux états de polarisation est stable lorsqu'aucun champ électrique extérieur n'est appliqué, en l'occurrence l'état $+Z$.

Dans ce contexte, une partie des travaux de thèse a eu pour but de caractériser à l'échelle locale les propriétés de la couche ferroélectrique transférée et d'établir les conséquences du champ interne sur la formation et la stabilité des domaines. Aussi, l'accent a davantage été mis sur la compréhension des phénomènes physiques et ses conséquences sur les mesures expérimentales que sur l'application mémoire. En effet, si l'instabilité des domaines est évidemment problématique d'un point de vue applicatif, elle s'est révélée fort intéressante d'un point de vue fondamental. A ce titre, les échantillons LTMOI ont été étudiés selon deux axes, faisant chacun un chapitre de thèse,

1. La dynamique de relaxation des domaines
2. L'impact du champ interne sur la mesure de cycles d'hystérésis *piezoresponse*

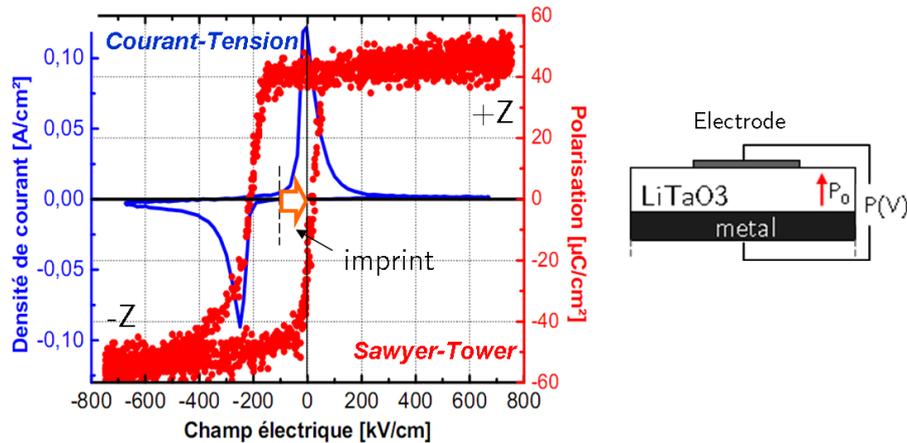


FIGURE 1.22 – Cycle d’hystérésis obtenu par Sawyer-Tower et mesure Courant-Tension réalisées sur un film de LiTaO_3 transféré. Tiré de [Moulet, 2009].

1.3.2.3 Réalisation de film minces par amincissement

En complément des échantillons obtenus par la technologie Smart CutTM, nous avons fabriqué nos propres échantillons par la voie classique d’amincissement mécanique de cristaux de LiTaO_3 (également congruent et orienté Z-cut). L’objectif était d’obtenir des films minces suffisamment fins (idéalement de la même épaisseur que les échantillons LTMOI) pour d’une part, comparer avec les échantillons de LTMOI et d’autre part étudier la dynamique de formation des domaines, axe impossible à traiter avec les échantillons de LTMOI du fait du champ interne.

Procédé La réalisation des films s’est faite en trois étapes à partir d’un substrat massif de LiTaO_3 , tel que schématisé Figure 1.23.

1. Déposition du métal : Après un nettoyage CARO permettant d’éliminer les contaminations organiques⁵, un métal est déposé par pulvérisation Radio-Fréquence sur une des face de l’échantillon. Différents métaux ont été testés (Platine, Molybdène et Chrome), déposés sur une épaisseur de 100 nm.
2. Collage : Après une étape de découpe à la polyscie, l’échantillon est collé sur une lame de verre. Transparente, elle permet l’insolation UV nécessaire au durcissement de la colle Vitralit utilisée.
3. Amincissement : L’amincissement s’effectue en deux étapes avec d’abord un rodage manuel utilisant des grains de carbure de silicium de $9\mu\text{m}$, suivi d’un polissage mécano-chimique à l’aide de grains de silice colloïdale de 160nm. On décrit plus en détail le procédé dans le paragraphe suivant.

5. Procédé classique utilisé en microélectronique pour le silicium et contenant de l’eau sulfoxygénée ($1/3 \text{H}_2\text{SO}_4$ et $1/3 \text{H}_2\text{O}_2$).

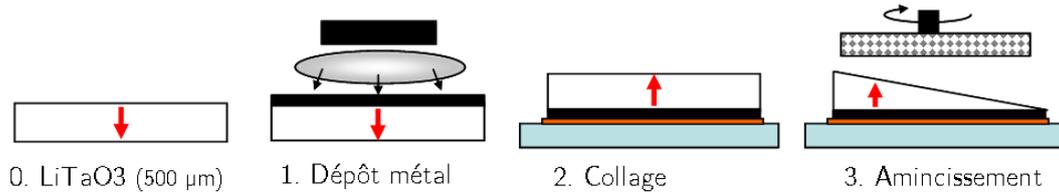


FIGURE 1.23 – Schéma de principe de réalisation des films minces de LiTaO_3 par amincissement mécanique.

L'amincissement consiste à mettre l'échantillon en contact avec un plateau tournant imbibé d'une solution aqueuse contenant les grains abrasifs. Le rodage permet l'élimination grossière jusqu'à environ $50\ \mu\text{m}$. Cette étape est relativement rapide, inférieure à une heure. Cependant, du fait de son caractère manuel, l'enlèvement est non uniforme. Ceci nécessite une correction continue pendant le procédé pour minimiser l'écart d'épaisseur, et ainsi éviter un arrachement partiel de l'échantillon. Malgré cette correction, l'uniformité obtenue est d'au mieux $10\ \mu\text{m}$ sur un échantillon de $1 \times 1\ \text{cm}^2$, et généralement autour de 20 à $30\ \mu\text{m}$. L'étape de rodage est terminée dès que les $50\ \mu\text{m}$ sont atteints en un endroit de l'échantillon. On choisit arbitrairement de s'arrêter à cette épaisseur car le rodage crée une zone d'écrouis (défauts créés par les contraintes générées pendant le rodage), estimée à $30\ \mu\text{m}$ sous la surface ($3 \times$ la taille des grains), pour laquelle le matériau est déformé. L'arrêt du rodage à $50\ \mu\text{m}$ laisse donc $20\ \mu\text{m}$ de matériau non déformé qui seront ensuite enlevés par polissage.

L'étape de polissage mécano-chimique est semblable au rodage. La différence est que la solution utilisée contient des grains de plus faible taille (silice colloïdale $\sim 160\ \text{nm}$) et qu'un agent chimique est ajouté pour ramollir la surface pendant le passage des grains. Le polissage permet d'enlever les derniers microns de l'échantillon, de supprimer la zone d'écrouis (celle créée par les grains étant quasi nulle) et de diminuer la rugosité. L'opération est beaucoup plus douce et donc beaucoup plus longue, avec une vitesse d'enlèvement entre 5 et $10\ \mu\text{m/hr}$, qui évolue en fonction des parties de l'échantillon en contact avec le feutre. Le procédé est automatisé, ce qui assure une bonne uniformité mais qui dépend de la planéité initiale de l'échantillon. Le plan d'attaque créé lors du rodage est conservé par le polissage, mais peut être modifié lorsque la cône de verre rentre en contact avec le feutre. L'arrêt du polissage se fait lorsque l'épaisseur devient si faible que l'échantillon commence à être arraché du support. Ceci se traduit par un bord d'échantillon en dentelle dont les extrémités des motifs peuvent atteindre le micron (sur une largeur de l'ordre de quelques centaines de microns). On repère ces zones de faibles épaisseurs par l'observation de franges d'interférences, de plus en plus contrastées en approchant de la teinte plate, comme on peut le voir sur la Figure 1.24(a).

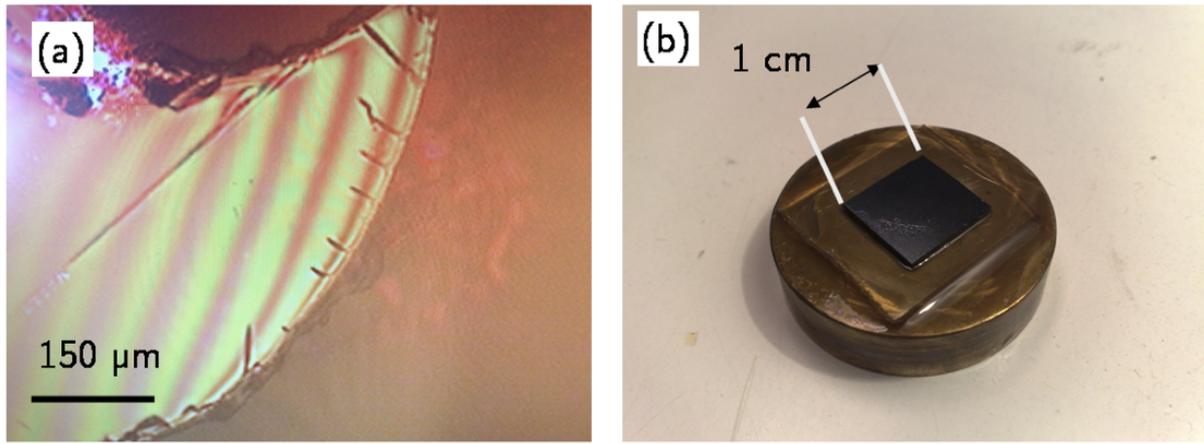


FIGURE 1.24 – (a) Franges d’interférences observées sur le bord d’un film de LiTaO_3 aminci indiquant une faible épaisseur, de l’ordre du micron. (b) Echantillon de LiTaO_3 de dimensions $1 \times 1 \text{ cm}^2$ en cours d’amincissement. La lame de verre servant de substrat est temporairement collée sur un galet pour permettre le polissage.

Echantillons obtenus Un échantillon de chaque métal présentant une région de faible épaisseur a pu être obtenu, permettant ainsi leur caractérisation sous pointe. Les caractéristiques des échantillons principalement étudiés sont résumées dans le Tableau 1.3. On labélise ces derniers suivant l’écriture suivante : LTO_metal orientation.

Label	Électrode	Polarisation initiale
LTO_Cr-Z	Cr (100 nm)	-Z
LTO_Cr+Z	Cr (100 nm)	+Z
LTO_Pt+Z	Pt (100 nm)	+Z
LTO_Mo+Z	Mo (100 nm)	+Z

TABLE 1.3 – Caractéristiques des films de LiTaO_3 obtenus par amincissement.

Les zones étudiées étaient celles présentant des franges d’interférences, indiquant une épaisseur autour du μm . L’épaisseur exacte reste toutefois difficile à évaluer. Les mesures faites avec un comparateur d’épaisseur (Heidenhain) indique des épaisseurs de l’ordre du μm . La présence de franges quant à elle suppose un écart d’épaisseur autour de 500 nm entre chaque frange, le film étant été aminci en biseau. Enfin, le basculement des domaines étant obtenus pour des tensions appliquées entre 10 et 20 V, cela implique une épaisseur de 0,5 à 1 μm en supposant un champ coercitif de 200 kV/cm.

Pour chaque échantillon, il fut possible de créer et d’observer des domaines ferroélectriques. Aussi ces échantillons font l’objet de quatre chapitres axés sur la formation des domaines dans le champ électrique d’une pointe AFM,

1. L’impact de la géométrie des domaines sur la mesure par Piezoresponse Force Microscopy
2. La manipulation des domaines en vue d’une application mémoire micropointes
3. Le rôle de l’humidité dans la formation des domaines sous pointe
4. Le phénomène de basculement antiparallèle de la polarisation

1.4 Conclusion

Les ferroélectriques et plus particulièrement le tantalate de lithium sont étudiés depuis plus de cinquante ans. Ce dernier a permis de mettre en évidence la physique de formation des domaines dans les matériaux massifs, puisque son utilisation s'est principalement faite sous forme de monocristal (i.e. avec une épaisseur de l'ordre de 500 μm). Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse permettent ainsi d'explorer la physique du LiTaO_3 sous forme de film mince (i.e. pour des épaisseurs inférieures au μm).

Monocristallins et possédant un seul axe de polarisation choisi perpendiculaire au film, les films de LiTaO_3 constituent des échantillons de référence aussi bien dans une perspective d'application mémoire que pour comprendre les mécanismes de formation des domaines sous pointe.

Cette étude est toutefois dépendante des capacités d'élaboration des films minces. Les difficultés inhérentes au développement d'un procédé ont freiné les espérances de fabrication d'échantillons par la technologie Smart CutTM. Le LiTaO_3 s'avère en effet complexe à utiliser dans un contexte tel que celui d'une salle blanche où une même machine est soumise à de nombreux procédés et à différents matériaux. Par exemple, les différentes étapes de dépôts ont souvent posé des problèmes puisque les plaques de LiTaO_3 restaient collées au support par effet pyroélectrique. Le procédé d'amincissement a également montré certaines limites. Essentiellement, nous avons rencontré des problèmes d'arrachement de la couche ferroélectrique, réduisant drastiquement le nombre d'échantillons présentant des zones de faible épaisseur. Ces dernières étaient de plus généralement de faibles tailles (inférieure au mm^2), ce qui nous a empêché d'explorer des étapes dépôt de couche supérieure (comme une électrode par exemple). Cette surface reste largement suffisante pour une étude AFM. Aussi, nous avons malgré tout pu obtenir suffisamment d'échantillons pour proposer une étude riche sur la formation des domaines ferroélectriques par AFM.

Chapitre 2

Visualisation des domaines ferroélectriques par Piezoresponse Force Microscopy

Sommaire

2.1	Visualisation des domaines ferroélectriques	39
2.1.1	Par modification de la surface	39
2.1.2	Par microscopie optique	41
2.1.3	Par microscopie électronique	42
2.1.4	Par microscopie à sonde locale	42
2.2	Piezoresponse Force Microscopy	52
2.2.1	Effet piézoélectrique inverse	52
2.2.2	Mesure du signal et corrélation avec l'état de polarisation	57
2.2.3	Equipement utilisé	58
2.3	Composante non piézoélectrique du signal PFM	61
2.3.1	Conséquence de la contribution non piézoélectrique	62
2.3.2	Interaction électrostatique	64
2.3.3	Correction du signal	66
2.4	Cycles Hystérésis <i>piezoresponse</i>	69
2.4.1	Cycles Hystérésis <i>In-Field</i>	69
2.4.2	Cycles Hystérésis <i>Remanents</i>	72
2.5	Conclusion	73

L'étude des domaines ferroélectriques passe généralement par leur visualisation. Découverte dans les années 1990, la PFM, pour Piezoresponse Force Microscopy, a permis de faire un grand bond en avant dans la compréhension des ferroélectriques. Mais beaucoup d'autres techniques existent. Dans ce chapitre, nous présentons ainsi quelques techniques de visualisation des domaines ferroélectriques pour se concentrer ensuite sur les techniques de microscopie à sonde locale et plus particulièrement sur la technique PFM, puisque c'est la technique que nous avons employée dans le cadre de ces travaux de thèse. Nous nous pencherons ensuite sur la nature du signal PFM et nous mettrons en valeur l'existence d'une composante non piézoélectrique du signal.

2.1 Visualisation des domaines ferroélectriques

2.1.1 Par modification de la surface

Une des premières approches pour observer les domaines ferroélectriques est de profiter de leurs propriétés de surface. Comme on l'a vu au chapitre 1, les surfaces d'un ferroélectrique perpendiculaires à la polarisation sont chargées électriquement. Bien que des mécanismes de compensation tendent à annuler cette charge surfacique, une charge résiduelle, différente suivant l'orientation de la polarisation vis-à-vis de la normale à la surface, peut se maintenir.

Décoration Par réaction avec la surface, des particules chargées ou polaires peuvent révéler la présence de domaines. C'est le cas de poudres de carbone déposées en surface d'un cristal de sulfate de glycine révélant la forme lenticulaire des domaines (voir Figure 2.1(a)) [Hatano *et al.*, 1973]. Une autre technique consiste à utiliser des cristaux liquides qui, placés entre le cristal ferroélectrique et une lame de verre, s'orientent différemment suivant la direction de polarisation, laissant ainsi apparaître les domaines (voir Fig. 2.1(b)) [Tikhomirova *et al.*, 1980].

Ces méthodes, pionnières dans l'observation des domaines, pèchent par leur manque de résolution, de l'ordre du micron, et les difficultés pratiques qu'elles engendrent. Elles ont notamment été remplacées par une méthode plus simple et plus résolue : la révélation des domaines par gravure.

Révélation des domaines par gravure sélective Une technique couramment employée pour révéler les domaines, et ce toujours à l'heure actuelle, consiste à user de la sélectivité de gravure des domaines ferroélectriques. Cette différence provient de la différence de vitesse de gravure de la surface en fonction de l'orientation de la polarisation. Typiquement, dans le LiTaO_3 , les surfaces polarisées $-Z$ sont gravées par l'acide fluorhydrique (HF) à une vitesse de l'ordre de 50 nm/hr à 20°C alors que les surfaces $+Z$ réagissent à peine [Liu *et al.*, 2005]. Cette technique fut initialement utilisée dans le BaTiO_3 pour révéler les domaines antiparallèles [Hooton et Merz, 1955]. La différence de vitesse de gravure au HF s'explique alors par une meilleure réactivité des ions fluorure chargés négativement avec la couche de titane, chargée positivement, qu'avec la couche d'oxygène, chargée négativement.

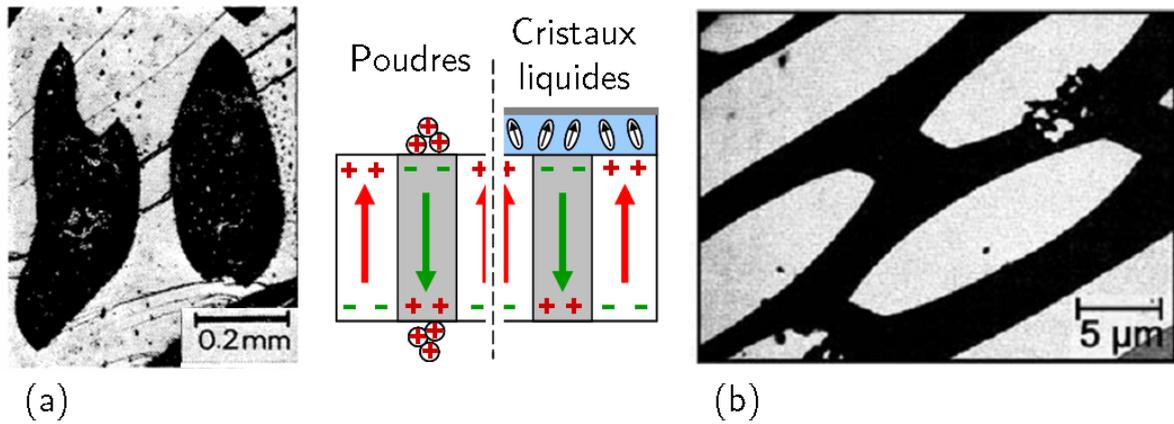


FIGURE 2.1 – Visualisation des domaines ferroélectriques dans le sulfate de triglycine (TGS) par (a) dépôt de particules de carbones [Hatano *et al.*, 1973] et (b) au travers de cristaux liquides par observation au microscope polarisant [Tikhomirova *et al.*, 1980].

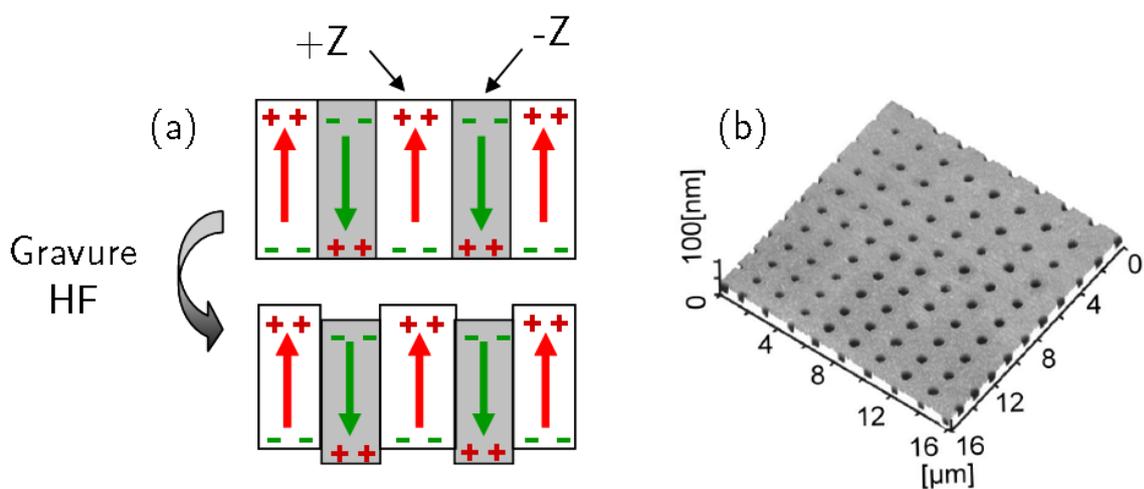


FIGURE 2.2 – Révélation des domaines dans un cristal de LiTaO_3 par gravure sélective à l'acide fluorhydrique (HF). Tiré de [Liu *et al.*, 2005].

La révélation des domaines par gravure présente l'avantage d'être facile d'emploi (exception faite des précautions à prendre dans l'utilisation du HF), rapide et d'offrir une résolution inférieure à la centaine de nanomètre (limitée essentiellement par des phénomènes de sur-gravure). Par contre, cette technique est destructive et ne permet pas l'observation in-situ des mécanismes de formation des domaines.

Elle trouve aujourd'hui une autre utilisation dans la réalisation de micro-structures à base de ferroélectriques [Barry *et al.*, 1998]. On peut également citer l'idée de Hiranaga *et al.* profitant de la sélectivité de gravure pour amincir à l'épaisseur voulue un film de LiTaO_3 (une tension est appliquée sur le film de sorte que la polarisation s'inverse lorsque l'épaisseur atteint une valeur critique, correspondant à un champ électrique dans le film égal au champ coercitif) [Hiranaga *et al.*, 2004].

2.1.2 Par microscopie optique

En permettant l'observation des domaines *en temps réel*, les méthodes par microscopie optique présentent un avantage indéniable par rapport à toutes les autres. Il en existe un grand nombre et la plupart se base sur la variation de l'indice optique suivant l'orientation du domaine par rapport à l'onde lumineuse incidente (effet électro-optique) [Soergel, 2005]. On cite le cas simple et encore utilisé de la Polarisation Microscopy.

Polarisation Microscopy La technique de Polarisation Microscopy utilise directement l'effet électro-optique en révélant un contraste entre les domaines a et c au travers d'un polariseur. Ce fut une des premières techniques optiques employées pour observer de tels domaines dans des cristaux de KH_2PO_4 [Zwicker B, 1944]. Pour distinguer les domaines antiparallèles, le cristal est soit contraint, soit éclairé sous incidence oblique, dans le but de créer une différence d'orientation des domaines $c+$ et $c-$ vis-à-vis de la lumière. Combinée avec des électrodes liquides, donc transparentes, cette technique est utilisée par Shur pour observer la croissance des domaines dans des cristaux de LiTaO_3 (voir Fig. 2.3) [Shur, 2006]. La résolution est de l'ordre du micron.

Parmi les autres méthodes existantes, on trouve de l'imagerie champ proche [Müller M, 2003], interférentiel [Soergel, 2005], par diffraction X [Kim *et al.*, 2000] ou basée sur des effets photorefractifs [Günter et Huignard, 1988].

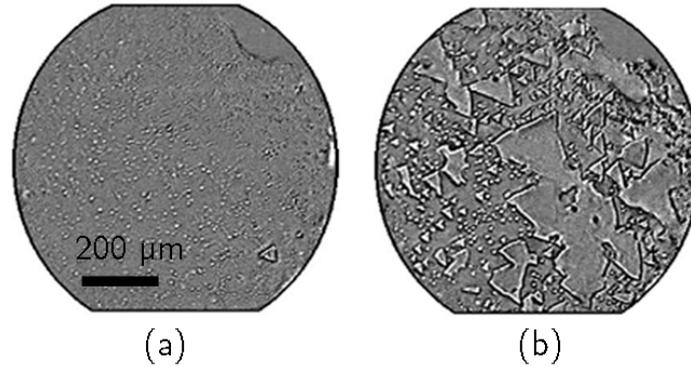


FIGURE 2.3 – Observation par Polarisation Microscopy de la croissance des domaines dans un cristal de LiTaO_3 sous l'effet d'un champ électrique $E=190 \text{ kV/cm}$. (a) $t=0,3 \text{ s}$ et (b) $t=0,9 \text{ s}$. Tiré de [Shur, 2006].

2.1.3 Par microscopie électronique

L'observation temps-réel de la microscopie optique se fait au détriment de la résolution. Aussi, on trouve une seconde famille de techniques de visualisation optique, basée sur un balayage du faisceau permettant d'augmenter la résolution. Essentiellement il s'agit de microscopie électronique, avec notamment la microscopie à transmission révélant les domaines a et c au travers de la structure cristalline de l'échantillon (voir Figure 2.4).

Une revue détaillée des méthodes de visualisation des domaines par modification de surface et microscopie optique et électronique est donnée par E. Soergel [Soergel, 2005].

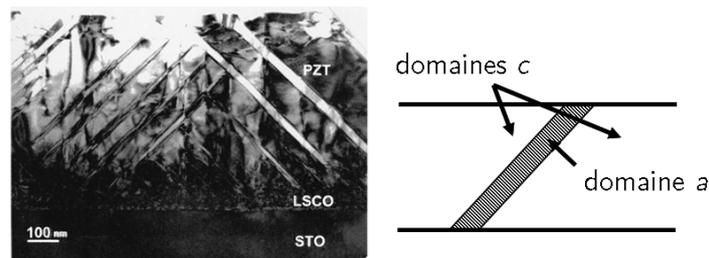


FIGURE 2.4 – Image TEM d'une section d'un film de $\text{PbZr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ laissant apparaître les domaines a et c . Tiré de [Ganpule *et al.*, 2000a].

2.1.4 Par microscopie à sonde locale

Peu après l'invention du microscope à effet tunnel (STM) en 1982 par Binnig et Rohrer [Binnig *et al.*, 1982], suivi du microscope à force atomique (AFM) en 1986 [Binnig *et al.*, 1986], a-t-on cherché à exploiter ces nouveaux instruments pour l'observation des domaines ferroélectriques. Après avoir décrit les bases d'un microscope à force atomique, nous évoquons le cas des modes électriques EFM et KFM permettant une première observation des domaines. Nous présenterons ensuite une méthode particulière, la SNDM, avant de détailler le principe de fonctionnement de la PFM.

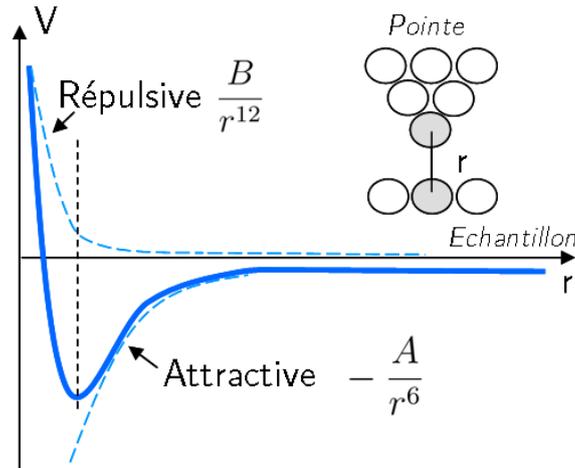


FIGURE 2.5 – Schéma du potentiel de Lenard-Jones représentant le potentiel d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance les séparant.

2.1.4.1 Aspects essentiels d'un microscope à force atomique

Un AFM est initialement basé sur l'interaction physique entre une pointe de dimension nanométrique et la surface d'un échantillon. Alors que la pointe scanne une région donnée au moyen d'actionneurs piézoélectriques, elle est soumise à différentes forces. A faible distance de l'échantillon, l'interaction est attractive du fait des forces de Van der Waals. En contact, elle est répulsive puisque le matériau s'oppose à la pénétration de la pointe. On considère généralement le potentiel de Lennard-Jones pour retranscrire la force ressentie par la pointe (voir Fig. 2.5),

$$V_{LJ} = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6} \quad (2.1)$$

avec r la distance entre les deux atomes considérés (dans notre cas, le dernier atome de la pointe et celui de l'échantillon en voisinage), et les constantes $A \simeq 10^{-77} \text{J.m}^{-6}$ et $B \simeq 10^{-134} \text{J.m}^{-6}$ [Gautier, 2006].

En fonctionnalisant la pointe, d'autres types d'interactions peuvent être considérés, telles que électrostatiques, magnétiques, etc. L'instrumentation d'un AFM consiste alors à exploiter ces différentes interactions via la mesure de la déflexion du levier surportant la pointe (aussi appelé cantilever).

Déflexion du levier Le suivi des mouvements de la pointe est assuré par la mesure de la réflexion d'un faisceau laser, focalisé sur le levier, vers une photodiode quatre cadrans [Weisenhorn *et al.*, 1989]. Un schéma de l'appareillage est montré Figure 2.6. La réponse de chaque cadran est proportionnelle à la portion du spot qui l'éclaire. Une déflexion du levier entraîne un déplacement vertical du spot, ce qui modifie l'intensité relative perçue par les cadrans. Il en est de même pour une torsion de la pointe qui entraîne un déplacement latéral du spot sur la photodiode. Les signaux transmis par la photodiode de déplacement vertical (déflexion) et latéral (torsion) sont ainsi,

$$\begin{aligned} S_{vert} &= (P_a + P_b) - (P_c + P_d) \\ S_{lat} &= (P_a + P_c) - (P_b + P_d) \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec P_i les puissances reçues par les différents cadrans.

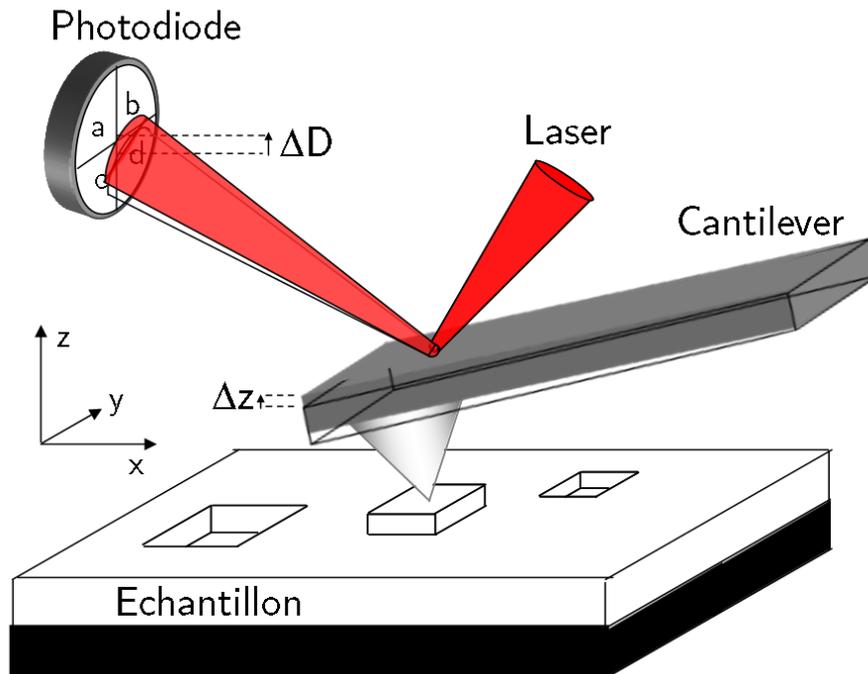


FIGURE 2.6 – Schéma d'un microscope à force atomique (AFM) illustrant la mesure de la topographie d'un échantillon en suivant la déflexion du levier. Un spot laser est focalisé sur le levier et réfléchi vers une photodiode à quatre cadrans. Inspiré de [Roelofs, 2003].

Pour un déplacement latéral Δz , le déplacement du spot peut s'écrire,

$$\Delta D \approx \frac{L\Delta z}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)l} = 1500.\Delta z$$

avec $L \sim 10$ cm la distance parcourue par le laser entre le levier et la photodiode, de longueur $l \sim 100$ μm , et la photodiode avec $\alpha \sim 45^\circ$ l'angle d'incidence par rapport à l'horizontal. Celui-ci n'est donc pas extrêmement élevé mais c'est la sensibilité de la photodiode à détecter une variation de puissance sur ses cadrans qui assure la résolution, généralement de l'ordre de ≤ 1 nm.

Suivant le mode de fonctionnement choisi i.e. l'interaction prédominante, l'information de déflexion ou de torsion est différemment utilisée. On compte trois modes différents.

Mode Contact Dans cette configuration, la pointe est en appui sur la surface et retranscrit le relief de l'échantillon. Cependant, l'information de déplacement vertical n'est pas directement utilisée pour la mesure de la topographie. Un asservissement en altitude, assuré par un actionneur vertical, adapte la hauteur du levier de sorte que le spot se maintienne à la même position. L'information de hauteur est donc égale au déplacement de l'actionneur. De cette façon, la pointe applique constamment la même force sur l'échantillon.

La force d'appui est généralement calculée en considérant la pointe et son levier comme un ressort de constante de raideur k (fournie par le constructeur et mesurable par différentes méthodes dont la mesure de la fréquence de résonance du levier [Butt *et al.*, 2005]), de sorte qu'une déflexion Δz corresponde à une force,

$$F = k\Delta z \tag{2.3}$$

Si le but original du mode contact est de mesurer la topographie, il est surtout utilisé pour d'autres applications tirant partie d'une fonctionnalisation de la pointe, telles que la PFM, le TUNA (Tunneling AFM), la C-AFM (conductive AFM) ou encore la SCM (Scanning Capacitance Microscopy).

L'imagerie en mode contact est délicate car elle est limitée par des problèmes d'endommagement de la surface par la pointe (et inversement de la pointe par la surface). Pour se fixer les idées, une pointe de rayon de contact 10 nm en appui avec une force de 100 nN entraîne une pression de 300 MPa sur la surface. C'est pourquoi, quand c'est possible, le mode non-contact (ou également contact intermittent) est préféré.

Mode Non-Contact Le mode non-contact consiste à faire osciller mécaniquement la pointe au dessus de la surface par un bimorphe piézoélectrique. Cette oscillation peut être libre i.e. à la fréquence de résonance du levier ou forcée i.e. à une fréquence de conduite. Suivant la distance pointe-échantillon et la nature de ce dernier, la pointe est soumise à certaines forces. Ces forces agissent sur la pointe et modifient sa fréquence de résonance de la même façon qu'un poids ajouté à un système oscillant modifie la fréquence de résonance. Cette variation est sensible au gradient de la force selon la distance pointe-échantillon z , qui pour des constantes de raideurs k suffisamment élevées, peut s'exprimer comme [Gautier, 2006],

$$\frac{\Delta f_0}{f_0} = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (2.4)$$

avec $k \gg \frac{\partial F}{\partial z}$.

Sous ultra-vide, il est possible de laisser osciller la pointe à sa fréquence de résonance via l'agitation thermique. On mesure alors l'écart de fréquence induit par la force en présence. Sous air, la pointe est mise en oscillations forcées par les actionneurs piézoélectriques. L'amplitude des vibrations mécaniques du levier, dépendante de la fréquence de résonance, est modifiée par la présence d'une force. C'est cette variation qu'on mesure ou qu'on cherche à compenser par un asservissement en altitude.

A faible distance de la surface, 1-10 nm, la pointe est sensible aux forces de Van der Waals induites par les atomes en surface. Maintenir une amplitude constante ou un écart de fréquence constant revient à maintenir une distance constante entre la pointe et l'échantillon, ce qui permet ainsi de mesurer sa topographie. On se place dans ce cas là en mode "contact intermittent" (ou "*tapping*TM") où la pointe au cours de son oscillation entre en contact avec l'échantillon.

Mode LiftTM Le mode Lift est dérivé du mode non-contact et consiste à mesurer lors d'un premier passage la topographie de l'échantillon (généralement en contact intermittent) puis à effectuer un second passage en mode non-contact, à quelques dizaines de nanomètres de la surface, en faisant suivre à la pointe la topographie de l'échantillon. Cela permet de décorrélérer les forces induites par les variations de topographie du reste. Ce mode est notamment utilisé pour mesurer les forces électrostatiques qui peuvent être induites par l'échantillon et auxquelles une pointe conductrice est sensible. C'est notamment le cas des modes EFM et KFM, pouvant être utilisés pour visualiser les domaines ferroélectriques.

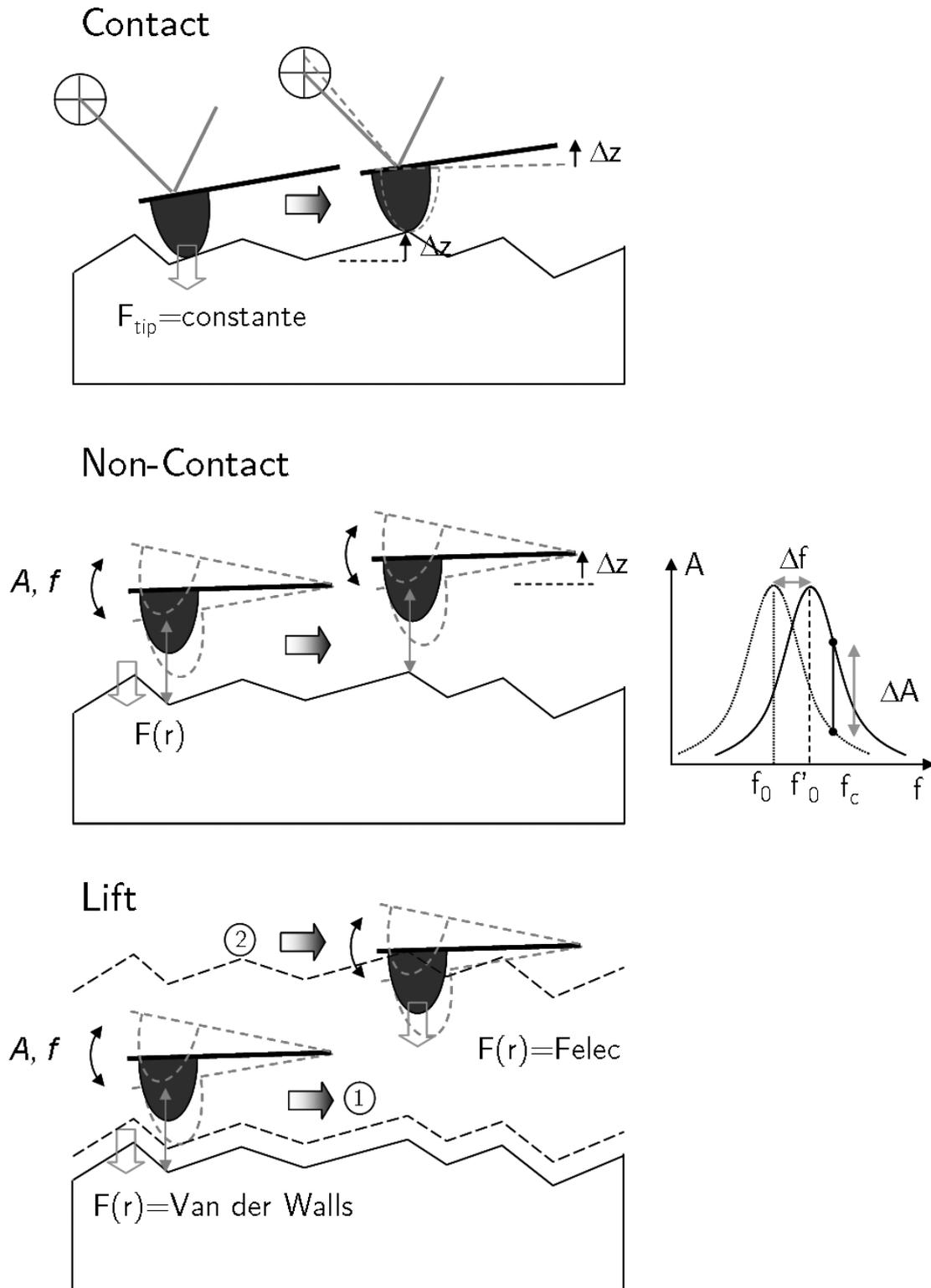


FIGURE 2.7 – Schéma des modes de fonction AFM : Contact, Non Contact et Lift.

2.1.4.2 Electric Force Microscopy (EFM) et Kelvin Probe Microscopy (KFM)

Les techniques EFM et KFM sont sensibles aux forces électrostatiques induites par le matériau étudié, mais avec une différence de protocole de mesure. Généralement, l'EFM est employée pour détecter des charges locales, présentes en surface de l'échantillon ou dans le volume [Dianoux, 2004] alors que la KFM sert à mesurer le potentiel de surface et permet par exemple de remonter au travail de sortie d'un métal [Kaja, 2010].

Pour comprendre comment s'effectue la détection des domaines, il est nécessaire de détailler l'expression de la force électrostatique agissant sur la pointe.

Intéraction pointe-échantillon La force électrostatique s'exerçant entre deux conducteurs séparés d'un diélectrique s'exprime comme le gradient de l'énergie électrostatique obtenu à potentiel constant,

$$\mathbf{F}_{el} = \mathbf{grad} \left(\frac{1}{2} Q U \right) \quad (2.5)$$

avec Q la charge libre dans les conducteurs et U leur différence de potentiel. Avec $Q = CU$, où C décrit la capacité du condensateur formé par le diélectrique entre les deux conducteurs, il vient l'expression généralement employée,

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial h} U^2 \quad (2.6)$$

avec h la distance entre les deux conducteurs. Cependant, modéliser la force électrostatique qui s'exerce entre la pointe et l'électrode dans le cas d'un diélectrique formé en réalité d'une couche ferroélectrique (et d'une couche d'air) change quelque peu l'expression. Nous proposons dans le paragraphe suivant la démonstration pour le cas d'un condensateur plan, approximation justifiée si la pointe est suffisamment éloignée de la surface du ferroélectrique. Nous considérons ainsi le schéma de la Figure 2.8 (b).

Nous cherchons à calculer l'énergie électrostatique à potentiel constant. Il s'agit donc de trouver l'expression de la charge Q conduisant au maintien de la différence de potentiel U aux bornes du condensateur. Ce dernier s'exprime à partir de la circulation du champ électrique comme,

$$U = - \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \int_h^0 E_i dz - \int_0^{-t} E_f dz \quad (2.7)$$

avec E_i le champ électrique dans l'épaisseur h d'air et E_f le champ électrique dans la couche ferroélectrique d'épaisseur t . Ces derniers sont reliés à la charge Q au travers du

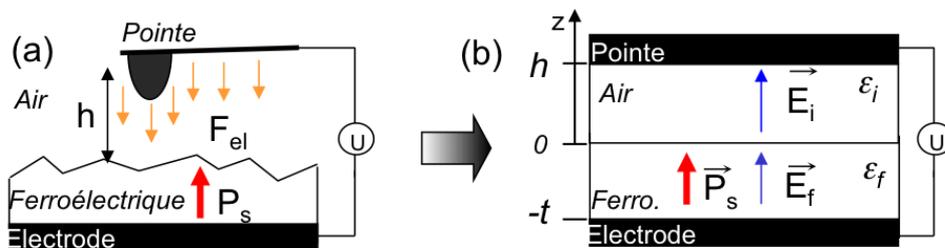


FIGURE 2.8 – (a) Schéma de la force électrostatique ressentie par la pointe à proximité de la couche ferroélectrique et (b) modélisation du système sous forme d'un condensateur plan comprenant la couche ferroélectrique et l'air entourant la pointe.

déplacement électrique D . D'après le théorème de Gauss, D est constant entre les deux armatures, dirigé selon l'axe z , et vaut $D = \sigma$, avec $\sigma = Q/S$ la charge surfacique aux électrodes. Or, ce dernier s'exprime à partir des champs électriques dans la couche d'air et dans la couche ferroélectrique comme,

$$D = \varepsilon_i E_i = \varepsilon_f E_f + P_s \quad (2.8)$$

avec ε_i et ε_f les constantes diélectriques de l'air et du ferroélectrique, respectivement (suivant l'axe z), et P_s la polarisation spontanée. En combinant les équations 2.7 et 2.8, il vient,

$$Q = \frac{S}{\left(\frac{t}{\varepsilon_i} + \frac{h}{\varepsilon_f}\right)} \left(U + \frac{tP_s}{\varepsilon_f}\right) \quad (2.9)$$

ce qui conduit à l'expression de la force électrostatique,

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial h} \left(U^2 + \frac{tP_s}{\varepsilon_f} U\right) \quad (2.10)$$

en identifiant la capacité du système à la fraction devant la parenthèse dans l'équation 2.9. Ainsi, la force électrostatique dépend de la polarisation du ferroélectrique. En la considérant nulle, on retrouve l'expression 2.6. Par contre, nous n'avons pas eu l'occasion d'observer dans la littérature l'expression que nous venons de calculer. On trouve en effet dans la littérature l'expression,

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial h} (U - V_s)^2 \quad (2.11)$$

avec V_s attribué au potentiel de surface de l'échantillon. Cette formule est généralement employée pour décrire la force subie par la pointe face à un diélectrique chargé. Le potentiel de surface permet alors de remonter aux charges. On peut toutefois remarquer que l'équation 2.10 peut s'écrire,

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial h} \left(U + \frac{tP_s}{\varepsilon_f}\right)^2 - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial h} \left(\frac{tP_s}{2\varepsilon_f}\right)^2 \quad (2.12)$$

Le premier terme s'identifie à l'équation 2.11 avec $V_s = -tP_s/\varepsilon_f$. Le second correspondrait alors aux charges de polarisation induites au niveau de l'électrode (alors que le potentiel de surface, comme son nom l'indique correspond aux charges en surface de l'échantillon).

Détection des domaines Suivant l'orientation de la polarisation par rapport à la perpendiculaire à la surface, le potentiel de surface est modifié. Si un potentiel non nul est appliqué sur la pointe, une différence de force existera entre les domaines orientés $+Z$ et les domaines orientés $-Z$. Par contre, comme nous l'avons évoqué au Chapitre 1, la polarisation tend à être compensée par des charges externes (notamment par la fine pellicule d'eau recouvrant la surface, voir chapitre 5), qui par conséquent écrante l'effet de la polarisation sur la force électrostatique. Ainsi, la mesure de la force électrostatique permet non seulement de détecter les domaines mais surtout de quantifier les processus de compensation de la polarisation [?].

EFM En EFM, on applique un potentiel constant sur la pointe, oscillant mécaniquement, et on mesure le décalage en vibration induit par le gradient des forces électrostatiques (i.e. on reproduit le protocole du mode non-contact). Le mode Lift est important car

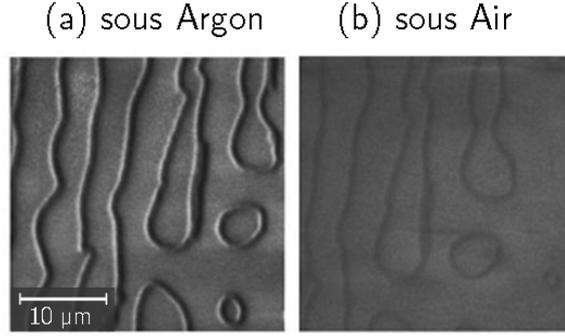


FIGURE 2.9 – Surface d'un film de GASH (guanidinium aluminum sulfate hexahydrate) imagée par EFM avec une distance pointe-échantillon de 60 nm, (a) sous argon et (b) sous air. On observe une différence de contraste attribuable à la compensation des charges de polarisation sous air. Tiré de [Bluhm *et al.*, 1997].

il permet de maintenir constante la distance pointe-échantillon et donc le terme $\partial C/\partial h$. Ce dernier est a priori inconnu et nécessite alors un effort de modélisation supplémentaire.

La Figure 2.9 présente une des premières images de domaines obtenus par une technique en microscopie à sonde locale, en utilisant le mode EFM. En faisant varier les conditions d'atmosphère, passant de l'argon à l'air, Bluhm *et al.* mettent en valeur une différence de contraste attribuable à la compensation des charges de polarisation [Bluhm *et al.*, 1997].

Le mode EFM ne permet pas a priori de remonter à la valeur du potentiel de surface car la capacitivité pointe-échantillon est inconnue. Le mode KFM permet de s'affranchir de cette étape et également de mesurer le terme $\partial C/\partial h$.

KFM En KFM, l'oscillation de la pointe n'est plus induite mécaniquement mais électriquement en appliquant une tension alternative sur la pointe. Avec $U = U_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t)$, l'expression 2.10 conduit à $F_z = F_0 + F_{1\omega} \cos(\omega t) + F_{2\omega} \cos(2\omega t)$ avec,

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[\left(U_{dc}^2 + \frac{tP_s}{\epsilon_f} \right) U_{dc} + V_{ac} \right] \\ F_{1\omega} &= \frac{\partial C}{\partial z} \left(U_{dc} + \frac{tP_s}{2\epsilon_f} \right) V_{ac} \\ F_{2\omega} &= \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac}^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

L'oscillation à la fréquence 1ω est détectée par le suivi de la déflexion du levier et extraite par une détection synchrone, appelée sur la fréquence d'oscillation de la tension alternative. La mesure de P_s est alors obtenue en réglant U_{dc} de sorte à annuler le terme $F_{1\omega}$. A noter que dans le terme U_{dc} se cache également le potentiel de contact, reflétant la différence de travail de sortie entre la pointe et l'électrode (si les métaux employés sont différents). Le terme $\partial C/\partial z$, maintenu constant par le mode Lift, est quant à lui mesuré en détectant la composante à 2ω de la force électrostatique.

Par KFM, Kalinin *et al.* mesurent l'évolution du potentiel de surface d'un film de BaTiO_3 en fonction de la température et décrivent ainsi la dynamique de compensation des charges de polarisation (voir Fig. 2.10) [Kalinin *et al.*, 2002].

L'utilisation des méthodes non-contact, EFM et KFM, sert donc un objectif complémentaire à l'étude des domaines ferroélectriques. Leur visualisation est possible mais la

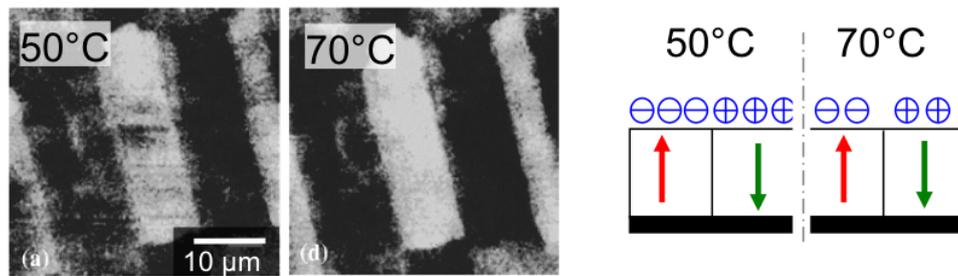


FIGURE 2.10 – Etudes de la compensation des charges de polarisation par KFM : les domaines ferroélectriques de la couche de BaTiO₃ sont visibles mais le contraste apparaît dépendant de la température, ce que Kalinin *et al.* relie à la compensation des charges de polarisation par l’adsorption de molécules d’eau (Lift=100 nm). Tiré de [Kalinin *et al.*, 2002].

résolution est faible, de l’ordre de la distance pointe-échantillon (~ 100 nm) et peut être influencée par les charges de compensation. De plus, l’équipement nécessaire à la mesure EFM et KFM est identique à celui de la PFM, bien plus adaptée à l’observation des domaines.

Avant de détailler le fonctionnement de la PFM, on s’intéresse à une autre méthode de visualisation des domaines, basée sur une détection entièrement électrique, la SNDM.

2.1.4.3 Scanning Non Linear Dielectric Microscopy (SNDM)

La SNDM est un mode contact électrique développé par le groupe du professeur Cho pour mesurer la constante diélectrique du matériau étudié [Cho *et al.*, 1996, Tanaka *et al.*, 2008]. Plus exactement, ces derniers mettent en avant les ordres supérieurs de la constante diélectrique en réécrivant la relation $D_3 = P_3 + \varepsilon_{33}E_3$ comme,

$$D_3 = P_3 + \varepsilon_{33}E_3 + \frac{1}{2}\varepsilon_{333}E_3^2 + \frac{1}{6}\varepsilon_{3333}E_3^3 + \dots \quad (2.14)$$

avec ε_{333} , ε_{3333} ... les constantes diélectriques dans la direction 3 (i.e. selon l’axe c d’un matériau tel que le LiTaO₃) d’ordre 2, 3, etc. L’instrumentation développée par Cho *et al.* consiste à mesurer ces constantes.

La détection est effectuée par mesure de la variation de capacité sous pointe C_s induite par un champ électrique appliqué sur l’échantillon (voir Fig. 2.11). Cette variation est donnée par,

$$\frac{\Delta C_s}{C_s} = \frac{\varepsilon_{333}}{\varepsilon_{33}}E_p \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{3333}}{\varepsilon_{33}}E_p^2 \cos(2\omega t) + \dots \quad (2.15)$$

avec $E_p \cos(\omega t)$ le champ électrique appliqué .

Pour mesurer la variation de capacité, la pointe est connectée à un anneau de garde, et tous deux, en contact avec la surface de l’échantillon et reliés à une inductance, agissent comme un circuit résonant LC. Ce résonateur est ensuite connecté à un oscillateur accordé à la fréquence de résonance du résonateur (autour de 1,3 GHz). Ces différents éléments (la pointe, l’anneau, l’inductance et l’oscillateur) sont assemblés dans un même boîtier de dimensions $10 \times 5 \times 1$ mm³. La variation de capacité sous pointe entraîne alors une variation de la fréquence de résonance du circuit, ce qui induit un signal modulé en fréquence. Ce signal est ensuite détecté par un démodulateur FM dont la composante fréquentielle en 1ω ,

extraite par une détection synchrone, est proportionnelle à ε_{333} . Or la constante d'ordre 2, ε_{333} , à l'instar des coefficients piézoélectriques, n'est présente que dans les matériaux non centro-symétriques et son signe dépend de la direction de polarisation. En détectant les autres modes fréquentiels, il est également possible de mesurer les constantes diélectriques d'ordres supérieurs [Cho, 2007].

De cette manière, la SNDM permet de visualiser la distribution des domaines, et plus généralement les variations de la constante diélectrique, avec une résolution extrêmement élevée. Cho *et al.* ont pu observer un domaine ferroélectrique de moins de 5 nm de diamètre et sont même parvenus, en utilisant cette technique sur un film de Si(111), à distinguer les atomes de silicium, ce qui implique une résolution inférieure à 1 nm [Cho et Hirose, 2007].

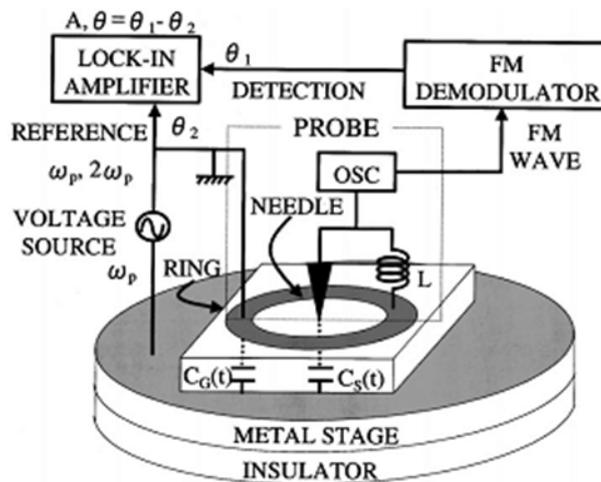


FIGURE 2.11 – Schéma de la SNDM, laissant apparaître la pointe (needle) et l’anneau de garde (ring) en contact avec l’échantillon. Tiré de [Cho *et al.*, 1999].

Aidé de cette technique et de films ultra-minces de LiTaO_3 , le groupe de Cho a pu fournir des résultats à l’état-de-l’art mondial sur la formation et l’observation des plus petits domaines ferroélectriques [Cho *et al.*, 2006]. La Figure 2.12 montre ainsi un domaine de seulement 5 nm de diamètre et un réseau complexe de domaines de 25 nm de diamètre. La SNDM présente de plus l’avantage d’être entièrement électrique, ce qui en fait une méthode de lecture possible pour un système mémoire.

Cette technique peut être comparée à la SCM qui mesure également la variation de capacité sous pointe. Par contre cette dernière mesure la variation d’amplitude à fréquence constante alors que la SNDM mesure la variation de la fréquence de résonance. La sensibilité de détection avancée par Cho *et al.* est de 10^{-22} - 10^{-23} F [Cho, 2007] contre 10^{-18} F typiquement pour la SCM [Nakagawa, 2006].

Offrant les meilleures performances, la SNDM est cependant très complexe à mettre en place et n’est d’ailleurs employé que le groupe de Cho, aucune version commerciale n’étant proposée. Aussi, la méthode la plus utilisée, offrant le meilleur compromis entre résolution et facilité d’utilisation, est la Piezoresponse Force Microscopy. Nous la présentons dans la section suivante.

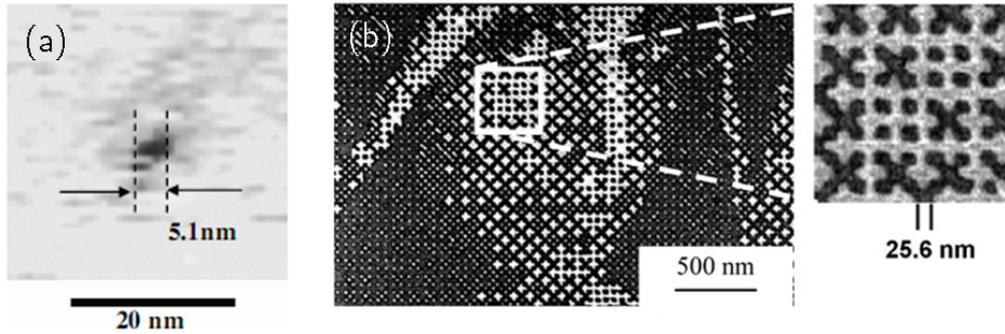


FIGURE 2.12 – Domaines ferroélectriques observés par SNDM dans un film mince de LiTaO_3 . Tiré de [Cho *et al.*, 2006].

2.2 Piezoresponse Force Microscopy

La Piezoresponse Force Microscopy, dont le terme a été introduit par A. Gruverman [Gruverman *et al.*, 1996], un des pionniers du domaine, est la technique de microscopie AFM la plus employée aujourd’hui pour observer et étudier les domaines ferroélectriques. Elle doit son succès à de nombreux facteurs tels que sa versatilité, sa relative facilité de mise en place, son utilisation possible à l’air libre, etc.

La PFM se base sur l’effet piézoélectrique inverse pour déduire l’orientation des domaines [Gruverman et Kalinin, 2006]. La pointe, conductrice et portée à un potentiel, est mise en contact avec la surface du ferroélectrique et la réponse piézoélectrique est obtenue par la mesure de la déflexion du levier. Suivant le signe de cette réponse, il est possible de connaître l’orientation des domaines.

On trouve un certain nombre d’article de synthèse dans la littérature, dont notamment les références de Gruverman [Gruverman et Kalinin, 2006] et de Kalinin, un autre expert reconnu de la PFM [Kalinin *et al.*, 2006a].

2.2.1 Effet piézoélectrique inverse

L’effet piézoélectrique traduit la relation (linéaire) entre la déformation du matériau et la variation de sa densité de charge surfacique. L’effet a été découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie qui ont observé que certains matériaux se chargeaient lorsqu’on les soumettait à une contrainte mécanique et qu’inversement ils se déformaient lorsqu’on les soumettait à un champ électrique. On parle alors respectivement d’effet piézoélectrique direct et d’effet piézoélectrique inverse.

Dans un ferroélectrique, la présence de la polarisation i.e. d’une configuration particulière des charges positives et négatives portées par les différents atomes, implique que la déformation sera positive ou négative suivant l’orientation relative de la polarisation par rapport au champ électrique appliquée. C’est cette dissymétrie que la PFM exploite pour détecter l’orientation des domaines comme schématisée Figure 2.13.

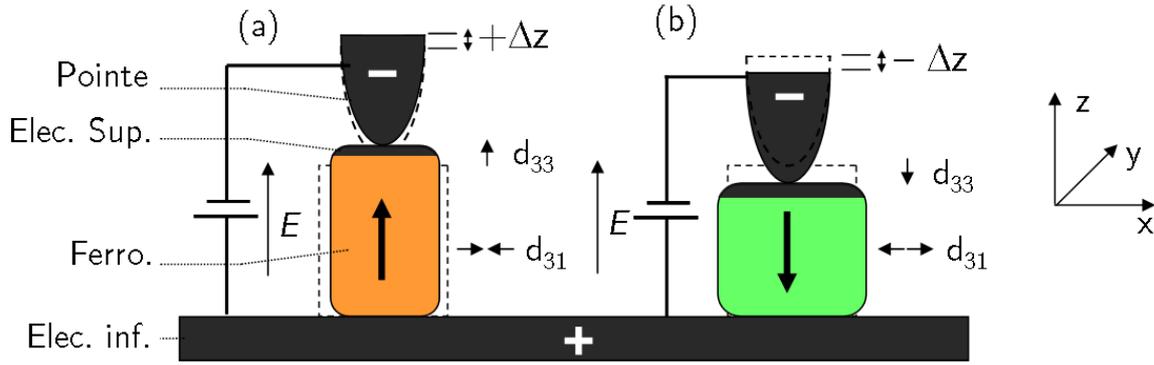


FIGURE 2.13 – Schéma de principe de l'effet piézoélectrique inverse utilisé pour détecter l'orientation des domaines (perpendiculairement à la surface). Un champ électrique appliqué dans la couche ferroélectrique entraîne (a) une élongation lorsque la polarisation est parallèle au champ et (b) une contraction lorsque la polarisation est opposée. Inspiré de [Roelofs, 2003].

2.2.1.1 Définition mathématique

La déformation piézoélectrique est quantifiée par le tenseur piézoélectrique, d_{ijk} . Il associe le champ électrique appliqué au tenseur des déformations (“strain”) par la relation linéaire,

$$S_{ij} = \sum_k (d_{ijk})^t E_k \text{ avec } i,j \text{ et } k=1, 2 \text{ ou } 3 \quad (2.16)$$

avec S le tenseur des déformations, E le champ électrique, et 1, 2 et 3 les directions x , y et z (sachant que la valeur des coefficients piézoélectriques dépend de ces directions vis-à-vis de l'orientation cristallographique du matériau). On considère la transposé du tenseur d_{ijk} (exposant t) car on s'intéresse ici à l'effet piézoélectrique inverse. L'effet direct relie quant à lui la variation de charge i.e. le déplacement électrique D au tenseur des contraintes T . Les valeurs des coefficients piézoélectriques sont toutefois identiques, $d_{ijk} = d_{ikj}$, si bien qu'on écrit de manière générale,

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k \quad (2.17)$$

où la somme sur les indices répétés est implicite (notation de Einstein). Par contre on parlera plutôt de m/V pour les coefficients piézoélectriques inverses et de C/N pour les coefficients directs. L'équation 2.17 se simplifie davantage en considérant la notation contractée sur les indices de sorte que $S_m = d_{im} E_i$ avec $i=1, 2$ ou 3 et $m=1, 2, 3, 4, 5$ ou 6 . Les directions $m=4, 5$ et 6 correspondent aux contributions croisées d'une direction par rapport à une autre i.e. à des phénomènes de cisaillement¹. Le passage de la notation complète à la notation contractée est rendue possible grâce aux symétries du cristal. On a par exemple $S_{ij} = S_{ji}$, ce qui explique qu'on puisse considérer un seul indice. Cela impose par contre de prendre pour convention, $S_m = S_{ij}$ pour $i = j$ et $S_m = 2.S_{ij}$ pour $i \neq j$. Pour plus de détails concernant cet aspect, voir [IEE, 1986].

L'équation 2.17 s'inscrit dans un système global décrivant les différents couplages électromécaniques entre le déplacement électrique D , le champ électrique E , le tenseur des

1. La correspondance entre l'indice m les indices i, j est la suivante

i, j	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
m	1	2	3	4	5	6

déformations S et le tenseur des contraintes T . Il se présente sous différentes formes suivant les grandeurs physiques recherchées et celles appliquées. La Figure 2.14 illustre les différentes relations piézoélectriques.

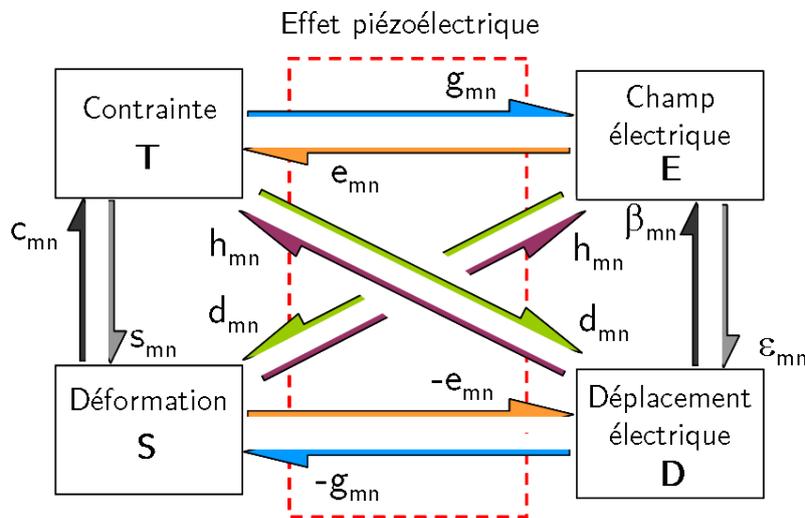


FIGURE 2.14 – Représentation des relations piézoélectriques reliant les granders mécaniques, S et T , aux grandeurs électriques, E et D .

Dans l'hypothèse linéaire, et à température constante, elles s'écrivent, en notation contractée et implicite [Cady, 1964],

$$\begin{cases} D_i = d_{im}T_m + \epsilon_{ij}E_j \\ S_m = s_{mn}T_n + d_{im}E_i \end{cases} \quad (2.18)$$

$$\begin{cases} D_i = e_{im}T_m + \epsilon_{ij}E_j \\ T_m = c_{mn}S_n - e_{im}E_i \end{cases} \quad (2.19)$$

$$\begin{cases} E_i = -h_{im}S_m + \beta_{ij}D_j \\ T_m = c_{mn}S_n - h_{im}D_i \end{cases} \quad (2.20)$$

$$\begin{cases} E_i = -h_{im}S_m + \beta_{ij}D_j \\ S_m = s_{mn}T_n + g_{im}D_i \end{cases} \quad (2.21)$$

Les coefficients c_{mn} et s_{mn} , respectivement les tenseurs de raideur et de complaisance, correspondent aux propriétés élastiques du matériau alors que les coefficients ϵ_{ij} et β_{ij} , respectivement la permittivité diélectrique et l'imperméabilité diélectrique, correspondent aux propriétés diélectriques. Ces deux types de propriétés sont alors reliés au travers des coefficients d_{im} , e_{im} , h_{im} et g_{im} représentant les différentes formes de l'effet piézoélectrique. Chacun de ces coefficients sont de plus mutuellement reliés les uns aux autres via les relations,

$$d_{im} = e_{in}s_{mn} = \epsilon_{ij}g_{jm} \quad [m/V] \text{ ou } [C/N] \quad (2.22)$$

$$e_{im} = d_{in}c_{mn} = \epsilon_{ij}h_{jm} \quad [C/m^2] \text{ ou } [V/N] \quad (2.23)$$

$$g_{im} = h_{in}s_{mn} = \beta_{ij}d_{jm} \quad [m^2/C] \text{ ou } [N/V] \quad (2.24)$$

$$h_{im} = g_{in}c_{mn} = \beta_{ij}e_{jm} \quad [N/C] \text{ ou } [V/m] \quad (2.25)$$

2.2.1.2 PFM verticale

La PFM dite verticale est la méthode classiquement employée (si bien que la précision “verticale” est souvent laissée de côté). Elle considère un ferroélectrique dont la polarisation est perpendiculaire à la surface et donc parallèle au champ électrique appliqué.

Dans le cas du LiTaO_3 , il s’agit d’avoir la direction verticale (portée par l’axe z) confondue avec l’axe c i.e. l’axe 3. L’application d’un champ électrique vertical, $E = E_3$, entraîne alors une déformation,

$$S(E = E_3) = \begin{bmatrix} d_{31}E_3 \\ d_{31}E_3 \\ d_{33}E_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

dont la composante verticale, $S_3 = \pm d_{33}E_3$, dépend du signe de la polarisation (voir Fig. 2.13). On peut remarquer que la déformation verticale conduit à une contraction ou à une elongation dans le plan du matériau (i.e. $S_1 = S_2 = d_{31}E_3$).

Dans l’hypothèse où le champ électrique est uniforme, et en considérant un matériau d’épaisseur H et de dimensions infinies dans les directions x et y , le déplacement vertical associé s’écrit,

$$\Delta z = u_3(0) = \left(2d_{31} \frac{c_{13}}{c_{33}} + d_{33} \right) V \quad (2.26)$$

avec $V = E_3.H$. On trouve généralement dans la littérature l’équation [Gruverman et Kalinin, 2006],

$$\Delta z = S_3H = d_{33}E_3H = d_{33}V \quad (2.27)$$

Cependant cette dernière est fautive car elle ne prend pas en compte la déformation élastique du matériau (quantifiée par les coefficients élastiques c_{mn}), qui s’oppose à la déformation piézoélectrique. La démonstration de l’équation 2.26 est présentée en Annexe A.3. On retrouve toutefois l’équation 2.27, en considérant un coefficient piézoélectrique effectif tel que,

$$d_{33}^{eff} = \left(2d_{31} \frac{c_{13}}{c_{33}} + d_{33} \right) \quad (2.28)$$

2.2.1.3 PFM latérale

On parle de PFM latérale par opposition à la PFM verticale pour détecter la polarisation dans le plan. Si l’axe de la polarisation est non pas perpendiculaire mais parallèle à la surface, le champ électrique appliqué par la pointe est équivalent à un champ dans la direction 1 ou dans la direction 2, ce qui peut entraîner une déformation latérale.

Dans le cas du LiTaO_3 , ces deux directions (1 et 2), perpendiculaires à l’axe c ne sont pas équivalentes (ce qui explique le terme d_{22} non-nul). Elles conduisent respectivement à des

déformations,

$$S(E = E_1) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ d_{15}E_1 \\ -2d_{22}E_1 \end{bmatrix} \quad S(E = E_2) = \begin{bmatrix} -d_{22}E_2 \\ d_{22}E_2 \\ 0 \\ d_{15}E_2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Le déplacement associé est relativement complexe et le cas ne sera pas traité puisqu'on ne s'intéresse qu'à des films de LiTaO_3 dont la polarisation est perpendiculaire à la surface.

Dans le cas des matériaux (4mm) tels que le BaTiO_3 , un champ électrique selon l'axe 1 (équivalent à l'axe 2) conduit à une déformation uniquement selon les axes croisés 1 et 3, $S_5 = d_{15}E_1$ (ou 2 et 3, $S_4 = d_{15}E_2$ pour un champ selon l'axe 2) i.e. à un cisaillement dans le plan de la polarisation comme schématisé Figure 2.15. Ce cisaillement entraîne un mouvement de torsion de la pointe dans un sens ou dans un autre suivant la direction de polarisation par rapport à l'axe du levier. En mesurant le mouvement de torsion de la pointe, on remonte à la composante de la polarisation suivant l'axe du levier. Pour connaître la direction complète de la polarisation, il est alors nécessaire de tourner le levier de 90° . En combinant les informations latérale et verticales, il est possible de remonter à la direction absolue de la polarisation [Rodriguez *et al.*, 2004].

La polarité de la réponse vient du fait que les coefficients piézoélectriques sont orientés par rapport aux axes 1, 2 et 3. Inverser la polarisation est équivalent à inverser l'axe 3, ce qui modifie par conséquent les axes 1 et 2 (le repère est orthonormé) et donc le signe du cisaillement.

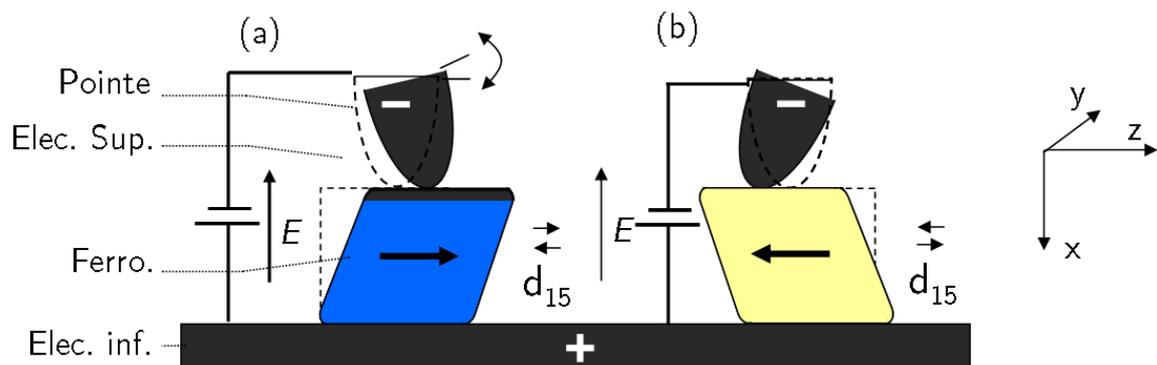


FIGURE 2.15 – Schéma de l'effet de cisaillement lorsque la polarisation est parallèle à la surface et donc perpendiculaire au champ électrique appliquée. Le signe du cisaillement dépend du signe de la polarisation, ce qui permet de la détecter en mesurant le mouvement de torsion de la pointe.

2.2.1.4 Création de domaines par la pointe

Un des succès de la PFM est indéniablement d'offrir la possibilité à la fois d'observer et de manipuler les domaines ferroélectriques à l'échelle nanométrique. En appliquant une tension continue supérieure à la tension coercitive, on inverse la polarisation dans une zone restreinte à la taille du contact où le champ électrique est concentré.

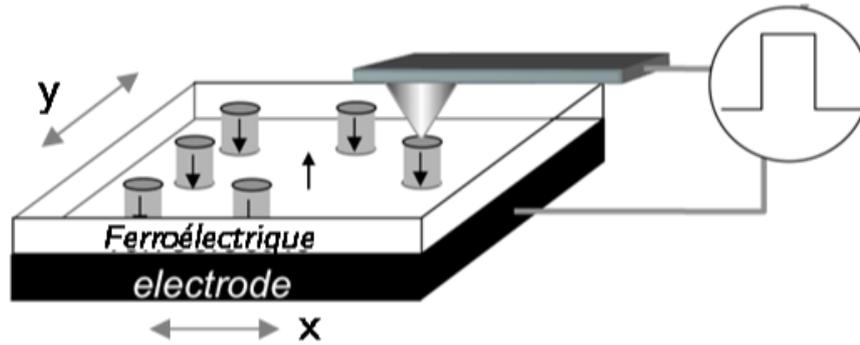


FIGURE 2.16 – Schéma de formation des domaines ferroélectriques par la pointe AFM.

La possibilité de déplacer la pointe AFM permet ainsi de créer des réseaux de domaines comme schématisés Figure 2.16. De cette manière, l'AFM apparaît comme un prototype de mémoire dite à micro-pointes qu'on évoquera au chapitre 4.

Enfin, comme on va le voir, la méthode de lecture du signal PFM permet de connaître l'état de polarisation tout en appliquant une tension continue superposée. On peut alors suivre l'évolution en temps réel de la formation du domaine. Lorsque la tension continue parcourt une plage de valeur encadrant les tensions coercitives $+V_c$ et $-V_c$, il est alors possible de remonter au cycle d'hystérésis de la couche ferroélectrique.

2.2.2 Mesure du signal et corrélation avec l'état de polarisation

La PFM est un mode de fonctionnement AFM en contact si bien qu'il est nécessaire de pouvoir différencier les variations topographiques de l'échantillon de la déformation piézoélectrique. Pour cela, on procède à une détection dynamique :

1. **Tension alternative sur la pointe** : On applique sur la pointe non pas une tension constante mais une tension alternative, $V = V_{ac} \cos(\omega t)$, entraînant une vibration de la surface de la forme,

$$A = A_p \cos(\omega t + \theta) \quad (2.29)$$

avec A_p l'amplitude de la vibration piézoélectrique et θ le décalage de phase entre la tension appliquée et l'oscillation mécanique. A mesure que la pointe se déplace sur l'échantillon, la photodiode renvoie un signal retranscrivant le relief de l'échantillon auquel s'ajoute l'oscillation mécanique de la surface induite par l'effet piézoélectrique i.e.

$$\Delta Z = \Delta Z(t)_{topo} + A_p \cos(\omega t + \theta) \quad (2.30)$$

2. **Détection synchrone** : La détection synchrone permet d'extraire la réponse piézoélectrique puisque l'oscillation mécanique se fait à même fréquence que l'oscillation électrique de la tension alternative. Il existe bien une fréquence de coupure mais celle-ci est suffisamment élevée, de l'ordre du GHz pour le LiTaO_3 [Burgess, 1975], par rapport aux fréquences généralement utilisées, ≤ 100 kHz. La mesure se fait en calant la détection synchrone sur la fréquence d'excitation électrique, ω . L'intégration du signal de photodiode par la détection synchrone nécessite un certain temps ce qui fixe la vitesse maximale de déplacement de la pointe. La constante de temps pour avoir un bon rapport signal sur bruit est typiquement de 1 ms.
3. **Norme et Phase** : La détection synchrone renvoie deux types de signaux, complémentaire l'un de l'autre :

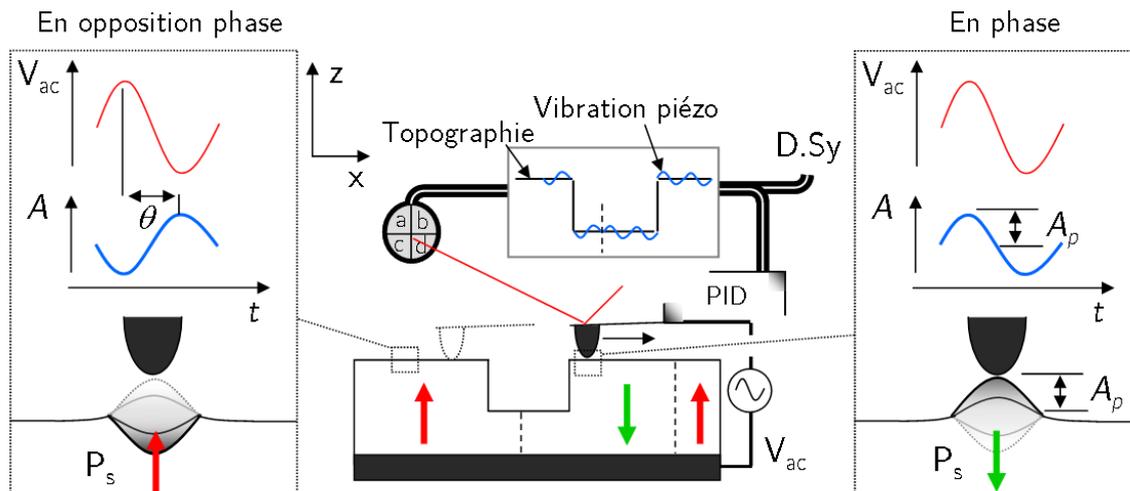


FIGURE 2.17 – Principe de fonctionnement de la PFM : les vibrations piézoélectriques, extraites par la détection synchrone (D. Sy) sont constamment comparées à la tension alternative appliquée sur la pointe. La différence de phase entre les deux signaux renseigne sur l'orientation de la polarisation par rapport à la normale du film ferroélectrique.

- Les signaux mixtes : $X = A_p \cdot \cos(\theta)$ et $Y = A \cdot \sin(\theta)$, qu'on nomme généralement réponse en phase et en quadrature (de phase), respectivement. Ce dernier prend pour référence le signal d'entrée déphasé de 90° .
- La norme et la phase : $A_p = \sqrt{X^2 + Y^2}$ et $\theta = \arg(X, Y)$.

Suivant le signe de la polarisation (i.e. $+Z$ ou $-Z$), la vibration mécanique sera en phase $\theta = 0$ ou en opposition de phase $\theta = 180^\circ$. Lorsque la tension est appliquée sur la pointe, une phase nulle correspond à une polarisation dirigée selon $-Z$. L'amplitude, elle, proportionnelle à d_{33}^{eff} , est identique pour les deux orientations de polarisation et ne varie qu'au niveau de la paroi de domaine. Pour les signaux mixtes, on doit donc avoir,

$$\begin{cases} X = A_p & \text{pour } -Z \\ Y = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} X = -A_p & \text{pour } +Z \\ Y = 0 \end{cases} \quad (2.31)$$

La Figure 2.17 schématise le principe de fonctionnement de la PFM : Les mesures topographique et piézoélectrique sont enregistrées simultanément par la pointe et transmises à la photodiode. La vibration piézoélectrique est extraite au travers de la détection synchrone (D. Sy) alors que la topographie est obtenue au travers de l'asservissement (PID), insensible aux oscillations piézoélectriques. La mesure simultanée de la topographie et de la distribution des domaines z est un des principaux avantages de la PFM.

Si on applique une tension continue en plus de la tension alternative, elle ne dérange pas la mesure du signal PFM puisque seule la composante oscillante est détectée. Par contre, comme on l'évoquait, cette tension continue peut inverser la direction de polarisation si son amplitude est trop élevée.

2.2.3 Equipement utilisé

Ces travaux de thèse ont été réalisés principalement sur un AFM Nano-R de chez Pacific Nanotechnology (aujourd'hui Agilent), adapté pour être utilisé en mode électrique.

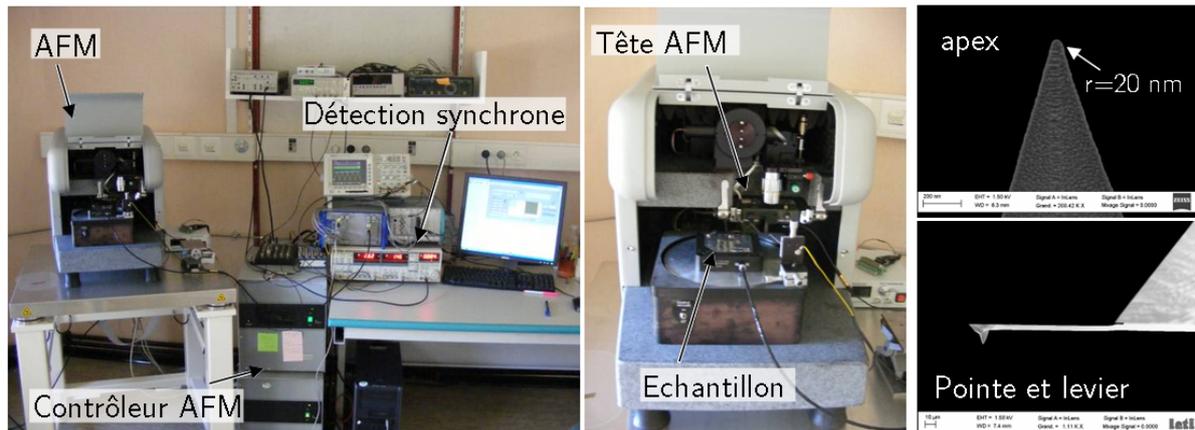


FIGURE 2.18 – AFM Nano-R Pacific Nanotechnology utilisé principalement pour étudier les domaines ferroélectriques dans des films de LiTaO_3 . Le coeur de l'AFM est au niveau de la tête de lecture qui contient tous les éléments : la pointe, le laser, la photodiode et les actionneurs piézo-électriques. La géométrie de la pointe est montrée au travers des deux images MEB présentées à droite. Ces images ont été réalisés au Léti sur nos propres pointes.

L'application et la mesure des différents signaux électriques se fait indépendamment du contrôle de l'AFM, ce qui nous a permis notamment d'utiliser un interfaçage LabView.

Le signal PFM est généralement obtenu pour des tensions alternatives, appliquées sur la pointe, d'amplitude 1 à 2V et de fréquence autour de 20 kHz (choisie pour maximiser la réponse). La mesure est ensuite assurée par une détection synchrone Stanford Research SRS830, offrant une plage de fréquence entre > 0 et 100 kHz.

Enfin, nous avons utilisé des pointes en silicium, de rayon ~ 25 nm et de constante de raideur 3 ou 40 N/m, recouvertes d'un revêtement de platine pour assurer la conduction électrique.

A plusieurs occasions, nous avons également effectué des mesures PFM à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon sur le microscope Veeco Dimension 3100 Electronique V de la plateforme CLYM.

Exemple d'image PFM La Figure 2.19 montre des domaines artificiellement formés dans l'un de nos échantillons de LiTaO_3 amincis (LTO_Cr-Z) au travers des quatre signaux possibles PFM : le signal en phase X, en quadrature de phase Y, la norme et la phase.

La polarisation initialement -Z a été inversée sur une zone carrée puis à nouveau inversée à l'intérieur de cette zone, formant ainsi le motif de deux carrés imbriqués. L'image PFM est ensuite acquise en scannant la région (à une fréquence 1 Hz) avec une tension alternative appliquée sur la pointe. L'amplitude et la fréquence était de 1 V pic-à-pic et de 35 kHz.

On observe la distribution des domaines +Z et -Z par le signal de Phase et leur structure i.e. leur paroi par le signal de Norme. Ce dernier est effectivement constant en dehors des parois comme le montre le profil sous la figure. Le signal en phase est alors égal à la norme auquel s'ajoute le signe de la polarisation. Le signal en quadrature est constant égal à 0.

Cependant, les images présentées Figure 2.19 sont issues d'une procédure de correction.

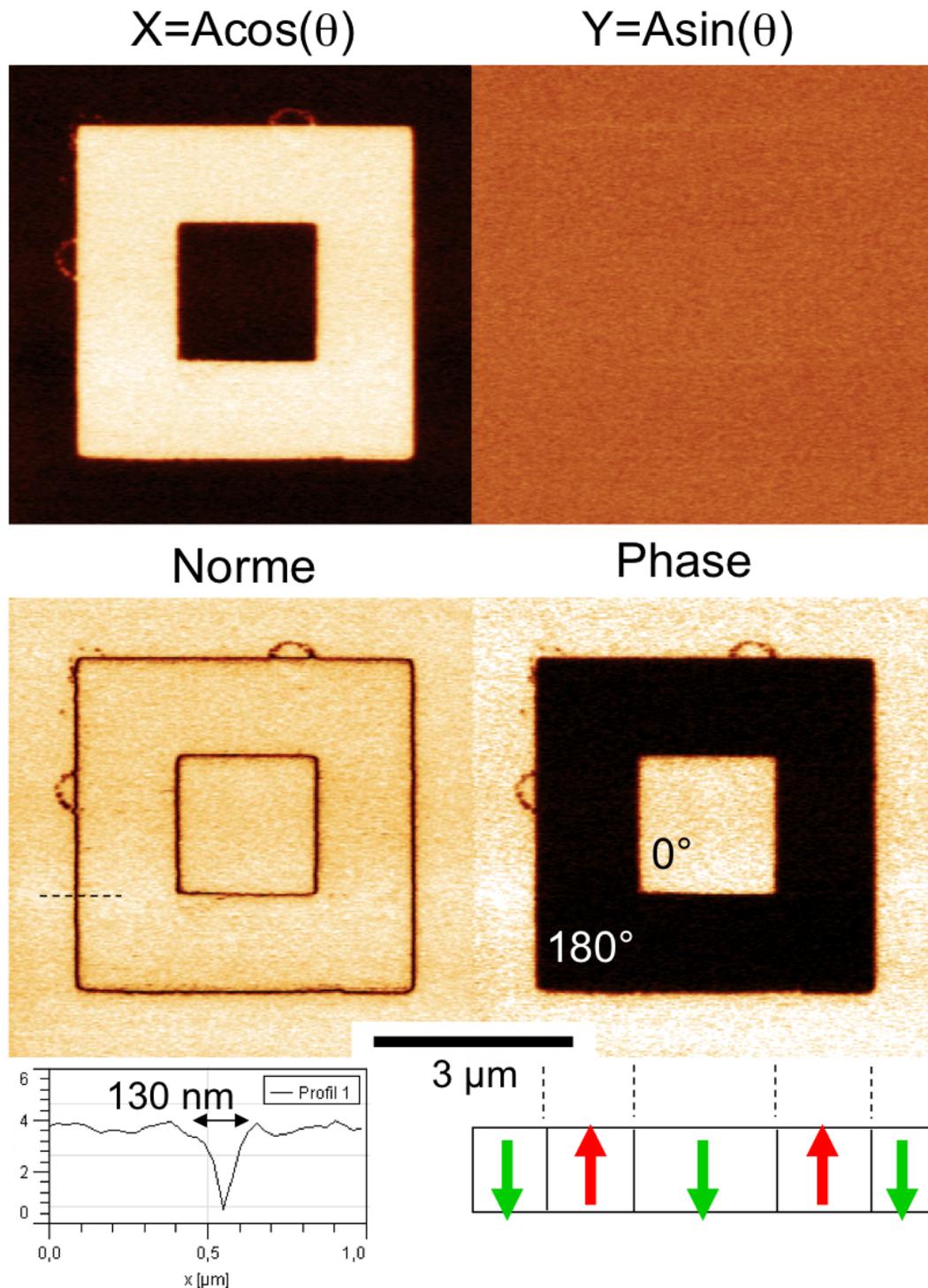


FIGURE 2.19 – Différentes réponses PFM, obtenues après correction - signal mixte en phase $X = A_p \cdot \cos(\theta)$, signal mixte en quadrature de phase $Y = A \cdot \sin(\theta)$, signal d'amplitude et signal de phase - d'une même configuration de domaines formés dans l'échantillon LTO_Cr-Z. La Norme fait apparaître les frontières de domaines alors que la Phase montre les domaines proprement dits. Le profil donne l'évolution de la Norme de part et d'autre de la paroi (indiqué par les pointillés).

Les images réellement mesurées sont légèrement différentes et laissent apparaître la présence d'une contribution supplémentaire, autre que l'effet piézoélectrique. On évoque cet aspect dans le paragraphe suivant, en détaillant notamment la procédure de correction.

2.3 Composante non piézoélectrique du signal PFM

Un des intérêts souvent avancés de la PFM est de pouvoir mesurer les coefficients piézoélectriques d'un matériau donné. Cependant, il y a aujourd'hui toujours débat quant à cette possibilité puisque *l'origine du signal PFM n'est pas attribuée uniquement à l'effet piézoélectrique* [Hong *et al.*, 2001, Hong *et al.*, 1998, Shvebelman *et al.*, 2002]. D'autres contributions entrent en jeu, notamment les vibrations du levier, attiré vers la surface par des forces électrostatiques. Cela implique que l'amplitude mesurée n'est pas directement l'image des vibrations piézoélectriques c'est-à-dire l'image des domaines.

Un certain nombre de résultats expérimentaux sont en contradiction avec un mécanisme purement piézoélectrique pour expliquer l'origine du signal PFM.

1. **Dépendance en fréquence** : La réponse PFM apparaît dépendante de la fréquence de la tension alternative appliquée sur la pointe (et ce même pour une fréquence bien inférieure à la fréquence de résonance du levier) [Harnagea *et al.*, 2003]. Dans l'optique d'un signal purement piézoélectrique, cette dépendance ne devrait pas exister.
2. **Amplitude de vibration** : L'amplitude de vibration n'apparaît pas égale pour les deux directions de la polarisation +/- Z.
3. **Phase** : Le décalage de phases entre les domaines +Z et -Z n'est pas systématiquement égal à 180°.

La Figure 2.20 trace l'évolution de la différence de norme et de phase entre deux domaines d'orientation +Z et -Z en fonction de la fréquence d'excitation électrique (obtenue avec un levier de fréquence de résonance 75 kHz et de constante de raideur 3 N/m). Nous avons obtenu cette courbe à partir d'un cristal de LiNbO₃ périodiquement polarisé (PPLN), si bien que la géométrie des domaines est connue. On observe clairement les trois points précédemment évoqués i.e. une dépendance en fréquence de la réponse PFM et une amplitude et une phase différentes de celles attendues.

Ces observations pointent vers l'existence d'une composante non piézoélectrique qui s'ajoute aux vibrations mécaniques de la surface.

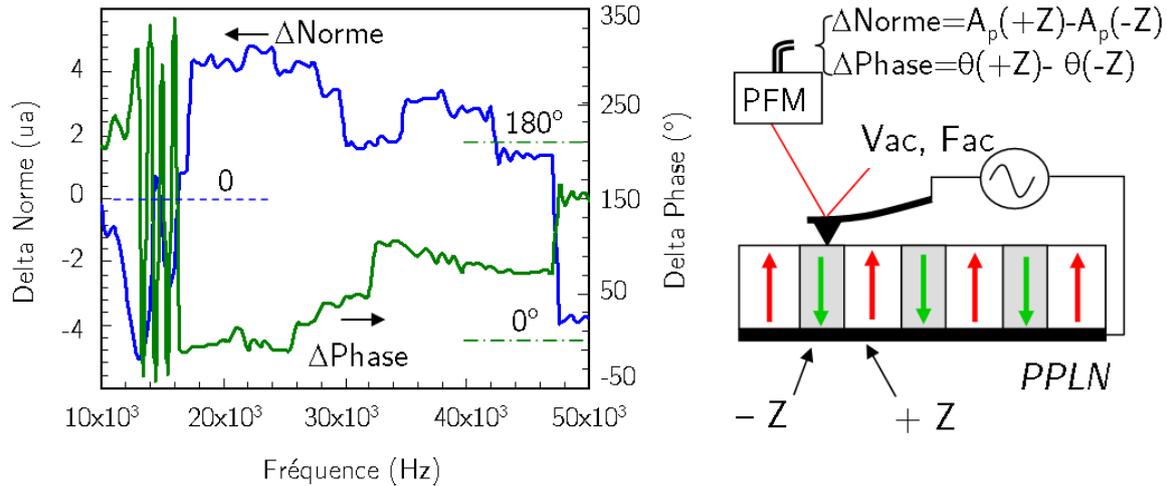


FIGURE 2.20 – Evolution de la différence de Norme et de Phase entre deux domaines de polarisation opposées, $+Z$ et $-Z$, en fonction de la fréquence f_{ac} de la tension alternative appliquée sur la pointe. A droite est schématisée la mesure PFM sur le cristal de PPLN périodiquement polarisé $+Z$ et $-Z$. La pointe utilisée, de constante de raideur 3 N/m, possède une fréquence de résonance de 75 kHz.

2.3.1 Conséquence de la contribution non piézoélectrique

En considérant les réponses en phase, X , et en quadrature de phase, Y , fournies par la détection synchrone, on peut représenter la vibration détectée comme un vecteur de norme R et d'argument θ dans le plan (XY). Avec une vibration purement piézoélectrique, la réponse est un vecteur de norme A_p et d'argument $\theta = 0$ ou π suivant l'orientation verticale de la polarisation, comme le montre la Figure 2.21(a).

Si l'on considère maintenant une seconde contribution oscillant à la fréquence d'excitation avec une amplitude B et une phase θ_B mais indépendante de la direction de polarisation, cela revient à ajouter un second vecteur de norme B et d'argument θ_B comme schématisé Figure 2.21(b). Par conséquent, la réponse totale mesurée diffère de celle attendue avec une différence de phase différente de 180° et une amplitude non constante et différente de l'amplitude de vibration piézoélectrique.

Mathématiquement, les contributions s'additionnent pour les signaux en phase et en quadrature de phase avec,

$$\begin{aligned} X &= A_p \cdot \cos(\theta_p) + B \cdot \cos(\theta_B) = \pm A_p + B \cdot \cos(\theta_B) \\ Y &= A_p \cdot \sin(\theta_p) + B \cdot \sin(\theta_B) = B \cdot \sin(\theta_B) \end{aligned}$$

si bien que la composante non piézoélectrique apparaît comme une composante continue. Expérimentalement, on observe cette composante via la dissymétrie du signal en phase X , comme le montre la Figure 2.22 pour laquelle la réponse en phase mesurée est centrée sur 2 V.

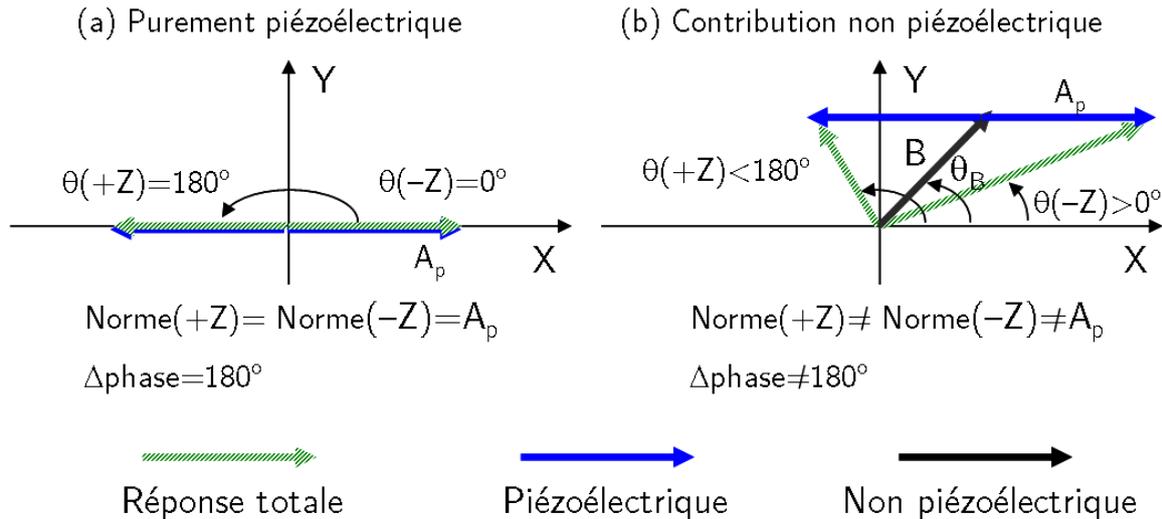


FIGURE 2.21 – Représentation de la réponse PFM dans le plan XY correspondant à la réponse en phase et en quadrature de phase. (a) Cas d’une réponse purement piézoélectrique conduisant à un vecteur de norme A_p constante et d’argument $\theta = 0$ ou π suivant l’orientation verticale de la polarisation. (b) En ajoutant une contribution supplémentaire non piézoélectrique indépendante de la polarisation, le signal total mesuré n’est plus représentatif de la seule vibration piézoélectrique.

Par conséquent, pour visualiser les domaines (sans se préoccuper de l’amplitude piézoélectrique), il est préférable de considérer la réponse mixte en phase (X) et non simplement la phase (θ). On sait alors, puisqu’on a $X(-Z) > X(+Z)$ (dans la configuration où la tension est appliquée sur la pointe), que les zones claires correspondent aux domaines $-Z$ et que les zones foncées correspondent aux domaines $+Z$. Par contre, si l’on est confronté à un signal constant (non nul), il n’est pas possible de déterminer la direction de polarisation, ni même de savoir si on visualise un domaine ferroélectrique ou simplement la réponse non piézoélectrique.

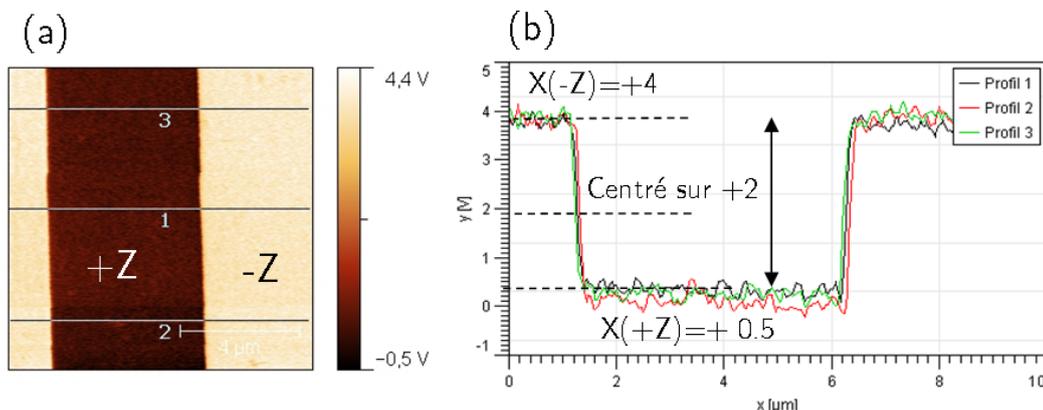


FIGURE 2.22 – Disymétrie du signal PFM mesuré : (a) image PFM en phase X d’un cristal de PPLN montrant la distribution des domaines $+Z$ et $-Z$ ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$). (b) Profil du signal associé.

2.3.2 Interaction électrostatique

La présence d'une contribution supplémentaire à l'effet piézoélectrique s'explique par une interaction électrostatique non négligeable entre la pointe et la surface, de même qu'entre le levier et la surface [Kalinin *et al.*, 2006a]. La force électrostatique est fonction du potentiel appliqué sur la pointe si bien qu'elle entraîne une vibration à la fréquence d'excitation du signal sinusoïdal. On écrit de manière générale l'amplitude de vibration comme,

$$A = A_p + A_{el} + A_{nl} \quad (2.32)$$

avec A_p la contribution piézoélectrique, A_{el} la contribution électrostatique entre la pointe et la surface et A_{nl} la contribution du levier (donc non locale) due à la force capacitive.

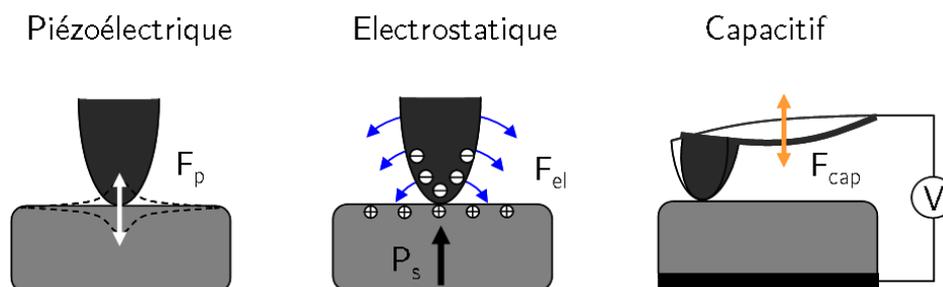


FIGURE 2.23 – Schéma représentant les différentes contributions électromécaniques et électrostatiques au mouvement de la pointe et du levier.

La modélisation de ces différentes interactions n'est pas simple et nécessite souvent de fortement simplifier le système. On a décrit à la section 2.1.4.2 la force capacitive qui s'exerce entre la pointe et la surface lorsque le système est assimilé à un condensateur-plan. Cette description reste valable si on ne s'intéresse qu'au levier. On se propose de l'utiliser pour obtenir un ordre de grandeur de l'amplitude de vibration du levier.

2.3.2.1 Amplitude de vibrations

En modélisant ce dernier comme une poutre de constante de raideur k , la force capacitive induit une vibration à la fréquence ω ,

$$A_{nl} = \frac{1}{k} F_{\omega} = -\frac{1}{k} \frac{\partial C}{\partial h} (V_{dc} - V_{cpd} - V_s) V_{ac} \quad (2.33)$$

avec $V = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t)$ le potentiel appliqué, V_s le potentiel de surface, V_{cpd} le potentiel de contact et C la capacité entre le levier et la surface. Dans l'approximation d'un condensateur-plan, l'ordre de grandeur de la variation de capacité est de,

$$\alpha = -\frac{\partial C}{\partial h} = \frac{S}{\varepsilon_i \left(\frac{t}{\varepsilon_f} + \frac{h}{\varepsilon_i} \right)^2} = 1,15 \times 10^{-10} F$$

avec $S = W.L = 30 \mu\text{m} \times 125 \mu\text{m}$ la surface du levier des pointes que nous utilisons, $\varepsilon_i = 1\varepsilon_0$ la constante diélectrique de l'air et $\varepsilon_f = 47\varepsilon_0$ celle du ferroélectrique (LiTaO_3), $h = 17 \mu\text{m}$ l'épaisseur d'air prise égale à la hauteur du cône de la pointe et $t = 0,5$

μm l'épaisseur moyenne de nos échantillons. A noter qu'en utilisant une expression plus complexe, on obtient une valeur assez proche de $0,6 \times 10^{-10} F$ [Prume *et al.*, 2002].

Pour déduire l'amplitude de vibration, il nous faut l'ordre de grandeur des différents potentiels. Avec $V_s = tP_s/\epsilon_f$, il vient $V_s = 565 \text{ V}$ pour $P_s = 0,5 \text{ C/m}^2$, $t = 500 \text{ nm}$ et $\epsilon_f = 47\epsilon_0$. Cependant, cette expression ne prend pas en compte la compensation des charges de polarisation. En condition ambiante, Kalinin *et al.* mesurent un potentiel de surface pour le BaTiO_3 de l'ordre de 10 à 100 mV (ce qui correspondrait à une polarisation apparente de 10^{-5} - 10^{-6} C/m^2) [Kalinin *et al.*, 2002]. Le potentiel de contact entre le levier en platine et l'électrode inférieure de chrome de nos échantillons est de 1 V. Enfin, l'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée est également de l'ordre du V.

Finalement, on en déduit une amplitude de vibration de l'ordre de $A_{nl} = 30 \text{ pm}$ pour $k=3 \text{ N/m}$ et $A_{nl} = 2,5 \text{ pm}$ pour $k=40 \text{ N/m}$. En considérant l'équation simplifiée $A_p = d_{33}^{eff} V$, on obtient une vibration piézoélectrique pour le LiTaO_3 de $A_p = 6,5 \text{ pm}$, soit du même ordre de grandeur que les vibrations induites la contribution capacitive. La contribution électrostatique n'est donc pas a priori négligeable et par conséquent à prendre en considération.

Le point important, qu'on aurait pu remarquer dès l'équation 2.33, est que l'amplitude de vibration du levier dépend directement de sa constante de raideur. C'est pourquoi il est souvent conseillé d'utiliser des pointes de constantes de raideur élevées pour optimiser la réponse PFM [Hong *et al.*, 2001].

2.3.2.2 Dépendance en fréquence

La dépendance en fréquence de la réponse PFM peut également s'expliquer au travers des mouvements du levier, qui comme tout système mécanique oscillant, possède des modes de résonance et donc une amplitude de vibration dépendante de la fréquence [Harnagea *et al.*, 2003]. Nous n'avons pas étudié en détail cet aspect puisque nous nous sommes davantage focalisés sur la physique des domaines ferroélectriques. Cependant, nous pouvons mettre en valeurs quelques points intéressants.

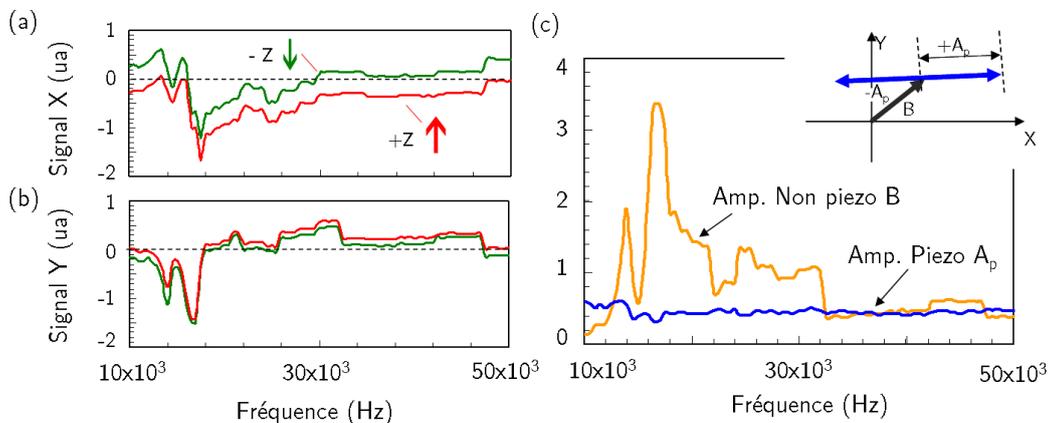


FIGURE 2.24 – Dépendance en fréquence des signaux (a) en phase X et (b) en opposition de phase Y de la réponse PFM pour les deux orientations de polarisation d'un cristal de PPLN. (c) De ces courbes, on extrait la composantes piézoélectrique (A_p) et non piézoélectrique (B) dont on observe la dépendance en fréquence.

Une première observation, également faite par Jungk *et al.* [Jungk *et al.*, 2006], est la décorrélation du signal qui montre que la dépendance en fréquence est uniquement portée par la réponse non piézoélectrique. Les Figures 2.24(a) et (b) montrent l'évolution des signaux mixtes en phase X et en quadrature de phase Y de notre échantillon PPLN en fonction de la fréquence de la tension sinusoïdale appliquée. La mesure est faite pour les deux orientations de la polarisation de sorte qu'on puisse décorrélater les composantes piézoélectrique et non piézoélectrique (voir sous-section 2.3.3). On constate alors sur la Figure 2.24(c) que seule cette dernière varie avec la fréquence.

En conclusion, si nous cherchons à mesurer l'amplitude de la réponse piézoélectrique, la fréquence choisie n'a pas de réelle influence du moment qu'on est capable d'isoler le signal piézoélectrique. Le choix d'une fréquence par rapport à une autre sera alors dicté par une minimisation de la réponse non piézoélectrique. Ce qui nous amène à un deuxième point intéressant, à savoir l'influence du matériau sur la dépendance non piézoélectrique.

Jungk *et al.* montrent que la dépendance en fréquence du signal non piézoélectrique possède un spectre quasiment identique sur PPLN et sur un cristal de quartz, comme on l'observe sur la Figure 2.25 [Jungk *et al.*, 2006]. Cela implique que la dépendance fréquentielle du signal PFM est principalement causée par la réponse mécanique du levier et éventuellement de tout l'AFM. Par conséquent, on doit pouvoir extraire la composante non piézoélectrique observée pour un échantillon donné à partir d'une calibration faite sur un échantillon de référence tel qu'un cristal de PPLN ou de quartz [Jungk *et al.*, 2007].

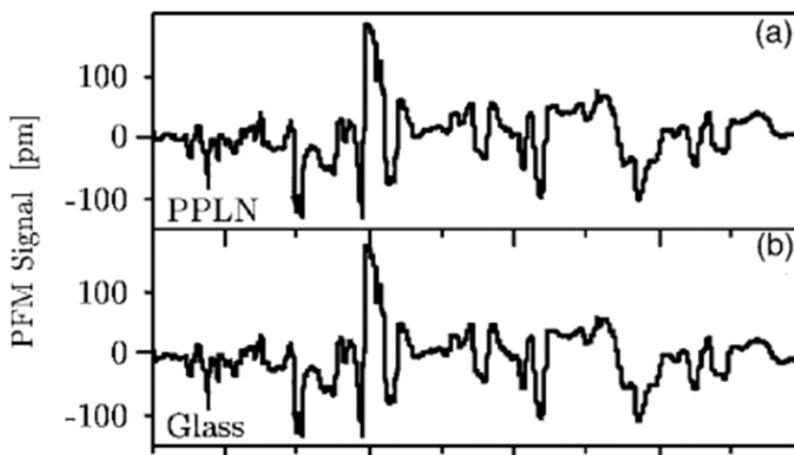


FIGURE 2.25 – Dépendance en fréquence du signal non piézoélectrique mesuré sur PPLN et sur quartz, montrant un même spectre, ce que Jungk *et al.* relie à la contribution mécanique du levier au signal PFM, indépendante du matériau testé. Tiré de [Jungk *et al.*, 2006].

2.3.3 Correction du signal

Connaissant les deux niveaux de réponses associées aux états de polarisation $+Z$ et $-Z$, on peut corriger le signal mesuré puisque la composante non piézoélectrique s'extrait alors comme,

$$X_B = \frac{X(+Z)+X(-Z)}{2} \tag{2.34}$$

$$Y_B = \frac{Y(+Z)+Y(-Z)}{2}$$

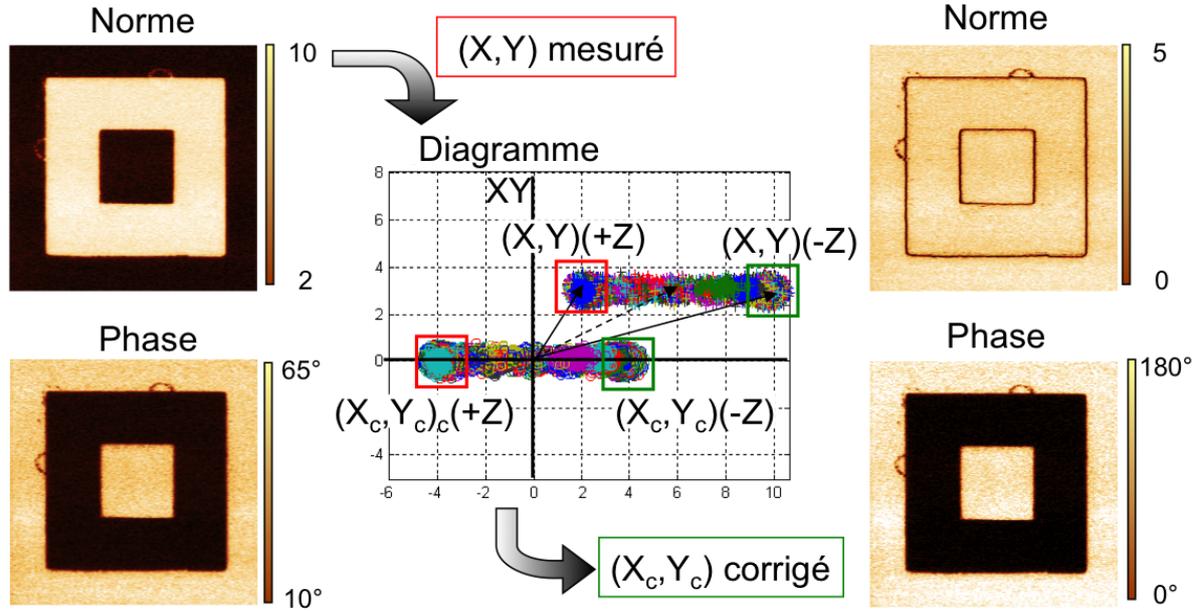


FIGURE 2.26 – Diagramme XY illustrant la correction de la mesure PFM. Les couples de réponses mesurés (X, Y) sont centrés sur 0 après soustraction de la composante non piézoélectrique.

avec $X(\pm Z)$ et $Y(\pm Z)$ les réponses en phase et en quadrature de phase fournies par la détection synchrone pour les deux états de polarisation et X_B et Y_B les réponses en phase et en quadrature associées à la vibration non piézoélectrique transmise par la pointe. Il suffit ensuite de soustraire X_B et Y_B à la réponse mesurée pour en déduire les réponses piézoélectriques et la norme et la phase associée. La procédure est présentée sur la Figure 2.26 prenant l'image en norme et en phase d'une distribution de domaines formée dans un film de LiTaO_3 .

Initialement, la norme n'est pas constante et le décalage de phase diffère de 180° , ce qui est équivalent à un couple de réponses (X, Y) non centré sur 0. En considérant les contributions piézoélectrique et non piézoélectrique comme indiquées Figure 2.21, on identifie les réponses de chaque état de polarisation $+Z$ et $-Z$ pour ensuite extraire la réponse non piézoélectrique d'après l'équation 2.34. On obtient alors un nouveau couple de réponses $(X_c, Y_c) = (\pm A_p, 0)$, fonction uniquement de la réponse piézoélectrique.

Cette méthode suppose tout de même que la composante non piézoélectrique soit constante sur toute l'aire scannée. Or celle-ci étant dépendante des modes de vibrations du levier, son amplitude peut varier suite à une modification des conditions de contact.

Norme Le couple corrigé, (X_c, Y_c) , conduit à une norme constante pour chacun des domaines $+Z$ et $-Z$ avec $R = X_c$. On remarque alors que la norme de la réponse piézoélectrique peut s'obtenir directement depuis le signal mesuré puisqu'elle égale à la demi-largeur du signal en X.

Phase La phase après correction n'apparaît pas nécessairement modifiée puisque l'image PFM montre le même contraste. Par contre, le décalage de phase n'est plus de 50° mais de 180° .

En conclusion, connaissant les deux niveaux de réponses piézoélectriques $+Z$ et $-Z$, il est possible de supprimer la composante non piézoélectrique. Toutefois, il n'est pas forcément nécessaire d'effectuer cette procédure, du moment qu'on a remarqué que le signal en phase fournit toutes les informations. En effet, on sait que,

$$R = \frac{X(-Z) - X(+Z)}{2} \quad (2.35)$$

$$X(-Z) > X(+Z)$$

en appliquant la tension sur la pointe. Il faut toutefois prendre garde à ce que le signal en quadrature de phase soit bien constant i.e. qu'il n'y ait pas d'offset de phase.

2.3.3.1 Offset de phase

Un offset de phase correspond à une rotation des vecteurs de la réponse piézoélectrique par rapport au repère XY , ce qui diminue l'écart de réponse en phase entre les deux états de polarisation (voir Figure 2.27). De la même manière que pour la réponse non piézoélectrique, on peut corriger cette offset mathématiquement. Il est toutefois plus simple de le rectifier directement pendant la caractérisation PFM, en réglant la détection synchrone de sorte à avoir un signal en quadrature de phase constant.

La correction du signal lorsqu'on n'a que deux niveaux de réponses piézoélectriques est relativement simple. La procédure devient beaucoup plus délicate lorsqu'on est face à un échantillon avec plusieurs axes de polarisation.

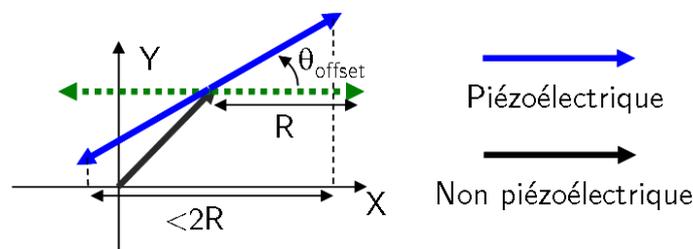


FIGURE 2.27 – Schéma de l'impact d'un offset de phase sur la mesure PFM. L'offset diminue l'amplitude de la réponse en phase X , ce qui se traduit par une variation non nulle de la réponse en quadrature de phase. Cet offset peut être directement corrigé pendant l'expérience via un réglage de la détection synchrone.

2.3.3.2 Cas d'un film avec plusieurs axes de polarisation

Dans le cas d'un échantillon avec plusieurs directions possibles pour la polarisation (notamment les matériaux polycristallins comme celui présenté Figure 2.28), la distinction est plus difficile car différents niveaux de réponses sont mesurés, correspondant aux différentes amplitudes de la composante verticale de la polarisation. En effet, on peut en première approximation associer l'amplitude de vibration piézoélectrique (verticale) à la projection de la polarisation selon l'axe z . De manière imagée, on peut comprendre que la déformation verticale de la surface correspond à la projection sur l'axe z du déplacement des atomes selon l'axe de polarisation.

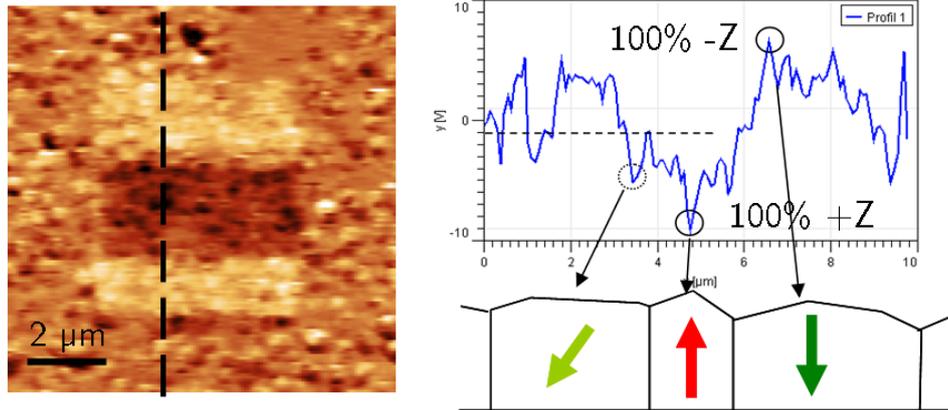


FIGURE 2.28 – Image et profil PFM d’un film de PZT(52/48) de 170 nm (procédé sol-gel, G. Le Rhun).

Une méthode simple pouvant résoudre le problème consiste à polariser l’échantillon dans un sens puis dans un autre, de la même façon que présentée Figure 2.19. Si l’échantillon possède des régions où la polarisation est perpendiculaire à la surface, ces régions doivent conduire à une réponse maximale du signal PFM, comme schématisé Figure 2.28. Des deux niveaux extrêmes associés aux deux directions de la polarisation, on peut alors déduire la composante continue, située à mi-chemin.

Toutefois cela suppose qu’on puisse s’assurer que ces deux extrêmes correspondent bien à des domaines orientés perpendiculairement à la surface. De plus, la relation entre la direction de polarisation et la contribution associée à la déformation verticale est en réalité plus complexe, faisant intervenir les coefficients piézoélectriques croisés (i.e. d_{31} et d_{15}) [Harnagea, 2001, Rodriguez *et al.*, 2004].

Nous n’entrons pas davantage dans les détails. L’intérêt de ce paragraphe était de souligner les difficultés induites par cette composante non piézoélectrique et par conséquent les précautions à prendre quant à l’attribution d’une direction de polarisation.

2.4 Cycles Hystérésis *piezoresponse*

En combinant la tension de lecture appliquée sur la pointe à une tension continue, il est possible de mesurer l’état ferroélectrique en fonction de cette dernière et de remonter ainsi au cycle d’hystérésis du matériau. Tout se passe sous la pointe, c’est pourquoi on parle de mesures de cycles d’hystérésis locaux, également appelé cycles d’hystérésis *piezoresponse*. Cette mesure peut se faire suivant deux méthodes dites *In-Field* et *Remanent*, fonction du profil de tension appliquée. Ces deux méthodes ont été développées pour notre AFM à l’aide du logiciel LabView.

2.4.1 Cycles Hystérésis *In-Field*

Un cycle hystérésis *in-field* est obtenu en appliquant une tension triangulaire sur la pointe. Du point de vue de l’instrumentation, cette tension est découpée en une série de paliers d’une durée prédéfinie et à la fin desquels une tension sinusoïdale est ajoutée pour acquérir

le signal PFM. Typiquement, nous avons utilisé des paliers de 400 ms dont 200 ms avec la tension de lecture PFM. En conséquence, la tension est constamment maintenue pendant la mesure de l'état ferroélectrique et c'est pourquoi cette méthode se rapproche davantage des mesures macroscopiques généralement employées (Sawyer-Tower ou Courant-Tension) où l'on applique également une tension triangulaire. La Figure 2.29 schématise le profil de tension appliqué pour les mesures in-field. La mesure PFM est faite en appliquant une tension alternative de 1 à 2 V d'amplitude à une fréquence autour de 20 kHz alors que la détection synchrone est généralement réglée sur 10 ms de constante de temps.

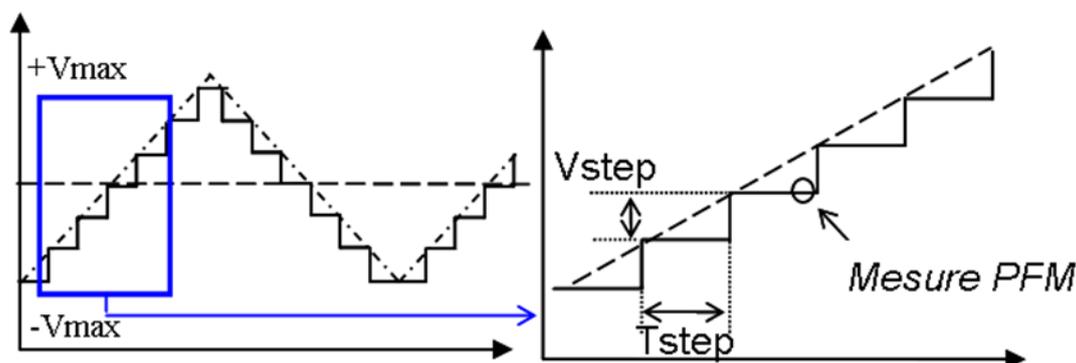


FIGURE 2.29 – Profil de tension appliqué sur l'échantillon pour l'acquisition de cycles hystérésis *in-field*.

2.4.1.1 Normalisation des cycles

Une des conséquences du maintien de la tension pendant la mesure PFM est la présence d'une composante linéaire. Nous avons vu en effet que le levier était soumis à une force d'attraction entraînant sa vibration en phase avec la tension sinusoïdale. Cette vibration est également proportionnelle à la tension continue impliquant une composante linéaire. Expérimentalement, on observe effectivement que la mesure du cycle présente une dépendance linéaire en fonction de la tension appliquée de la forme,

$$Hyst_{PFM}(V_{dc}) = \pm PR + a \times V_{dc} \quad (2.36)$$

avec $\pm PR$ la réponse piézoélectrique propre à l'orientation du domaine, a la pente de la composante linéaire et V_{dc} la tension continue qu'on fait varier de palier en palier. Pour pouvoir comparer les cycles entre eux, on supprime donc cette composante en mesurant la pente a . On normalise également l'amplitude du signal PFM de sorte que chacune des branches rémanentes $+Z$ et $-Z$ (voir Figure 2.30(b)) soit égal à $+1$ ou -1 respectivement. La Figure 2.30(b) présente des cycles in-field après normalisation.

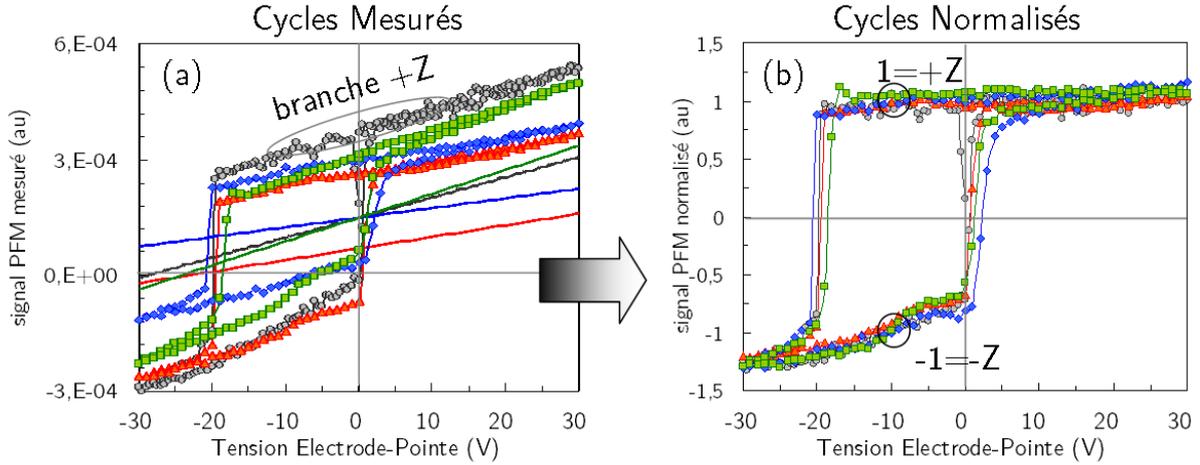


FIGURE 2.30 – Cycles hystérésis *in-field* (a) tels que mesurés et (b) après étape de normalisation, obtenus sur l'échantillon LTMOI R1.

2.4.1.2 Utilisation de pointes de 40 N/m

L'utilisation de pointes de constante de raideur 40 N/m s'est avérée indispensable pour mesurer un cycle d'hystérésis *piezoresponse*. Nos premières mesures, effectuées avec des pointes de constante de raideur 3 N/m, conduisaient systématiquement à l'observation d'une réponse totalement linéaire. La Figure 2.31(a) compare ainsi deux cycles d'hystérésis *in-field* effectués sur l'échantillon de LTMOI PR2 avec une pointe de 3 N/m et une pointe de 40 N/m. On observe clairement la composante linéaire importante pour la pointe à 3 N/m, empêchant visiblement d'extraire la réponse piézoélectrique. Lorsqu'on compare l'inclinaison des courbes i.e. la pente (normalisée par rapport à la tension de lecture V_{ac}), on observe un ratio d'environ 10 avec,

$$\begin{cases} \frac{a}{V_{ac}} (3 \text{ N/m}) = 1,7 \times 10^{-5} \\ \frac{a}{V_{ac}} (40 \text{ N/m}) = 1,6 \times 10^{-6} \end{cases}$$

La Figure (b) compare ces mêmes inclinaisons pour l'échantillon R1 montrant une moyenne de $2,4 \times 10^{-2}$ pour les mesures avec une pointe de 40 N/m contre $29,2 \times 10^{-2}$ pour les mesures avec une pointe de 3 N/m, soit un ratio de 12 (à noter que ces mesures ont été faites avec des paramètres légèrement différents de ceux utilisés pour l'échantillon PR2 expliquant les différences de valeurs. On a de plus normalisé par rapport à la réponse piézoélectrique (a/PR)).

Ainsi le passage à des pointes de constante de raideur 40 N/m diminue d'un facteur 10 environ la composante linéaire, ce qui est en accord avec la contribution électrostatique de levier. Cela implique que l'approximation condensateur-plan pour modéliser la vibration électrostatique du levier est relativement correct puisqu'elle conduisait à une amplitude,

$$A_{nl} \propto -\frac{1}{k} \frac{\partial C}{\partial h} V_{dc} V_{ac} = a \times V_{dc} \quad (2.37)$$

En passant d'une constante de raideur de 3 à 40 N/m, on diminue d'un facteur 13 la composante électrostatique, ce qu'on observe effectivement.

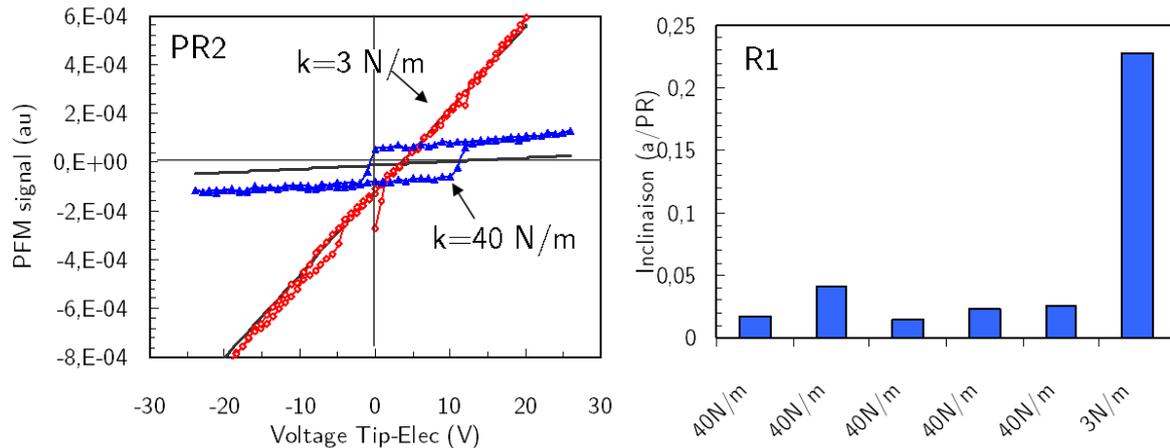


FIGURE 2.31 – Impact de la constante de raideur sur la mesure des cycles d’hystérésis in-field. (a) Cycles mesurés sur l’échantillon LTMOI PR2 avec deux pointes de constantes de raideur différentes, $k=3 \text{ N/m}$ et $k=40 \text{ N/m}$. (b) Comparaison de l’inclinaison de cycles in-field mesurés sur l’échantillon LTMOI R1 (normalisée par rapport à la réponse piézoélectrique PR).

En conclusion, il apparaît à nouveau que le signal PFM n’est pas uniquement composé de la réponse piézoélectrique liée aux vibrations de la surface mais que d’autres contributions entrent en jeu. Contributions qu’il est nécessaire d’intégrer pour interpréter correctement les mesures.

2.4.2 Cycles Hystérésis *Remanents*

Les cycles *remanents* fournissent une mesure de l’état rémanent de la polarisation c’est-à-dire relaxée du champ électrique appliqué. Pour ce faire, des trains d’impulsions d’amplitude croissante sont appliqués sur l’échantillon et la mesure PFM est faite *après* la fin de chaque impulsion de tension, en laissant par défaut un temps de pause de 100 ms. Le profil de tension appliqué est rappelé Figure 2.32. La mesure PFM est faite dans les mêmes conditions que pour les cycles in-field.

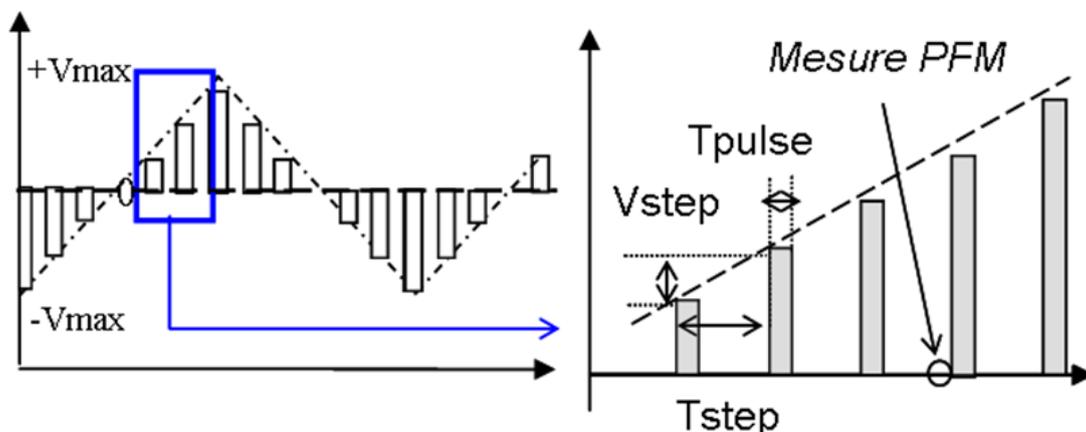


FIGURE 2.32 – Profil de tension appliqué sur l’échantillon pour les mesures de cycles hystérésis *remanents*.

Les cycles peuvent être également normalisés de façon à ce que la branche $+Z$ donne un niveau de réponse égal à 1 et que la branche $-Z$ soit égal à -1. Lorsque plusieurs

cycles sont mesurés, on utilise la valeur maximale de la série comme référence, de sorte à garder les amplitudes relatives de chacun des cycles. Par contre, la tension aux bornes du ferroélectrique étant constante pendant la mesure PFM, aucune composante linéaire n'est observée et donc l'allure des cycles n'est pas modifiée.

2.5 Conclusion

Développée il y a près de 15 ans, la PFM a permis de grandes avancées dans la compréhension des mécanismes de formation des domaines ferroélectriques. Kalinin a publié récemment un article de revue extrêmement détaillé à ce sujet [Kalinin *et al.*, 2010]. La PFM possède de nombreux avantages qui ont fait d'elle la technique la plus employée pour étudier les domaines. Elle offre d'une part une méthode de visualisation très résolue, permettant d'observer des domaines de quelques dizaines de nanomètres. Cette observation se fait en parallèle de la mesure de topographie de l'échantillon, ce qui permet de corréler la géométrie des domaines avec la structure de la surface. Une troisième caractéristique essentielle de la PFM est qu'elle permet à la fois d'observer et de créer les domaines par la pointe, sans qu'il soit nécessaire de modifier l'instrumentation. Cela permet notamment d'obtenir le cycle d'hystérésis local du matériau. Enfin, mise à part la complexité inhérente à l'utilisation d'un AFM, la PFM est relativement simple à mettre en place. Il suffit pour ainsi dire d'appliquer une tension sinusoïdale sur la pointe et de récolter le signal PFM au travers d'une détection synchrone connectée à la photodiode. Cependant, la réponse mesurée n'est généralement pas celle attendue lorsqu'on ne considère que la vibration piézoélectrique de la surface.

Nous avons vu que l'amplitude de vibration (i.e. la norme du signal PFM) n'était pas constante pour les deux directions de la polarisation $\pm Z$ et que le décalage de phase entre deux domaines n'était pas de 180° comme supposé. Nous avons également montré que la réponse PFM était dépendante de la fréquence de la tension sinusoïdale. Ces différentes observations s'expliquent par l'existence d'une contribution non piézoélectrique, essentiellement portée par les vibrations du levier en réponse à la force électrostatique, s'ajoutant au signal théorique purement piézoélectrique. Nous avons vu que l'emploi d'un levier de constante de raideur élevée permet de réduire l'impact de la composante non piézoélectrique, démarche indispensable sans quoi nous n'aurions pas pu observer de cycles d'hystérésis dans les films de LiTaO_3 . Intégrer cette composante dans l'interprétation des images est également essentielle pour attribuer correctement la direction de polarisation d'un domaine. Nous avons ainsi montré qu'il était préférable de considérer le signal mixte X dit en phase plutôt que les signaux d'amplitude et de phase car la contribution non piézoélectrique apparaît alors comme une simple composante continue. Cependant, celle-ci reste problématique lorsque l'image PFM ne présente pas de différence de contraste. Il est alors impossible d'identifier la direction de polarisation puisque le signal de la réponse peut être faussé par la composante non piézoélectrique. Une méthode simple, lorsqu'elle est possible, est de former deux larges domaines de directions opposés dont on pourra associer les réponses PFM.

Ces domaines de références nécessitent d'être d'assez grande dimension pour que la réponse PFM soit à saturation. En effet, un autre aspect à considérer est l'amplitude même de la vibration piézoélectrique qui apparaît dépendante de la taille du domaine sondé. Nous en discutons dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Impact de la géométrie des domaines sur l'amplitude de déformation piézoélectrique

Sommaire

3.1	Amplitude PFM d'un domaine isolé	77
3.1.1	Observations Expérimentales	77
3.1.2	Effet de clamping	78
3.1.3	Modélisation de l'effet de <i>clamping</i>	79
3.2	Application aux domaines en anneau	84
3.2.1	Description du phénomène	84
3.2.2	Application du modèle	87
3.3	Conclusion	89

Un matériau piézoélectrique se déforme lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Dans le cas des ferroélectriques, cette déformation dépend de l'orientation de la polarisation par rapport au champ appliqué. Cette définition considère implicitement que le ferroélectrique est uniformément polarisé. Lorsque celui-ci est composé de domaines dont les dimensions sont similaires aux dimensions de la pointe, la déformation piézoélectrique devient plus complexe et rend compte de l'effet dit de *clamping*. Nous montrons dans ce chapitre que l'amplitude du signal PFM rend compte des dimensions du domaine ferroélectrique sous la pointe. Nous avons pour cela développé un modèle à l'aide du logiciel Comsol MutliphysicsTM, basé sur la méthode des éléments finis, que nous appliquerons ensuite à une géométrie plus complexe de domaines que nous avons observée, des domaines en forme d'anneau.

3.1 Amplitude PFM d'un domaine isolé

3.1.1 Observations Expérimentales

On observe expérimentalement une dépendance de l'amplitude du signal PFM (i.e. signal en phase X) avec le rayon de domaine. La Figure 3.1 (a) montre l'image PFM et les profils associés de plusieurs domaines formés dans un des échantillons amincis de LiTaO_3 . On constate que l'amplitude est d'autant plus importante que le domaine est grand, jusqu'à atteindre une valeur de saturation égale au signal lorsque l'échantillon est uniformément polarisé. De ces observations PFM, on extrait alors l'évolution de l'amplitude PFM (en considérant la médiane du signal sur le domaine) en fonction du rayon de domaine. Une telle courbe est présentée Figure 3.1 (b). On observe que la saturation est atteinte pour un domaine de rayon d'environ 200 nm, ce qui est relativement important comparé au rayon théorique de la pointe de 25 nm.

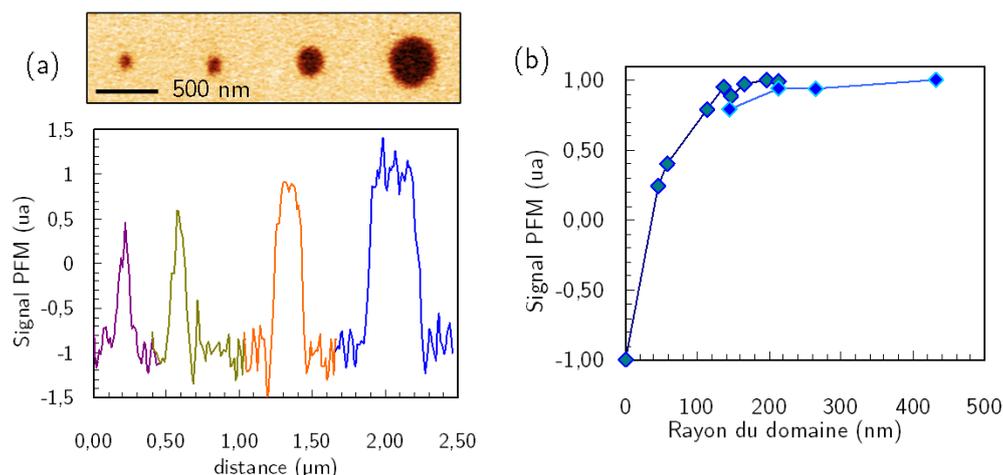


FIGURE 3.1 – (a) Image PFM de domaines ferroélectriques de rayon 25, 38, 93 et 176 nm (de gauche à droite) et profils PFM associés. (b) Evolution de l'amplitude du signal PFM en fonction du rayon de domaine.

Une telle largeur de transition se retrouve dans nos observations des domaines ferroélectriques des échantillons de LiNbO_3 périodiquement polarisé (PPLN). La Figure 3.2 montre

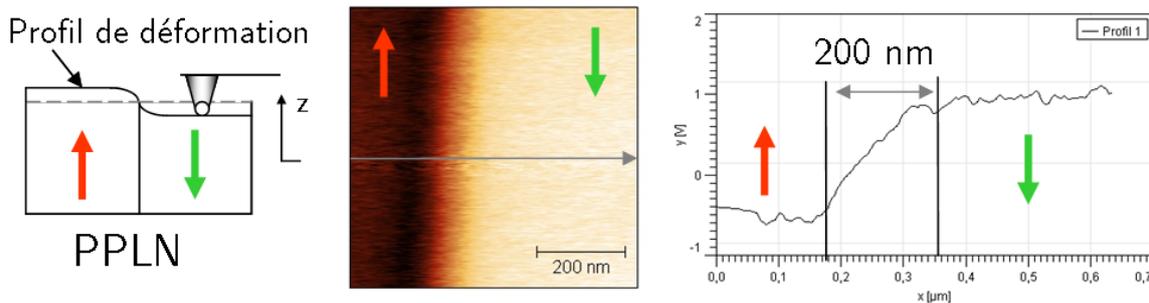


FIGURE 3.2 – Observation par PFM de la paroi séparant deux domaines orientés $+Z$ et $-Z$ dans un cristal de PPLN. La transition présentée sur le profil à droite se fait sur une distance beaucoup plus importante que la taille de la paroi de domaine (de l'ordre de 1 nm).

une image PFM obtenue à cheval sur deux domaines orientés $+Z$ et $-Z$. Le profil présenté à droite montre que la transition d'un domaine à l'autre se fait sur une distance similaire relativement large, d'environ 200 nm. Cette transition ne correspond pas à la véritable paroi de domaines, mais à la déformation progressive de la surface à mesure que la pointe s'en éloigne pendant son scan.

La variation de l'amplitude du signal PFM avec la taille du domaine, de même que la largeur de transition d'un domaine à l'autre, correspondent au même phénomène dit de *clamping*. On le définit dans le paragraphe suivant.

3.1.2 Effet de clamping

Soumis au champ électrique de la pointe, les domaines $+Z$ et $-Z$ se déforment de manière opposée. Or puisqu'ils sont physiquement liés (les différentes régions du matériau ne peuvent évoluer indépendamment l'une de l'autre), la déformation d'un domaine peut influencer celle d'un autre. On dit qu'il y a une "*clamping*" (ou ancrage) lorsque la déformation d'un domaine est diminuée du fait de son environnement.

La Figure 3.3 en schématise le principe en illustrant la déformation piézoélectrique de la surface d'un ferroélectrique. La déformation verticale du domaine situé sous la pointe est diminuée du fait de la déformation opposée du reste de l'échantillon, soumis au champ électrique et polarisé dans l'autre sens. À mesure que le domaine croît, sa contribution à la déformation totale augmente, ce qui augmente la déformation verticale sous la pointe et donc l'amplitude du signal PFM perçue.

Pour un ferroélectrique uniformément polarisé, l'effet de *clamping* se produit tout de même puisque le champ électrique créé par la pointe s'applique uniquement dans la région à proximité de celle-ci. La surface du matériau situé sous la pointe est donc également retenue par le reste de l'échantillon qui lui n'est pas déformé par l'effet piézoélectrique.

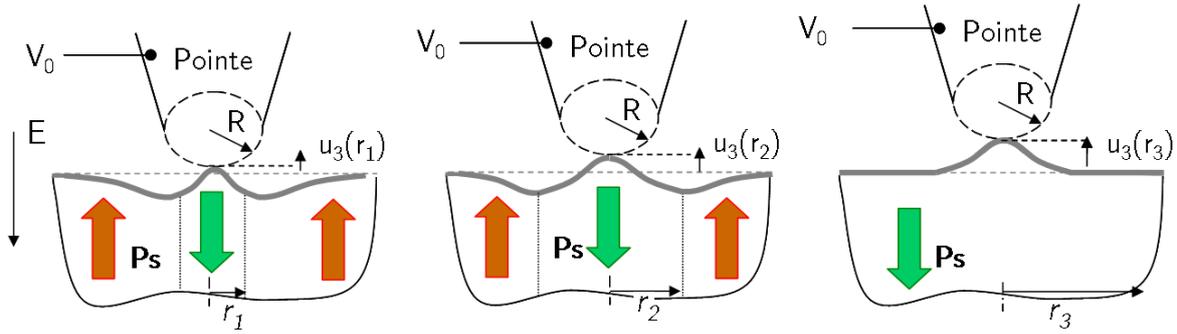


FIGURE 3.3 – Schéma de principe de l'effet de *clamping* appliqué à la déformation piézoélectrique sous point d'un ferroélectrique. La déformation verticale u_3 dépend de la taille du domaine car il est plus ou moins retenu par le reste de l'échantillon soumis au champ électrique de la pointe (dont l'orientation est indiqué par la flèche à gauche).

L'effet de *clamping* a été indirectement évoqué dans la littérature au travers de la résolution de l'équation de la PFM (voir Annexe A.3). Les solutions obtenues sont cependant difficiles à manipuler et s'appliquent à une géométrie de domaine fixée [Sergei V. Kalinin, 2006]. Aussi, nous développons dans le paragraphe suivant une modélisation de l'effet de *clamping* aidé du logiciel Comsol MutliphysicsTM. La bonne corrélation avec les résultats expérimentaux nous permettra ensuite de l'appliquer à une géométrie plus complexe de domaines.

3.1.3 Modélisation de l'effet de *clamping*

Le module piézoélectrique du logiciel Comsol MutliphysicsTM permet de cacluler la déformation mécanique d'un matériau au travers de l'effet piézoélectrique. On considère donc une couche piézoélectrique ($H=200$ nm, $L=500$ nm) découpée en deux régions formant le domaine et le reste du film polarisé dans la direction opposée. L'orientation $\pm Z$ des domaines est définie en modifiant localement le repère spatial de la couche piézoélectrique (pour le domaine $-Z$, la coordonnée z devient $-z$). La Figure 3.4 montre le cas d'un domaine cylindrique. On pourra également considérer le cas d'un domaine non traversant, prenant une forme de semi-ellipsoïde.

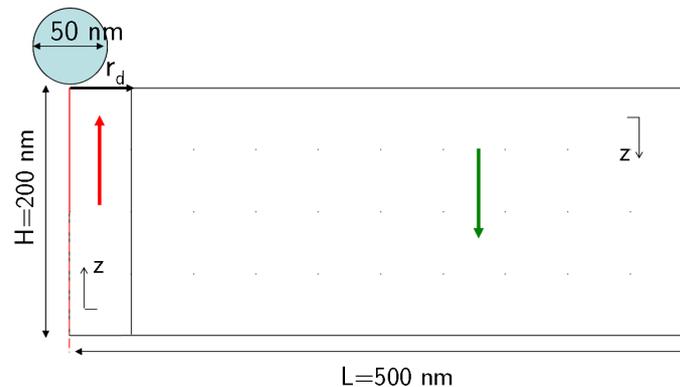


FIGURE 3.4 – Schéma de la structure modélisée où l'impact de la polarisation sur la déformation piézoélectrique est obtenue en modifiant localement le repère spatial (i.e. l'axe z). Le champ électrique de la pointe est modélisé au travers du potentiel défini en surface du matériau.

L'objectif de ce modèle est de mettre en évidence l'effet de *clamping* et de le comparer aux résultats expérimentaux ainsi qu'à l'expression analytique proposée par Morozovksa *et al.* [Morozovska *et al.*, 2007]. On se place dans l'approche découplée, qui consiste d'abord à calculer le champ électrique indépendamment de l'effet piézoélectrique puis à déduire la déformation induite par ce dernier à partir du champ électrique obtenu.

Kalinin *et al.* ont montré que la déformation de la surface était dictée par le potentiel électrique en surface du matériau [Kalinin *et al.*, 2006b]. On introduit donc le champ électrique dans la structure en considérant uniquement le potentiel de surface $V(r, 0)$ avec V que l'on définit dans le paragraphe suivant.

3.1.3.1 Champ électrique créé par la pointe

Le champ électrique de la pointe est similaire à celui d'une charge ponctuelle car la forme de pointe concentre les lignes de champ de la même manière. Aussi, bien qu'on trouve des expressions plus complexes [Pertsev *et al.*, 2008, Molotskii, 2005], ce dernier est souvent calculé en considérant l'expression analytique proposée par Mele [Mele, 2001].

La pointe est assimilée à une charge ponctuelle Q située à une distance $s = R + d$ de la surface de sorte que l'isopotential $V = V_0$, avec V_0 le potentiel réellement appliqué sur la pointe, prenne la forme d'une sphère de rayon R centrée sur la charge ponctuelle (voir Fig. 3.5). L'épaisseur d est généralement associée à la couche d'eau présente en surface du matériau. Par extension, l'approche proposée par Mele considère que la pointe est immergée dans un seul milieu, égal ici au vide. La couche ferroélectrique quant à elle est modélisée comme un diélectrique transversalement isotrope i.e. dont le tenseur de la permittivité diélectrique est diagonal (ce qui est le cas de la plupart des ferroélectriques dont le LiTaO_3). Suivant cette approche, Mele obtient pour expression du potentiel électrique en coordonnées cylindriques,

$$V(r, z) = \frac{Q}{\sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_z + 1}} \frac{1}{\left(r^2 + \left(\frac{z}{\gamma} + s \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (3.1)$$

avec $\gamma = \sqrt{\varepsilon_z / \varepsilon_r}$, ε_z et ε_r les constantes diélectriques selon l'axe vertical et radial respectivement, s la distance entre le centre de la sphère (modélisant la pointe) et la surface du ferroélectrique, ce dernier étant défini au travers de ses constantes diélectriques. La charge Q est donnée par la capacité pointe-échantillon de sorte que $Q = C_{ts} \cdot V_{tip}$.

On utilise cette expression du potentiel qu'on fixe comme condition limite en surface du ferroélectrique. On montre en Annexe que le champ électrique associé évolue de manière similaire à celui créé par une portion de sphère au contact d'une couche diélectrique par l'intermédiaire d'un ménisque d'eau. Cette correspondance nous permet de maintenir une certaine cohérence entre les différents modèles développés durant ces travaux de thèse.

3.1.3.2 Déformation de la surface sous la pointe

On s'intéresse à la déformation de la surface lorsque la pointe est fixe, située au-dessus du domaine antiparallèle et qu'elle est portée à un potentiel constant (on se place donc en statique). On reprend l'expression développée par Mele en définissant comme condition

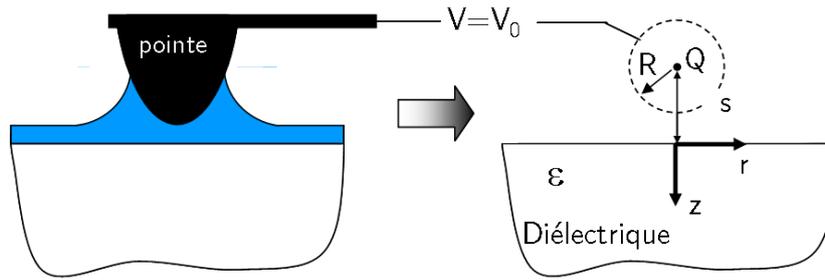


FIGURE 3.5 – Modélisation du champ électrique créé par la pointe, par une charge ponctuelle $Q = C_{ts} \cdot V_{tip}$ située à une distance $R+s$ de la surface du diélectrique, supposé isotrope transversalement (i.e $\varepsilon = (\varepsilon_r, \varepsilon_r, \varepsilon_z)_{x,y,x} = (\varepsilon_r, \varepsilon_z)_{r,z}$).

limite en surface de l'échantillon un potentiel $V(r, 0)$ avec V défini à l'équation 3.1 en prenant $s = R$ le rayon de la pointe fixé à 25 nm (soit la valeur théorique de nos rayons de pointe). Cette méthode nous permet de ne pas inclure physiquement la pointe dans le modèle.

On résout le système en géométrie 2D axisymétrique en imposant comme seule condition mécanique, la surface inférieure immobile. On s'intéresse au déplacement en z de la surface pour différentes valeurs du rayon du domaine.

Domaine cylindrique La Figure 3.6(a) montre le résultat d'une simulation pour un domaine de 50 nm de rayon. On observe bien la déformation du reste de l'échantillon qui s'oppose au déplacement de la surface induite par le domaine sous la pointe. La Figure 3.6(b) trace le profil de la surface pour différentes tailles de domaines. On constate que l'amplitude de déformation sous la pointe augmente à mesure que le rayon de domaine est augmenté. Elle atteint une valeur de saturation lorsque le rayon de domaine atteint environ 250 nm.

Domaine semi-elliptique La Figure 3.7(a) trace le profil de la surface calculé de la même manière que précédemment en prenant pour géométrie de domaine un demi-ellipsoïde de rayon r et de longueur l . Plutôt que de considérer des valeurs arbitraires de l pour un rayon donné, nous prenons les valeurs de l calculées à partir de la relation $r^{3/2}/l = \text{constante}$, obtenue par Molotskii *et al.* et traduisant la géométrie d'équilibre d'un domaine ferroélectrique [Molotskii, 2003]. Nous n'avons pas la valeur de cette constante pour le LiTaO_3 mais nous pouvons supposer qu'elle est du même ordre de grandeur que pour le BaTiO_3 , à savoir $\sim 10^{-5} \text{ m}^{1/2}$.

Sur la Figure 3.7(a) apparaissent également les profils issus des simulations précédentes où la forme du domaine était cylindrique. On observe que l'évolution de l'amplitude de déformation de la surface est similaire, sans qu'il n'y ait de discontinuité apparente.

De ces différents profils, on extrait l'évolution de l'amplitude de déformation sous la pointe, amplitude que l'on compare avec les résultats expérimentaux.

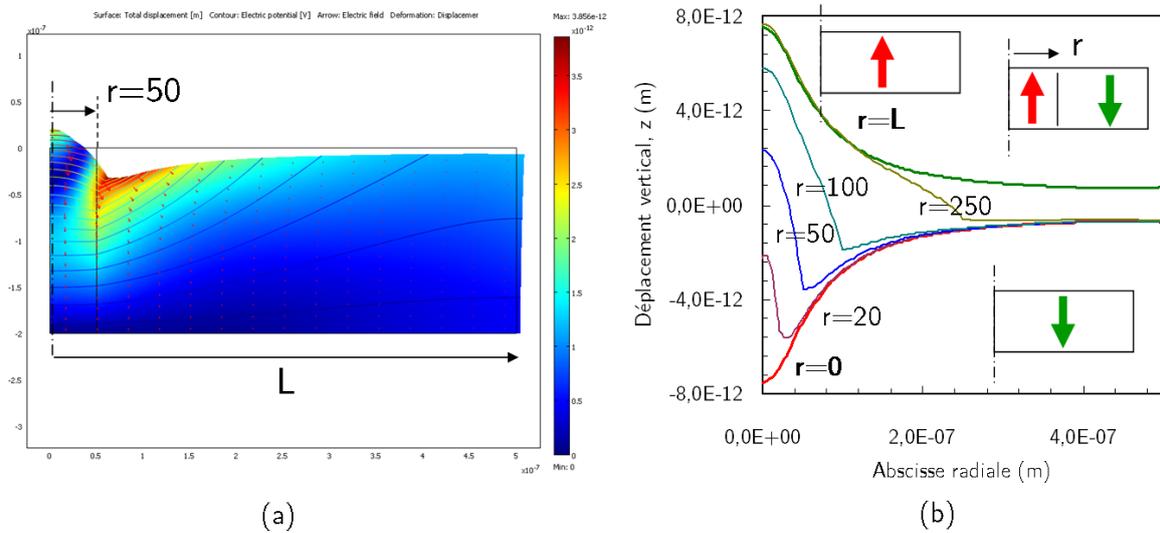


FIGURE 3.6 – Déformation d’une couche ferroélectrique par effet piézoélectrique inverse, modélisée sous Comsol MutliphysicsTM. (a) Déformation pour un domaine cylindrique de 50 nm de rayon. (b) Profil de la surface de la couche pour différentes tailles de domaines. Les amplitudes *min* et *max* sont définies à partir une couche uniformément polarisée dans un sens et dans l’autre, respectivement $r = 0$ et $r = L$. En considérant le déplacement sous la pointe, on déduit l’amplitude du signal PFM qu’on mesurerait expérimentalement.

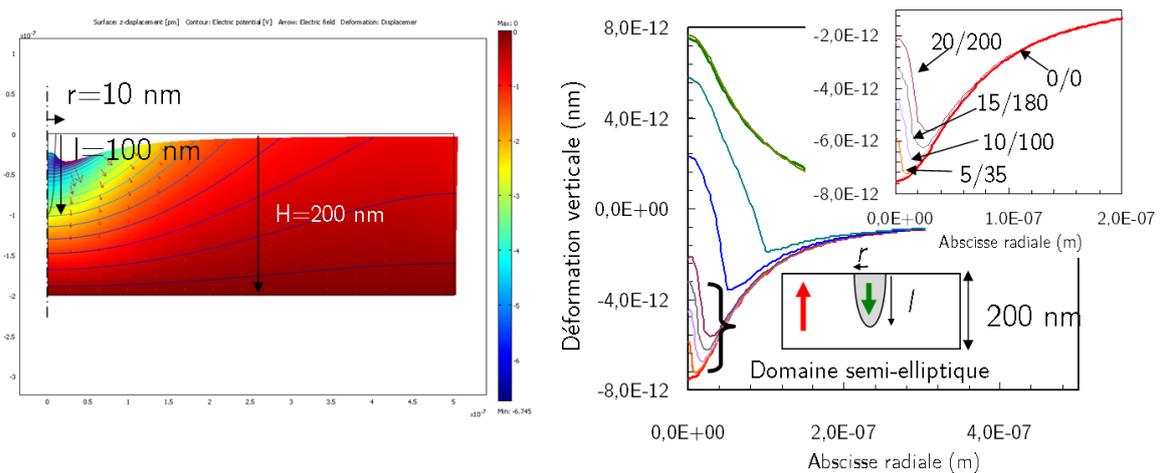


FIGURE 3.7 – Déformation de la surface pour des domaines non traversants, de forme semi-ellipsoïde. (a) Déformation pour un domaine semi-elliptique de rayon 10 nm et de longueur 100 nm. (b) Profil de la surface montrant la déformation pour différents domaines semi-elliptiques. (insert) Zoom sur les courbes, repérées par les dimensions r/l du domaine. Les profils de la déformation de surface pour des domaines cylindriques, présentés précédemment, sont également ajoutés à titre de comparaison.

3.1.3.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux et analytiques

L'évolution de l'amplitude de déformation en fonction de la taille du domaine est présentée Figure 3.8. L'amplitude est normalisée de sorte à être égale à ± 1 suivant que la couche ferroélectrique modélisée soit uniformément polarisée dans un sens ou dans l'autre. Cette amplitude est équivalente au signal PFM que l'on mesure. Ainsi, lorsqu'on compare la courbe simulée (Comsol) avec la courbe expérimentale, on observe une très bonne correspondance, aussi bien qualitativement que quantitativement. En particulier, on constate que le signal atteint son niveau de saturation pour un rayon de domaine autour de 200 nm. Ce qui est intéressant, au delà de la correspondance quantitative, est que ce résultat montre que la largeur de transition peut être effectivement supérieure au rayon de contact de la pointe.

Par une approche analytique (voir Annexe A.3), Morozovska *et al.* établissent l'évolution de l'amplitude de déformation en fonction du rayon de domaine situé sous la pointe [Morozovska *et al.*, 2007]. Elle est exprimée au travers du coefficient piézoélectrique effective d_{33}^{eff} sous la forme,

$$\frac{u_3(r)}{V_Q(r)} = d_{33}^{eff}(r) = - \left(\frac{3}{4}d_{33} + \frac{1+4\nu}{4}d_{31} \right) \frac{\pi d - 8r}{\pi d + 8r} - \frac{d_{15}}{4} \frac{3\pi d - 8r}{3\pi d + 8r} \quad (3.2)$$

avec d une distance similaire à la distance $R+s$, séparant la surface de la charge ponctuelle modélisant la pointe, et r la taille du domaine supposé cylindrique, d'épaisseur égale à celle du film ferroélectrique. En comparant la courbe associée à cette expression analytique (eq. 3.2), on observe une bonne correspondance avec la courbe expérimentale et la courbe simulée via Comsol MutliphysicsTM. Les valeurs utilisées dans l'équation sont $d = 30$ nm, valeur utilisée par Morozovska *et al.* [Morozovska *et al.*, 2007], $\nu = 0,35$, $d_{33} = 9,2$ pm/V, $d_{31} = -3$ pm/V et $d_{13} = 26$ pm/V les coefficients du LiTaO₃. De même, l'expression de d_{33}^{eff} a été normalisée de sorte à être égale à -1 pour $r = 0$ et +1 pour $r = \infty$.

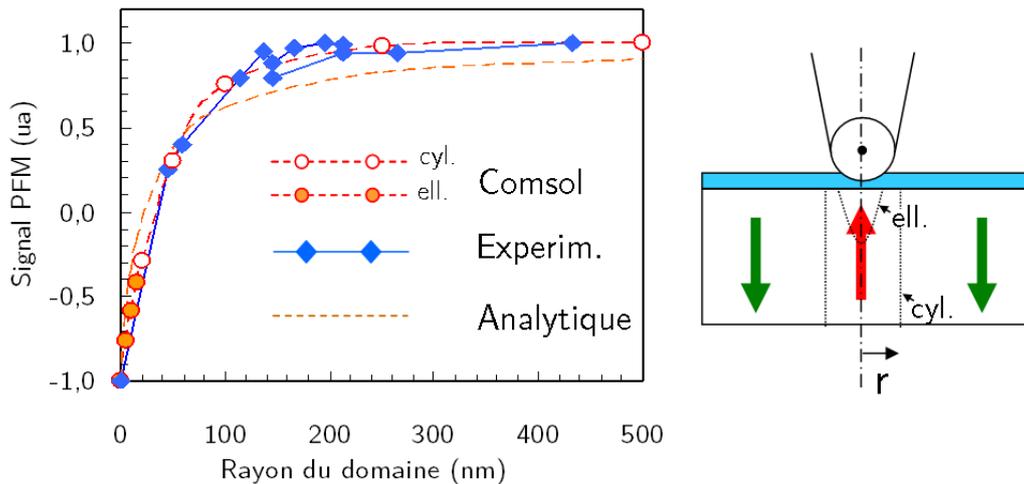


FIGURE 3.8 – Evolution de l'amplitude de déformation de la surface sous pointe en fonction du rayon de domaine simulé par Comsol MutliphysicsTM (en distinguant les domaines cylindriques (cyl.) et semi-elliptiques (ell.)), comparée aux résultats expérimentaux présentés précédemment (voir Fig. 3.1) et comparée à l'expression analytique proposée par Morozovska *et al.* (voir éq.3.2). Chaque courbe est normalisée de sorte à être égale à -1 pour $r = 0$ et +1 pour $r = \infty$. La correspondance des approches de modélisation nous permet d'utiliser le modèle Comsol pour étudier des géométries plus complexes.

En conclusion, cette modélisation, relativement simple à mettre en oeuvre, nous permet de retrouver le résultat analytique proposé par Morozovska *et al.* et d'expliquer les résultats expérimentaux. Le modèle peut être appliqué à la formation d'un domaine, qui avant d'être cylindrique, croit verticalement depuis la surface sous pointe. On observe alors le même phénomène avec un signal PFM qui évolue avec les dimensions du domaine dans la continuité de la courbe présentée Figure 3.8. Cette observation nous permettra d'expliquer les mesures de cycles d'hystérésis du chapitre 8.

Un second point intéressant à noter est que le modèle Comsol nous permet de tester des géométries plus complexes de domaines. On l'utilise dans le paragraphe suivant pour interpréter des mesures PFM faites sur des domaines en forme d'anneau.

3.2 Application aux domaines en anneau

Les domaines en forme d'anneau sont le résultat d'un rebascullement de la polarisation sous la pointe après formation d'un domaine. Leur étude fera l'objet du chapitre 6. On s'intéresse ici à la mesure des paramètres de ces domaines, à savoir leurs diamètres interne et externe, comme schématisés Figure 3.9 et qui s'avère parasité par l'effet de *clamping*.

3.2.1 Description du phénomène

Les domaines en anneau sont formés généralement à la suite d'une impulsion de tension appliquée sur la pointe, et qui dans certaines conditions conduit non pas un domaine rond mais un domaine en forme d'anneau, i.e partiellement effacé en son centre par un domaine de polarisation opposé. On nomme ce dernier le domaine antiparallèle.

3.2.1.1 Evolution du domaine antiparallèle

Lorsqu'on modifie les conditions d'application de l'impulsion de tension, on observe que le domaine antiparallèle est modifié. La Figure 3.10 montre les images PFM de domaines en anneau, obtenus pour différentes durées et amplitudes d'impulsion. Nous avons appliqué une tension positive sur l'électrode inférieure dans le but de former des domaines $+Z$, conduisant à des domaines en anneau du fait du basculement antiparallèle ($-Z$) sous la pointe. Alors que le domaine externe croît, on constate sur l'image PFM de la Figure 3.10(b) que le domaine antiparallèle décroît à mesure qu'on augmente la durée d'application de la tension. L'amplitude par contre semble avoir peu d'effet sur le rebascullement

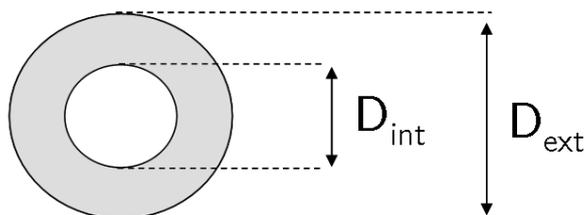


FIGURE 3.9 – Définition des diamètres D_{int} et D_{ext} d'un domaine en anneau.

(du moins sur la plage [20 - 30] V accessible expérimentalement).

Ces observations sont contraires à celles reportées dans la littérature [Kan *et al.*, 2008, Morita et Cho, 2003, Kholkin *et al.*, 2007], en particulier la décroissance du domaine antiparallèle avec la durée d'impulsion. Celle-ci est d'autant plus mystérieuse que les autres caractéristiques observées sont similaires à la littérature, ce qui laisse penser que le même mécanisme est à l'oeuvre.

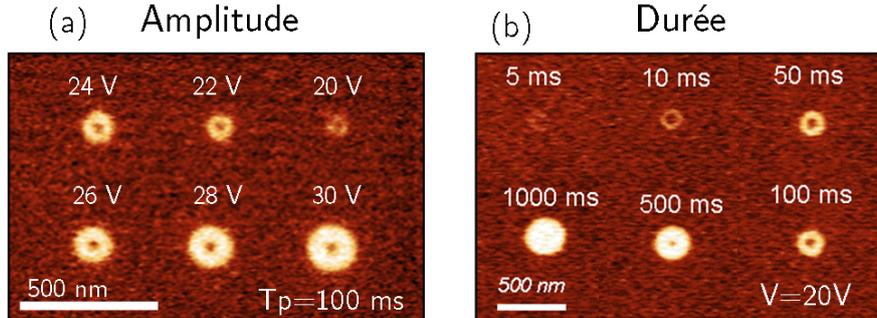


FIGURE 3.10 – Evolution des domaines en anneau en fonction (a) de l'amplitude et (b) de la durée d'impulsion de tension. Les impulsions (positives) sont appliquées sur l'électrode inférieure (chrome) de l'échantillon LTO_Cr-Z conduisant à la formation de domaines +Z avec en leur centre un domaine antiparallèle -Z.

3.2.1.2 Mesure du diamètre interne

La mesure du diamètre interne de l'anneau directement à partir des images PFM (comme indiqué précédemment par le schéma de la Figure 3.9), conduit aux courbes présentées sur la Figure 3.11. On observe que le domaine antiparallèle décroît à mesure qu'on augmente la durée d'impulsion mais qu'il reste relativement constant quand l'amplitude est augmentée. Cependant, il faut s'interroger sur le bien fondé de ces mesures.

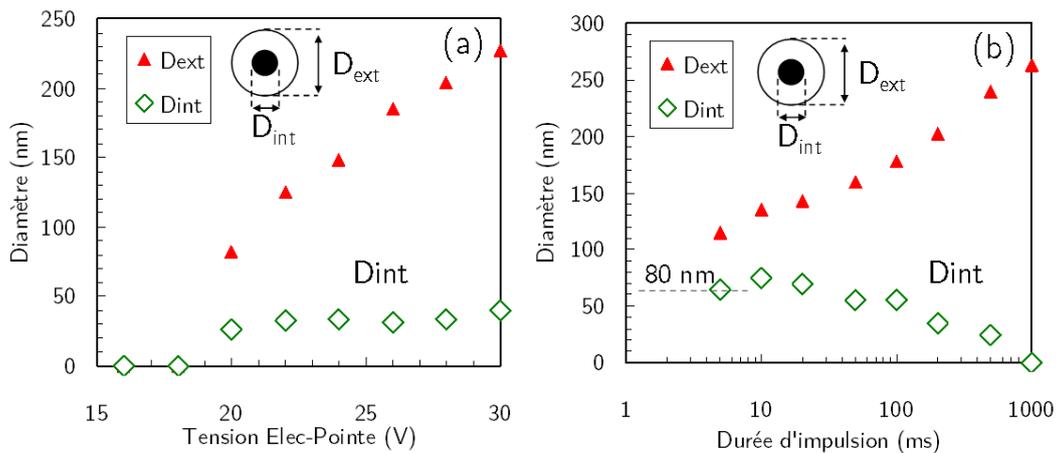


FIGURE 3.11 – Evolution des domaines interne et externe en fonction (a) de l'amplitude et (b) de la durée d'impulsion, tirée de l'image PFM présentée Fig. 3.10.

Si on s'intéresse maintenant aux profils de mesure PFM comme ceux présentés Figure 3.12, on constate que les deux maxima du signal de chaque courbe sont séparés d'une

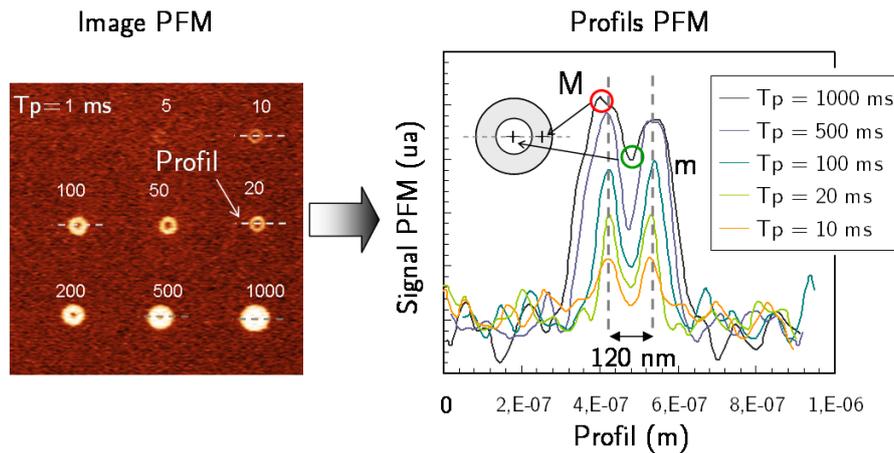


FIGURE 3.12 – Profils de domaines en anneaux extraits de l'image PFM à gauche. Domaines formés dans l'échantillon LTO_Cr-Z suite à l'application d'impulsions positives d'amplitude 20 V et de durée variable.

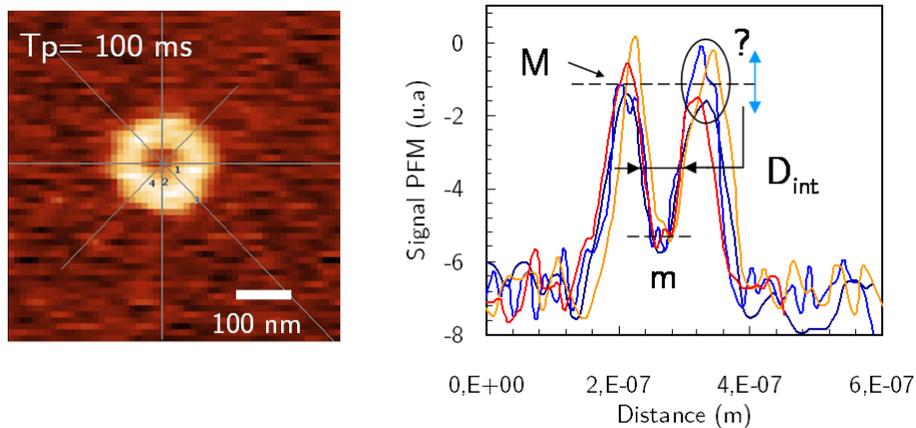


FIGURE 3.13 – Comparaison des profils de mesure PFM pris pour un même domaine suivant différentes coupes, comme indiquées sur l'image PFM à gauche. Les réponses M et m permettent en théorie de remonter à la taille du domaine interne, mais les fluctuations du signal entre les différents profils rend la mesure incertaine.

même distance (environ 120 nm). Or la réponse du domaine antiparallèle est encadrée par ces maxima.

Pour mesurer le diamètre interne à partir des profils, il faut considérer la largeur à mi-hauteur séparant la réponse du domaine externe (M) et la réponse du domaine interne (m). Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 3.13, cette mesure n'est pas triviale car les réponses M et m varient fortement suivant le profil choisi. Ces réponses sont de plus, difficiles à définir, doit-on considérer le maximum ou la valeur moyenne sur une certaine distance entourant ce maximum ? Idéalement il faudrait même considérer toute l'aire du domaine puisque ce dernier possède une forme irrégulière et ne peut donc pas, en toute légitimité, être résumé à son diamètre.

La mesure du diamètre interne est donc plus complexe qu'il n'y paraît. Aussi, plutôt que de se concentrer sur cet aspect quantitatif, on s'intéresse à la forme prise par les profils. On va voir qu'ils peuvent davantage s'expliquer par un effet de *clamping* que par une décroissance du domaine interne.

3.2.2 Application du modèle

3.2.2.1 Schéma de principe

Les profils de mesure peuvent s'expliquer par cet effet de *clamping* en considérant un domaine interne constant : à mesure que le domaine externe croît (sous l'effet de l'augmentation de la durée d'impulsion), le domaine interne (de taille constante) est de plus en plus retenu par ce dernier, ce qui diminue son amplitude de déformation piézoélectrique. La Figure 3.14 schématise ce principe. On trace l'allure de la déformation de la surface soumise au potentiel créé par la pointe pour un domaine en anneau avec un domaine externe d'une certaine taille (1). Quand le domaine externe croît mais que le domaine interne reste constant (2), il engendre une déformation plus importante, qui "tire" sur la déformation du domaine interne.

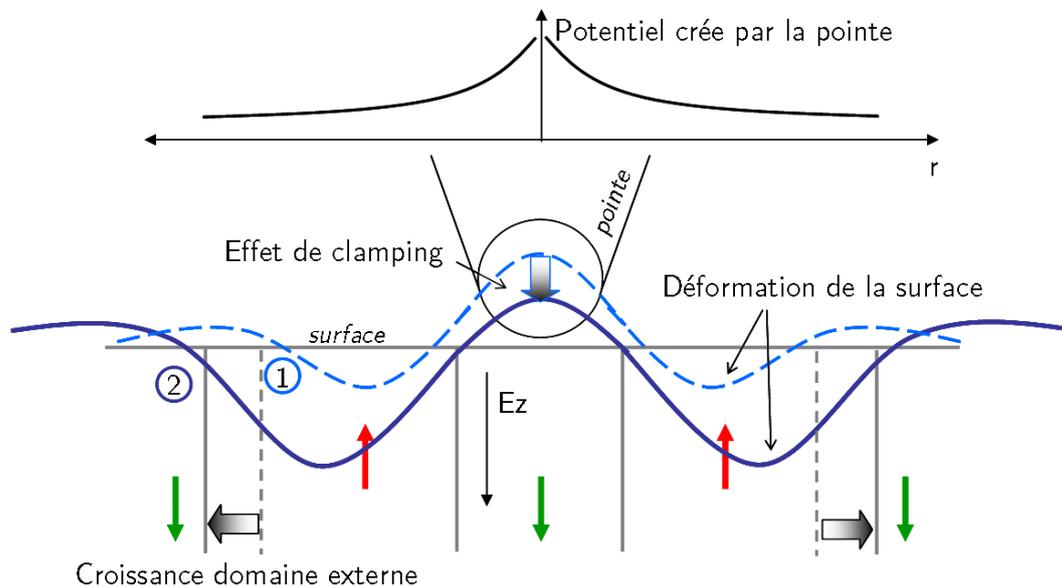


FIGURE 3.14 – Schéma du principe de *clamping* appliqué à la géométrie particulière des domaines en anneau.

3.2.2.2 Calcul des profils PFM

On reprend le modèle présenté dans la section précédente en considérant cette fois-ci un domaine en forme d'anneau. On cherche à retrouver les profils de mesure PFM évoqués précédemment.

Expérimentalement, chaque pixel de l'image correspond à la déformation piézoélectrique induite sous la pointe. Pour calculer les profils de domaines, il faudrait donc calculer la déformation de la couche sous la pointe en "plaçant" cette dernière à différents endroits de la couche et non pas uniquement en $r=0$. Ainsi, le passage de la pointe tel qu'il est effectué serait littéralement reproduit en simulation. Cependant, par soucis d'économie de temps, nous avons préféré adopter une approche légèrement différente. Notre méthode consiste à appliquer un potentiel constant en surface de la couche ferroélectrique. De cette manière, chaque point est soumis au même potentiel et la déformation de la surface en chacun de

ces points est associée à la déformation qui serait observée si la pointe était effectivement positionnée en chacun de ces points.

La déformation des couches ferroélectriques pour deux domaines en anneau de rayon externes 50 nm et 100 nm est présentée Figure 3.15. Pour caractériser plus simplement le domaine interne, on considère ce dernier comme cylindrique, qu'on identifie ainsi uniquement par son rayon (les effets physiques restent les mêmes). On retrouve l'effet de *clamping* avec un déplacement du domaine interne initialement négatif qui devient positif quand on augmente la taille du domaine externe (voir Figure 3.15).

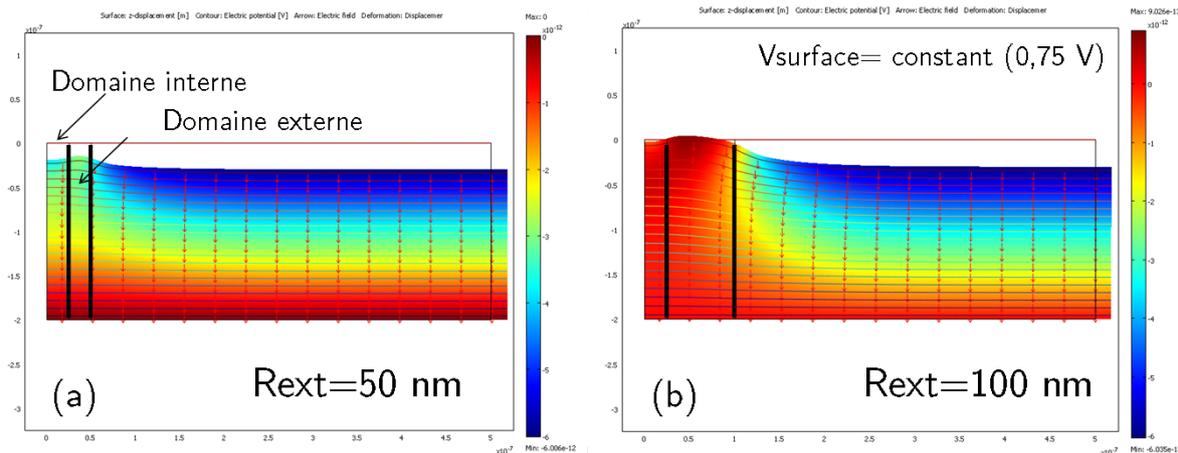


FIGURE 3.15 – Déformation de la couche ferroélectrique pour deux domaines en anneau, de rayon externe (a) 50 nm et (b) 100 nm. Le domaine interne est maintenu constant égal à 25 nm.

Domaine antiparallèle constant Le profil PFM équivalent à celui mesuré correspond alors à la déformation vertical de la surface. La Figure 3.16(a) présente ces profils obtenus pour différentes valeurs du rayon externe, alors que le rayon interne est maintenu constant égal à 25 nm. On observe que les courbes ont une allure similaire avec celles obtenues expérimentalement (voir Fig 3.12). En particulier, on retrouve le fait que les maxima de déformation se superposent (dans la simulation ils semblent s'écarter légèrement à mesure que le domaine externe croît).

Domaine antiparallèle décroissant Que se passe-t-il si on simule le profil PFM pour un domaine interne qui diminue alors que le domaine externe augmente ?

La Figure 3.16(b) présente les profils de déformation calculés pour des dimensions de domaines en anneau ($R_{\text{int}}/R_{\text{ext}}$) issues des mesures expérimentales par PFM (dont les images sont présentées en insert). On constate qu'on obtient des profils également très similaires aux courbes expérimentales. Par contre, on remarque que les maxima se superposent moins parfaitement. Ils ont tendance à se rapprocher du centre du profil à mesure que le domaine interne décroît et que le domaine externe croît.

De ces deux séries de simulations, il semble donc plus probable que le domaine interne de l'anneau soit en réalité constant mais qu'il apparaisse comme en train de décroître via l'effet de *clamping*.

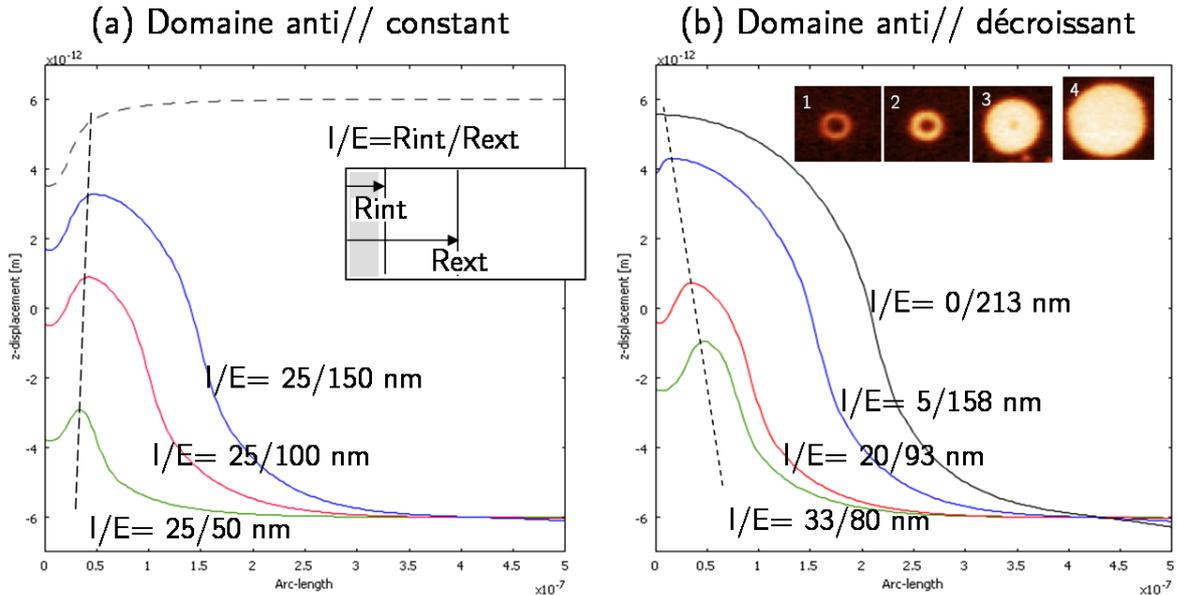


FIGURE 3.16 – Profil de la déformation de surface pour différentes dimensions ($R_{\text{int}}/R_{\text{ext}}$) de domaines en anneau avec (a) R_{int} constant et (b) R_{int} variable issu des mesures PFM. En insert de la figure (b) les images PFM des domaines en anneau dont les dimensions ont été utilisées.

3.3 Conclusion

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que la réponse PFM est dépendante de la taille du domaine observé. Cette dépendance prend l'allure d'une fonction croissante en fonction du rayon de domaine, atteignant une valeur de saturation à partir d'une taille critique de domaine. Expérimentalement, une valeur seuil d'environ 200 nm a été observé dans un échantillon aminci de LiTaO_3 , ce qui est relativement élevée par rapport au rayon de la pointe employé avoisinant les 25 nm.

A l'aide d'un modèle développé via le logiciel Comsol MutliphysicsTM, nous avons pu retrouver l'évolution de l'amplitude du signal PFM en calculant la déformation piézo-électrique d'une couche piézoélectrique composée de "domaines" et soumise au champ électrique d'une pointe de 30 nm de rayon. L'effet dit de *clamping* s'explique par les déformations opposées du domaine situé sous la pointe et du reste de l'échantillon, polarisé dans le sens inverse. Nous confirmons ainsi que l'impact du *clamping* s'étend bien au delà du contact de pointe.

De pouvoir relier l'amplitude du signal PFM à la dimension du domaine peut s'avérer extrêmement utile car cela offre la possibilité d'étudier la formation du domaine en mesurant l'évolution du signal pendant l'application d'une rampe de tension. Cela permet également d'interpréter des résultats expérimentaux inexplicables. Ainsi la deuxième partie de ce chapitre a été d'appliquer le modèle développé à une géométrie particulière domaines, en forme d'anneau.

A partir du modèle, nous avons pu établir que la décroissance apparente du domaine interne de l'anneau pouvait en réalité s'expliquer par un effet de *clamping* causé par le domaine externe. Ce dernier, au fur et à mesure de sa croissance, diminue la déformation du domaine interne, qui apparaît alors décroître. Les résultats du modèle laisse penser

que ce dernier est en réalité constant, ce qui est davantage en accord avec les résultats publiés dans la littérature à ce sujet [Kan *et al.*, 2008].

L'effet de *clamping* peut donc fournir des informations supplémentaires mais également en supprimer puisque nous avons vu dans le cas des domaines en anneau que la mesure des dimensions était faussé par l'effet de *clamping*. Pour terminer ce chapitre, il est ainsi intéressant d'évoquer son impact sur la résolution.

Les courbes modélisées (voir Figure 3.10) montre qu'un domaine cylindrique de 20 nm de rayon conduit à une déformation piézoélectrique normalisé de -0,3 quand la réponse à saturation est de 1 et que la réponse du domaine opposé est de -1. Pour des domaines de 15 et 5 nm de rayon la réponse devient -0,4 et -0,8. De tels domaines seront détectés si le bruit du signal est inférieur respectivement à $\pm 0,7$, $\pm 0,6$ et $\pm 0,2$. Les mesures expérimentales présentées Figure 3.1 montre que le bruit est d'environ est de $\pm 0,3$, ce qui suppose que dans ces conditions nous aurions pu observer des domaines de rayon d'au minimum 10 nm environ. L'effet de *clamping* n'est donc pas nécessairement gênant pour la détection des domaines, une résolution de 10 nm étant tout à fait acceptable.

Dans le chapitre suivant, nous débutons l'étude de la formation des domaines proprement dite. Nous allons montré qu'en dessous d'une durée seuil d'application de la tension, aucun domaine n'est observé. L'étude du *clamping* nous permet ainsi d'affirmer que l'absence de domaine en dessous de cette durée seuil n'est pas le résultat d'un manque de résolution.

Chapitre 4

Manipulation des domaines ferroélectriques en vue d'un stockage de données

Sommaire

4.1	Un seul critère: la densité	93
4.2	Une densité limitée	94
4.3	Durée minimale d'application de la tension	95
4.4	Conclusion	97

Associant une direction de polarisation à un *bit* informatique, les mémoires ferroélectriques suscitent un fort intérêt en raison des capacités de stockage très importantes qu'elles laissent envisager. C'est particulièrement vrai pour les mémoires de type micro-pointes où les domaines ferroélectriques, porteurs de l'information, atteignent des dimensions pratiquement atomiques. De par son unique direction de polarisation, le LiTaO_3 sous sa forme monocristalline est un candidat très intéressant pour ce type de mémoires. Aussi, disposant de films de LiTaO_3 et d'une instrumentation PFM, notre approche a été initialement de former et d'observer des domaines ferroélectriques en vue d'une telle application mémoire.

4.1 Un seul critère : la densité

Le critère majeur pour une application mémoire à micro-pointes est la dimension minimale que peut atteindre le domaine ferroélectrique, puisqu'à cette taille est associée la densité potentielle en terme de capacité mémoire, premier critère d'évaluation d'une mémoire [Kryder et Kim, 2009]. La recherche est donc davantage axée sur l'étape d'écriture, où l'objectif est de former un réseau de domaines le plus dense possible, généralement en considérant des domaines orientés perpendiculairement à la surface du film alors que le reste du matériau est polarisé dans l'autre sens. Leaders dans la course aux performances, Cho *et al.* ont pu écrire un domaine en moins d'une nanoseconde et atteindre une taille minimale de domaine de seulement 2,8 nm de diamètre, soit une densité potentielle de 160 Tbit/in² [Tanaka *et al.*, 2008].

La densité se calcule directement à partir de la période spatiale de répartition des domaines. Comme le schématise la Figure 4.1, pour un réseau de domaines espacés les uns des autres d'une distance d , la densité associée s'écrit simplement,

$$D (\text{Tbit/in}^2) = \frac{10^{12}}{d^2 (\text{nm}) \times 10^{-18}} \times (2,54 \cdot 10^{-2})^2 = \frac{655}{d^2 (\text{nm})} \quad (4.1)$$

qu'on indique en Tbit/in² en considérant la distance d en nm. Il est important de remarquer que la taille du domaine peut être inférieure à la distance d sans que la densité ne soit augmentée puisque la quantité pertinente est le nombre de domaines qu'on pourra inscrire sur une surface donnée. Par contre, pour une même taille de domaines, on peut augmenter la densité en les rapprochant de plus en plus. La densité maximale est atteinte lorsque la valeur de d est égale au diamètre du domaine. Ainsi, pour atteindre une densité de 1Tbit/in² il faut avoir des domaines de diamètre au maximum égal à 25 nm.

Les films de LiTaO_3 obtenus par la technologie Smart CutTM montrent, comme on le verra, des problèmes de rémanence. Il était donc difficile d'étudier la formation des domaines lorsque ceux ci relaxent et disparaissent d'une image à l'autre. Par conséquent nous nous sommes concentrés sur les films obtenus par amincissement. Ceux ci sont uniformément polarisés dans la direction Z.

On va montrer dans la suite de ce chapitre que l'épaisseur des films apparaît comme un facteur essentiel pour la formation de domaines de faibles tailles.

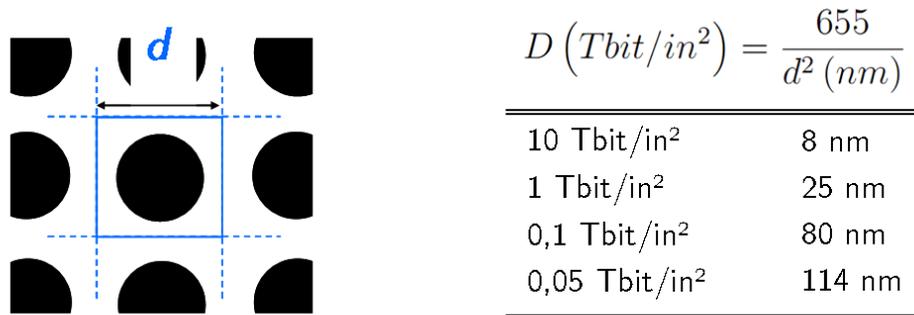


FIGURE 4.1 – Définition de la densité surfacique de domaines. On indique quelques valeurs, notamment celle représentative des mémoires à micro-points à savoir 1 Tbit/in², correspondant à un pas de réseau de 25 nm.

4.2 Une densité limitée

Pour obtenir un domaine de petite dimension, la méthode consiste généralement à appliquer une courte impulsion de tension sur la pointe alors que celle-ci est maintenue immobile en contact avec la surface. En réduisant la durée ou l'amplitude de la tension appliquée, on parvient à diminuer la taille du domaine. La Figure 4.2(a) montre ainsi une série de domaines isolés dont le plus petit atteint un diamètre autour de 50 nm, ce qui correspond à une densité maximale de 260 Gbit/in² (domaines orientés -Z, obtenus dans l'échantillon LTO_Cr-Z après avoir localement inversé la polarisation dans la direction +Z).

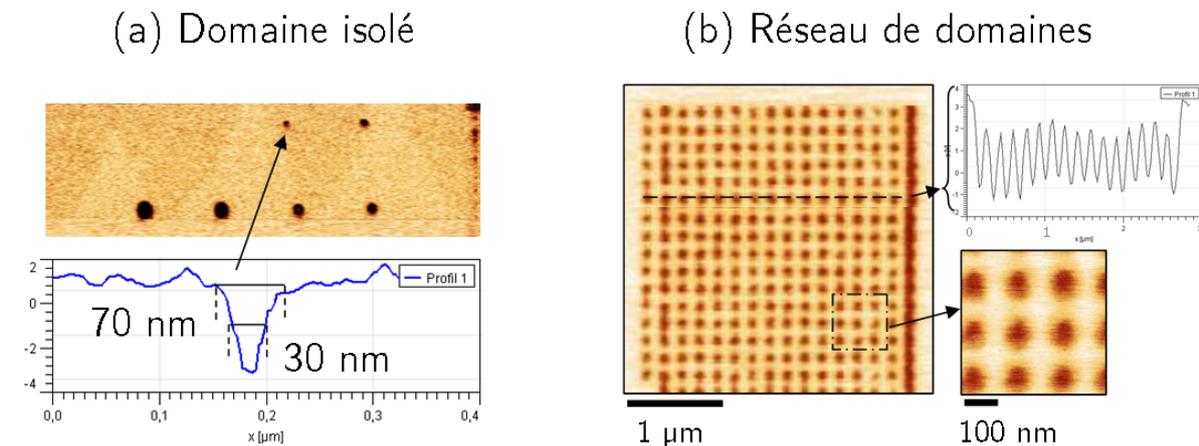


FIGURE 4.2 – Domaines (a) isolés dont le plus petit mesure entre 30 et 70 nm de diamètre (suivant que l'on considère la largeur totale ou à mi-hauteur du pic de signal PFM). Domaines (b) en réseau 2D de 90 nm de diamètre répartis avec un pas de 170 nm, soit une densité de 80 Gbit/in².

Pour réaliser un réseau, les impulsions sont appliquées alors que la pointe effectue un scan d'une région donnée (un top départ est envoyé depuis l'AFM vers un générateur d'impulsion pour chaque pixel découpant la région scannée). L'objectif est alors d'obtenir le réseau le plus dense, ce qui signifie réduire la taille des domaines ainsi que l'espacement entre ces derniers. La Figure 4.2(b) donne l'exemple d'une matrice de domaines -Z de 90

nm de diamètre espacés de 80 nm (ech. LTO_Pt+Z). Les domaines ont été formés par des impulsions de 10 ms, d'amplitude 30 V, appliquées alors que la pointe se déplaçait à une vitesse de 5 $\mu\text{m/s}$. La densité atteinte est de $D = 1/d^2 = 655/(170)^2 = 22,6 \text{ Gbit/in}^2$. En supposant qu'on puisse maintenir côte à côte les domaines, on obtiendrait une densité de 80 Gbit/in^2 . La tâche n'est cependant pas évidente puisqu'on observe que les domaines fusionnent entre eux lorsqu'ils sont formés trop proches les uns des autres. La Figure 4.3 montre plusieurs réseaux de domaines formés avec les mêmes conditions d'impulsion mais en scannant une région de plus en plus petite de sorte à rapprocher les domaines les uns des autres. Sur la figure (c), on n'observe plus qu'une seule région totalement inversée.

Ces résultats, montrés à titre d'exemple, constituent en réalité les meilleures performances que l'on ait pu obtenir avec nos films amincis de LiTaO_3 . On est donc très loin des performances obtenues par le groupe de Cho *et al.* qui ont pu contrôler l'écriture d'un réseau de domaines de 25 nm de diamètre avec une densité de 0.98 Tbit/in^2 [Tanaka *et al.*, 2008]. Ils utilisent pourtant des films de LiTaO_3 similaires, à savoir monocristallins, de composition congruente et amincis mécaniquement. Il y a tout de même une différence importante, l'épaisseur beaucoup plus faible de leurs films, en moyenne de 50 nm contre 500 nm à 1 μm pour nos échantillons amincis.

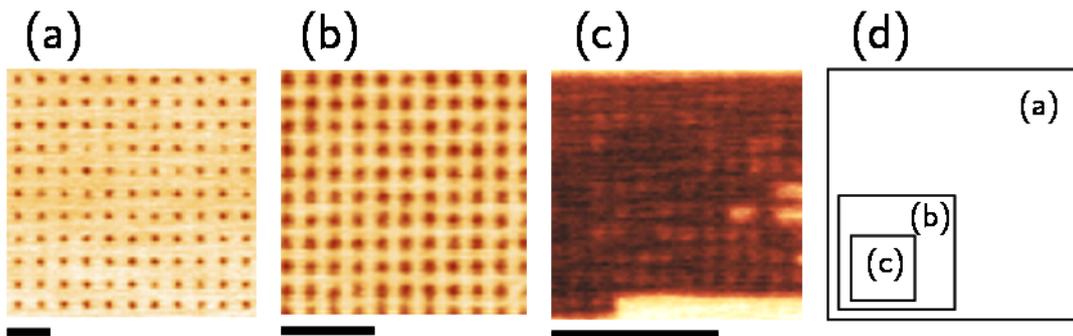


FIGURE 4.3 – Réseau de domaines de 90 nm de diamètre formés sur une région de (a) $5,4 \times 5,4 \mu\text{m}^2$, (b) $2,7 \times 2,7 \mu\text{m}^2$ et (c) $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$. Le schéma en (d) représente les trois régions (a), (b) et (c) mises à l'échelle l'une par rapport à l'autre. La barre d'échelle correspond à 1 μm .

4.3 Durée minimale d'application de la tension

Pour diminuer la taille des domaines, il serait a priori nécessaire de réduire le temps d'application de la tension. Cependant, on constate qu'il existe une durée minimale d'application de la tension pour former un domaine.

La Figure 4.4 présente l'évolution du rayon de domaine en fonction de la durée et de l'amplitude de la tension appliquée. Les domaines sont formés dans l'échantillon LTO_Cr-Z alors que la pointe est maintenue immobile pendant l'impulsion. La tension est appliquée sur l'électrode inférieure.

On observe que la croissance est initialement logarithmique puis semble s'accélérer à mesure que la durée d'impulsion est augmentée. Elle suit alors une évolution du type $R \sim t^n$ avec $n=0,1-0,2$. La dépendance en tension du rayon de domaine quant à elle est approximativement linéaire, avec une légère courbure pour les tensions plus élevées. Ce comportement, que l'on retrouve dans d'autres matériaux étudiés sous pointe [Kalinin *et al.*, 2010],

sera traité au chapitre 5.

On s'intéresse ici à la durée minimale d'application de la tension pour observer un domaine. En effet, on remarque que chacune des courbes de croissance obtenue pour une amplitude donnée démarre à partir d'une certaine durée d'application de la tension. A 15 V, il faut maintenir la tension pendant au moins 10 ms pour observer un domaine alors qu'à 30 V un domaine est obtenu après 1 ms.

Un point important à souligner est que la durée minimale d'application de la tension ne correspond pas à la durée nécessaire pour former le domaine mais à la *durée pour laquelle on observe ce domaine* i.e à la durée de formation d'un domaine stable.

Cette durée minimale s'avère dépendante de la tension appliquée comme on l'observe sur la Figure 4.5. La courbe ne donne pas directement la valeur de la durée minimale mais l'encadre entre les deux valeurs $T^{(+)}$ et $T^{(-)}$ pour lesquelles on n'observe ou non un domaine. Il est intéressant de remarquer que l'évolution des ces deux temps peut s'approximer par une loi du type

$$T \sim (V - V_{th})^{-n} \quad (4.2)$$

avec $n=1$ pour $T^{(-)}$ et $n=5$ pour $T^{(+)}$. Sachant que la durée minimale réelle est comprise entre ces valeurs $T^{(-)}$ et $T^{(+)}$, on peut déduire qu'elle suit une évolution similaire avec n compris entre 1 et 5. Ce qui est intéressant est qu'on retrouve une telle évolution dans la dépendance du temps de basculement d'une capacité ferroélectrique soumis à un champ électrique d'intensité importante [Jona et Shirane, 1962]. Or, on verra au chapitre 5 que ce temps est lié à la durée nécessaire au domaine pour pénétrer la couche ferroélectrique et atteindre l'électrode inférieure. C'est en effet seulement dans cette condition que le domaine peut être stable, puisqu'alors il ne possède pas de frontière chargée.

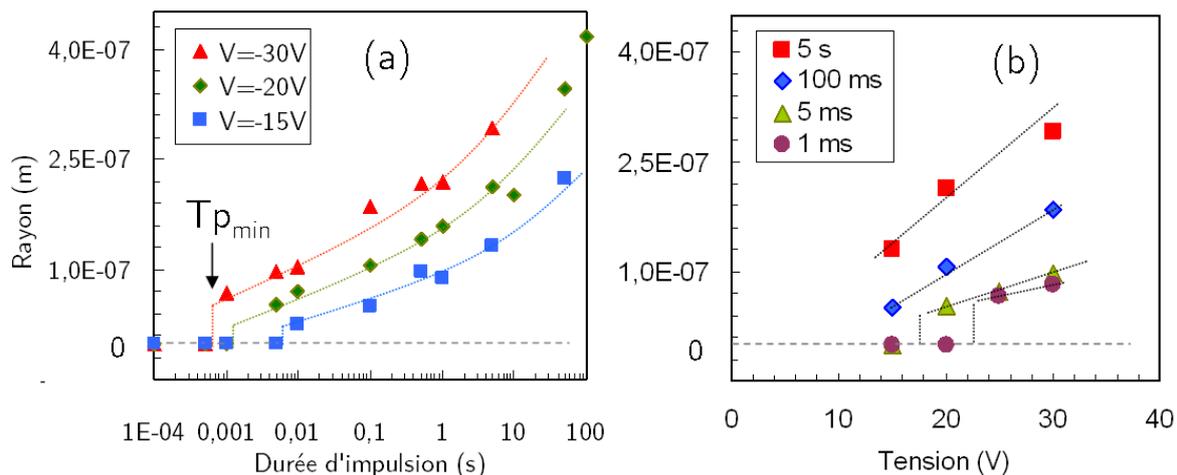


FIGURE 4.4 – Domaines formés sous pointe dans l'échantillon LTO_Cr-Z pour (a) différentes durées d'impulsions et (b) pour différentes amplitudes (données en valeurs absolues).

La durée minimale de formation d'un domaine stable constitue donc une mesure de la vitesse de propagation du domaine dans la profondeur du film i.e sa vitesse verticale. Par conséquent, pour atteindre des temps d'écriture plus courts, il est nécessaire d'avoir des films plus minces. Nos films de LiTaO_3 amincis, de l'ordre du micron d'épaisseur,

nous permettent difficilement de former des domaines dans des temps inférieurs à la milliseconde alors que Cho *et al.* montrent un domaine écrit en 500 ps dans un film de 18 nm d'épaisseur [Tanaka *et al.*, 2008].

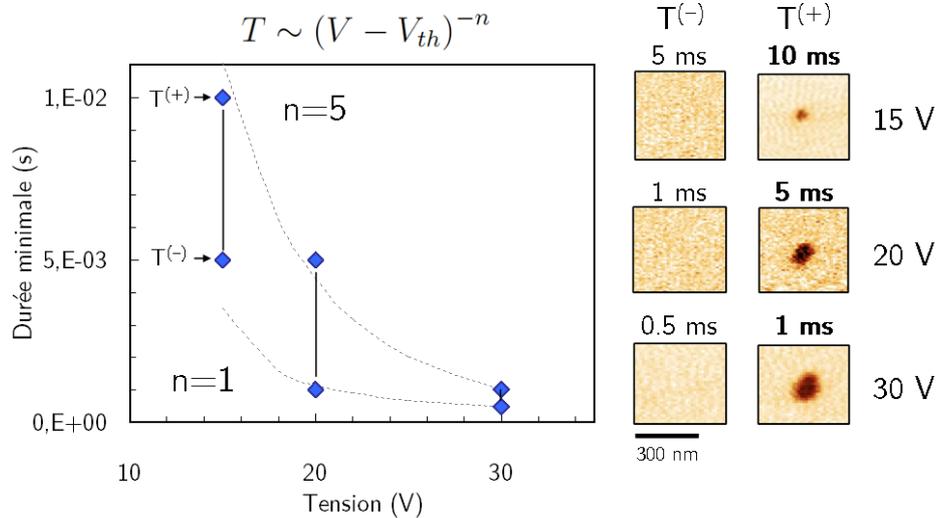


FIGURE 4.5 – Durée minimale d’application de la tension pour observer un domaine. Pour chaque tension, on attribue deux temps correspondant à la plus petite durée mesurée, $T^{(+)}$ pour laquelle on observe un domaine et la plus grande durée, $T^{(-)}$, pour laquelle on n’en obtient aucun. Les images correspondantes pour chaque amplitude de tension sont placées sur la droite.

4.4 Conclusion

Les deux principales approches d’une recherche technologique visant à développer un dispositif de mémoires à micro-pointes sont la fabrication du média et le système de lecture. Accompagnant le développement des films de LiTaO_3 par technologie Smart CutTM, nous nous sommes lancés dans la voie du média. Il nous est apparu alors que l’épaisseur du film ferroélectrique est l’élément clé pour avoir un contrôle des domaines. Or on a vu dans ce chapitre que les échantillons que nous avons développés par amincissement ne nous permettent pas d’être pertinent dans la course à la densité. C’est pourquoi, dans les chapitres suivants, constituant le cœur de ces travaux de thèse, nous délaissions partiellement l’approche technologique au profit d’une approche plus fondamentale visant à étudier les mécanismes de basculement de la polarisation.

Les échantillons amincis vont nous servir de référence quant à la formation des domaines pour comprendre notamment les mécanismes de croissance. On verra également que l’utilisation de films épais conduit indirectement à des phénomènes d’injection de charges puisque, pour former des domaines dans des films épais il est nécessaire d’appliquer des tensions importantes. Ces phénomènes ont permis à leur tour d’étudier un aspect très intéressant de la mesure PFM à savoir l’impact des domaines voisins via l’effet de *clamping*, aspect traité au chapitre précédent.

Quant aux échantillons développés par la technologie Smart CutTM, nous allons profiter de leur absence de rémanence pour étudier d’autres aspects de la physique des ferroélectriques. Nous étudierons d’une part la dynamique de relaxation des domaines, qui se distingue des mécanismes de croissance sous pointe car le champ interne présent dans

la structure agit différemment du champ électrique créé par la pointe. D'autre part, nous observerons les conséquences d'une telle relaxation sur les mesures de cycles d'hystérésis par PFM.

Chapitre 5

Modélisation de la formation des domaines ferroélectriques sous pointe par conduction de surface : Impact de la couche d'eau

Sommaire

5.1 Motivations	101
5.1.1 Rôles connus de l'eau	101
5.1.2 Universalité de la croissance des domaines sous pointe	104
5.2 Composition et propriétés de la couche d'eau	106
5.2.1 Pourquoi un film d'eau en surface?	106
5.2.2 Epaisseur du film d'eau	107
5.2.3 Composition	107
5.2.4 Propriétés diélectriques	108
5.2.5 Conclusion	108
5.3 Observation expérimentale de la croissance des domaines sous atmosphère contrôlée	108
5.3.1 Dispositif expérimental	109
5.3.2 Variation de l'amplitude d'impulsion	109
5.3.3 Evolution temporelle des domaines	110
5.3.4 Conclusion	112
5.4 Modélisation de la croissance par conduction de surface	112
5.4.1 Principe et description du modèle	112
5.4.2 Formation du domaine	116
5.4.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux	122
5.4.4 Croissance latérale du domaine	126
5.4.5 Activation thermodynamique	130
5.5 Conclusion	132

Dans ce chapitre, nous nous interrogeons sur le rôle que peut jouer la couche d'eau dans la dynamique de croissance des domaines. Soumises à l'air libre, les couches ferroélectriques étudiées sous AFM sont recouvertes d'une fine pellicule d'eau qui peut avoir une influence non négligeable sur la polarisation. En particulier, elle peut servir de support à l'établissement d'une conduction de surface [Kalinin et Bonnell, 2004, Cunningham *et al.*, 1998]. Après avoir décrit ses caractéristiques et les motivations quant au rôle de la couche d'eau dans la croissance des domaines, nous présentons les résultats d'un modèle purement électrique, simulant le champ électrique créé par la pointe en considérant une conduction de surface via la couche d'eau. L'objectif est de relier la croissance des domaines sous pointe à la propagation du potentiel électrique appliqué sur la pointe.

5.1 Motivations

5.1.1 Rôles connus de l'eau

L'hypothèse d'une conduction de surface au travers de la couche d'eau repose sur un certain nombre de faits expérimentaux, en premier lieu les conséquences établies de sa présence. La plupart des expériences faites en microscopie à force atomique, les nôtres comprises, ont lieu à l'air libre, impliquant que la pointe et les échantillons étudiés sont exposés à l'environnement. Cela a deux conséquences principales : la formation d'un ménisque d'eau à la base de la pointe et la présence d'une fine épaisseur d'eau sur toute la surface de l'échantillon.

5.1.1.1 Ménisque d'eau

La condensation d'un ménisque d'eau à la base de la pointe est un effet connu en microscopie à force atomique. On observe son impact de plusieurs manières. En premier lieu, il participe à la force d'adhésion existant entre la pointe et l'échantillon [Berger *et al.*, 1995]. Une autre marque de sa présence est l'observation de phénomènes de nano-oxydation induits à la surface de l'échantillon après application d'un potentiel [Stiévenard et Legrand, 2006]. Une étude récente par microscopie électronique "environnementale" (ESEM) a permis de visualiser directement la forme et l'évolution du ménisque d'eau en fonction du taux d'humidité [Weeks *et al.*, 2005]. La Figure 5.1 présente les images ESEM du contact entre la pointe et la surface d'un échantillon pour 40, 60 et 99% d'humidité.

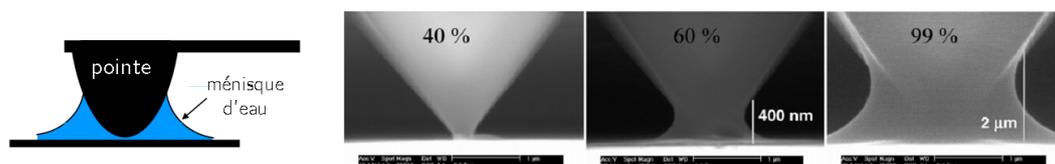


FIGURE 5.1 – Ménisque d'eau se formant au niveau de la pointe vue au MEB environnemental (ESEM) pour différents taux d'humidité. Initialement l'enceinte du microscope était portée à une pression partielle de vapeur d'eau de 6.4 Torr, soit un taux d'humidité de 99% (d'après [Weeks *et al.*, 2005]).

L'existence d'un tel ménisque modifie la taille du contact de pointe et affecte directement la distribution du champ électrique. En effet, sous atmosphère ambiante, la pointe est en contact avec l'échantillon au travers du ménisque d'eau. En son absence, la pointe est entourée d'un "ménisque d'air" réduisant le champ électrique dans le ferroélectrique (puisque l'on passe d'une constante diélectrique de $\epsilon_r = 80$ pour l'eau à $\epsilon_r = 1$ pour l'air) [Dahan *et al.*, 2006].

5.1.1.2 Ecrantage de la polarisation

La présence d'eau n'est pas confinée sous la pointe mais s'étend à toute la couche. Du fait de son caractère polaire, et assistée d'autres éléments chargés, elle participe à un mécanisme fondamental dans la physique des ferroélectriques : l'écrantage de la polarisation.

La surface d'un matériau ferroélectrique est caractérisée par une densité surfacique de charge $\sigma_P = P \cdot n$, induite par sa polarisation P , avec n le vecteur normal à la surface. Ces charges, telles que schématisées sur la Figure 5.2, sont à l'origine du champ dépolarisant et nécessitent d'être compensées par l'apport de charges réelles, de sorte que $\sigma_S = -\sigma_P$. En contact avec une électrode métallique, la surface d'un ferroélectrique est essentiellement écrantée par les charges apportées par le métal. Lorsqu'elle est libre, c'est l'environnement, les impuretés présentes dans l'air et la vapeur d'eau, qui assurent le mécanisme d'écrantage.

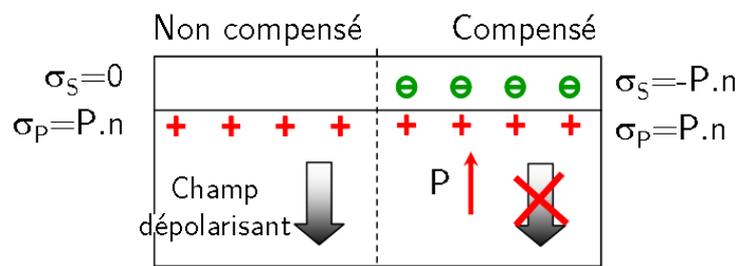


FIGURE 5.2 – Illustration des charges de polarisation, nécessitant l'apport de charges de compensation, internes ou externes au matériau, pour annuler le champ dépolarisant.

Kalinin *et al.* ont étudié ce mécanisme d'écrantage en mesurant par KFM le potentiel de surface d'un film de $BaTiO_3$ [Kalinin et Bonnell, 2001, Kalinin *et al.*, 2002]. En faisant transiter la couche de $BaTiO_3$ vers son état paraélectrique ($T_c=125^\circ C$), Kalinin *et al.* observent une augmentation du potentiel de surface comme on peut le voir sur la Figure 5.3. Sans charges de polarisation à compenser, ce sont les charges de surface qui expliquent cette augmentation [Kalinin et Bonnell, 2001]. De plus, la pointe n'étant à aucun moment mise en contact avec la surface pendant la mesure du potentiel, Kalinin *et al.* déduisent que ces charges ne peuvent provenir que de l'extérieur. D'autres mesures, faites dans l'état ferroélectrique, montrent également que le potentiel de surface varie avec la température et tend vers une valeur d'équilibre au cours du temps (au bout d'environ 30 min). Kalinin *et al.* établissent ainsi que la quantité de charges de compensation évolue avec la température, passant d'une surface peu écrantée $\sigma_S < \sigma_P$ à trop écrantée $\sigma_S > \sigma_P$.

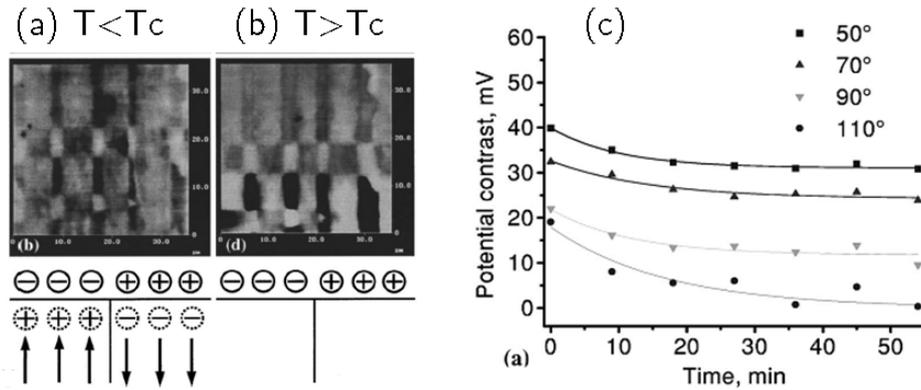


FIGURE 5.3 – Distribution du potentiel de surface obtenu par KFM sur un échantillon de BaTiO_3 avant et après sa transition ferroélectrique-paraélectrique ($T_c=125^\circ\text{C}$). L'augmentation du contraste des images est attribuée à la présence de charges externes initialement présentes pour compenser la polarisation. Tiré de [Kalinin et Bonnell, 2001].

Ce flux de charges est entretenu par l'environnement extérieur entourant la surface de l'échantillon. Dans une étude combinant mesures KFM et mesures PFM, Kim *et al.* montrent que la pointe apporte également des charges lors des phases de basculement de la polarisation, assurant ainsi une part du travail de compensation [Kim *et al.*, 2009]. La Figure 5.4 montre le potentiel de surface ((a) profil et (b) image) de leur film de PbTiO_3 après avoir scanné une région de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ en appliquant successivement différentes valeurs de tension sur l'échantillon, partant de +8 V jusqu'à -8 V (appliquée via l'électrode inférieure). On constate sur le profil que le potentiel de surface évolue en fonction de cette tension appliquée : il passe de -1000 à +800 mV entre les régions scannées à +8 V et -2 V puis chute brutalement à 0 mV pour $V=-4\text{V}$ pour à nouveau augmenter et se maintenir à +400 mV entre -6 et -8 V. La Figure 5.4(c) montre l'image PFM de la zone scannée.

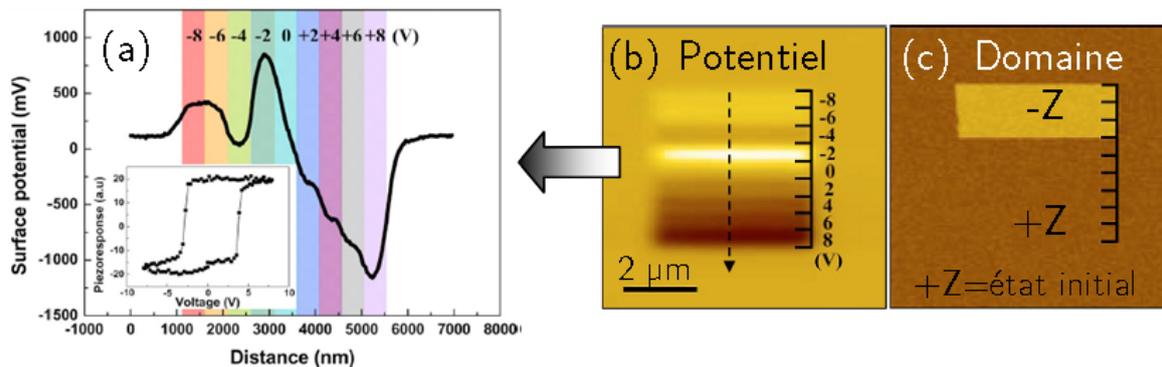


FIGURE 5.4 – Profil du potentiel de surface et sa distribution spatiale imagée par KFM après avoir scanné la région avec différentes tensions appliquées entre l'électrode inférieure et la pointe (de +8 à -8 V, c.f. image (b)). L'image PFM (a) acquise ensuite permet de visualiser les domaines ferroélectriques. Tiré de [Kim *et al.*, 2009].

Pour expliquer l'évolution du potentiel de surface en fonction de la tension appliquée, Kim *et al.* considèrent trois contributions :

- les charges de polarisation
- les charges externes apportées par l'environnement

– les charges apportées par la pointe

Uniformément polarisée $+Z$, la surface du film de PbTiO_3 est initialement chargée positivement avec des charges externes négatives de compensation. Dans l'intervalle de temps de la mesure, la répartition de ces charges externes n'a pas le temps d'évoluer, alors que les charges de polarisation dépendent uniquement de l'état de polarisation. L'évolution du potentiel de surface est donc reliée aux charges apportées par la pointe. Entre $+8$ et 0 V, la pointe apporte des charges négatives, i.e des électrons, qui induisent un potentiel de surface négatif tant que leur quantité est supérieure aux charges de polarisation. Entre 0 et -8 V, le potentiel devient positif. La pointe, étant métallique, ne peut pas apporter de charges positives, i.e des trous, mais elle peut capturer les charges négatives présentes en surface et éventuellement arracher des électrons à la couche ferroélectrique. A -4 V le basculement de la polarisation (vers l'état $-Z$) inverse les charges de polarisation et induit ainsi la chute de potentiel observée. La Figure 5.5 issue de l'étude de Kim *et al.* schématise le mécanisme proposé.

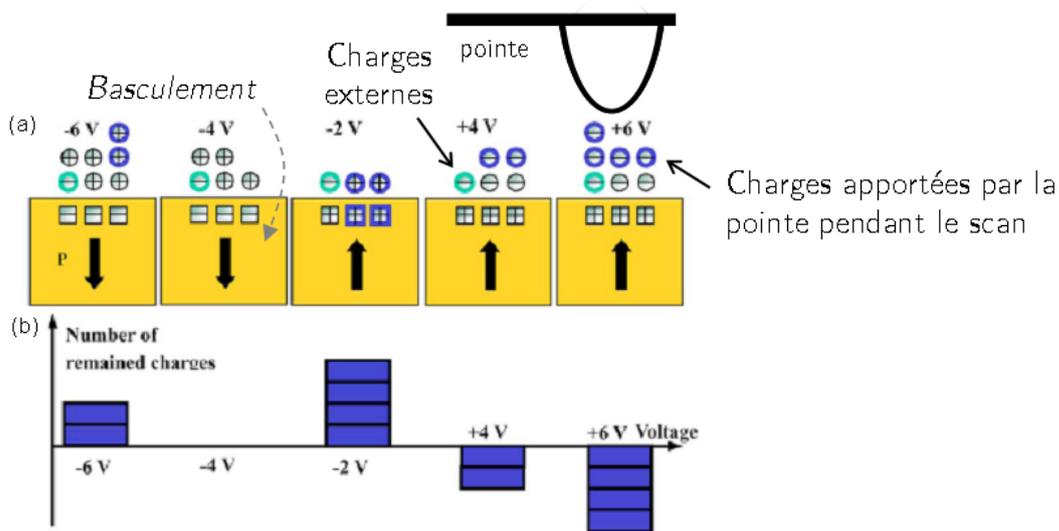


FIGURE 5.5 – Schéma illustrant l'apport de charges par la pointe à l'origine de l'évolution du potentiel de surface (a). En considérant ce dernier comme égal à la somme des charges de polarisation, des charges de compensation externes et des charges apportées par la pointe, Kim *et al.* expliquent l'évolution observée en fonction de la tension appliquée (b). Tiré de [Kim *et al.*, 2009].

Ces études montrent ainsi que la surface libre est le siège d'une migration d'espèces, provenant de l'environnement extérieur ou déposées par une pointe conductrice. Une véritable couche de matière se forme donc à la surface du ferroélectrique.

5.1.2 Universalité de la croissance des domaines sous pointe

Un second point en faveur du rôle de l'eau est l'universalité observée de la croissance des domaines sous pointe. L'étude de la dynamique de croissance des domaines formés par la pointe (sous-entendu dans des conditions atmosphériques normales) est en effet un sujet courant et a fait l'objet de nombreuses publications. Il ressort de ces études que l'évolution de la taille du domaine en fonction des paramètres d'écriture (durée et amplitude) est similaire pour les différents matériaux étudiés.

La Figure 5.6 montre les courbes présentées dans différentes publications ayant étudié la croissance des domaines sous pointes dans des films de (a) LiTaO_3 monocristallin congruent (55 nm) [Fujimoto et Cho, 2003], (b) de LiNbO_3 monocristallin stoechiométrique (850 nm) [Rodriguez *et al.*, 2005], (c) de BaTiO_3 épitaxié (60 nm) [Pertsev *et al.*, 2008] et (d) de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ épitaxié (39 nm) [Tybell *et al.*, 2002]. L'évolution du rayon du domaine est tracée en fonction de la durée d'application de la tension (en échelle logarithmique). On observe une dépendance logarithmique voir supra-logarithmique, i.e du type $R \sim t^n$, à mesure que la durée est augmentée (c'est particulièrement le cas pour la Figure 5.6(b)). La Figure 5.6(d) montre que la taille du domaine peut atteindre une taille minimale que les auteurs relient à la taille du contact de pointe.

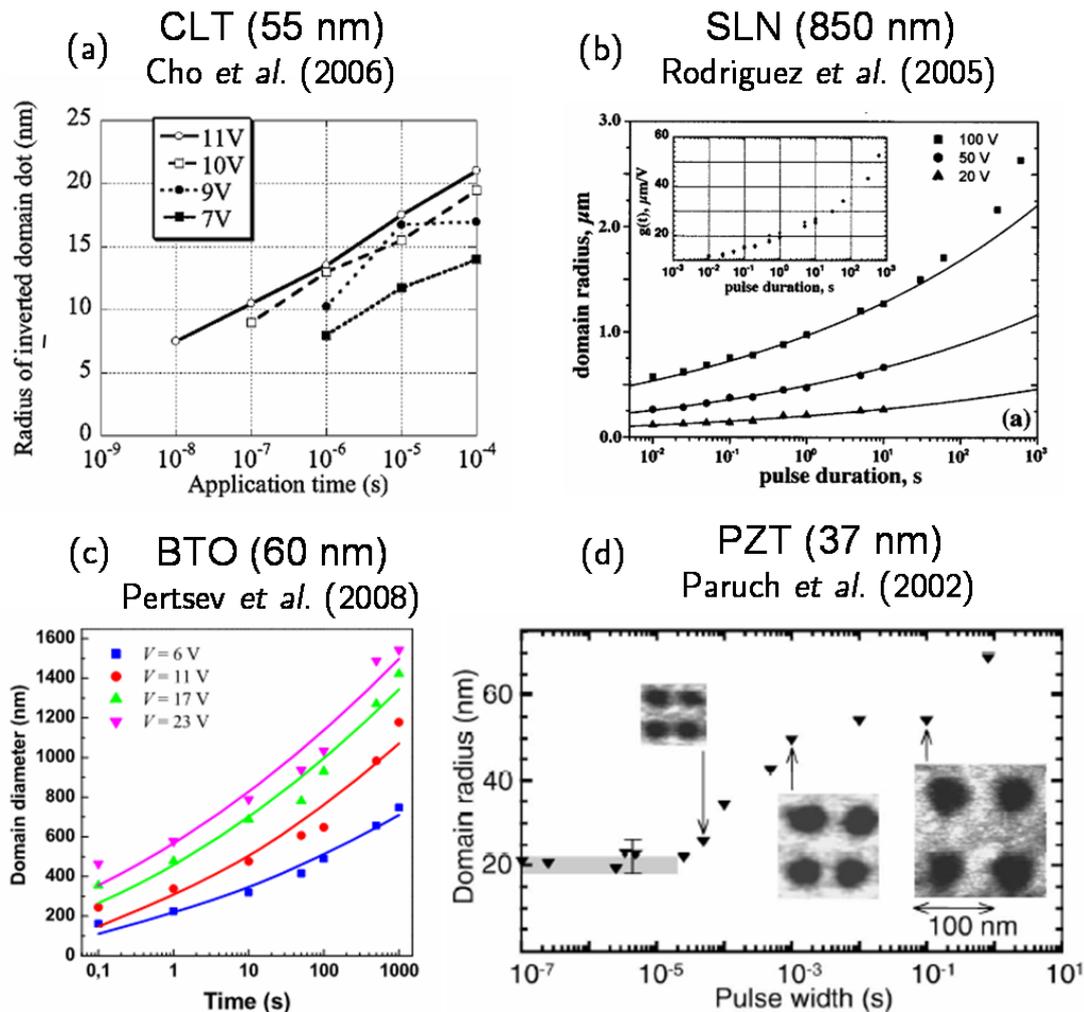


FIGURE 5.6 – Dépendance temporelle des domaines formés sous pointe, en conditions atmosphériques normales, dans des films de (a) LiTaO_3 monocristallin congruent (55 nm) [Fujimoto et Cho, 2003], (b) de LiNbO_3 monocristallin stoechiométrique (850 nm) [Rodriguez *et al.*, 2005], (c) de BaTiO_3 épitaxié (60 nm) [Pertsev *et al.*, 2008] et (d) de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ épitaxié (39 nm) [Tybell *et al.*, 2002].

La dépendance en tension du rayon de domaine est illustrée sur la Figure 5.7, tirée de la même étude de Rodriguez *et al.* sur LiNbO_3 monocristallin stoechiométrique et d'une étude de Dahan *et al.* sur LiTaO_3 monocristallin stoechiométrique (160 μm) [Dahan *et al.*, 2006, Rodriguez *et al.*, 2005]. On observe que le rayon du domaine croît linéairement avec la tension, et éventuellement adopte une allure en $V^{2/3}$ pour les fortes tensions.

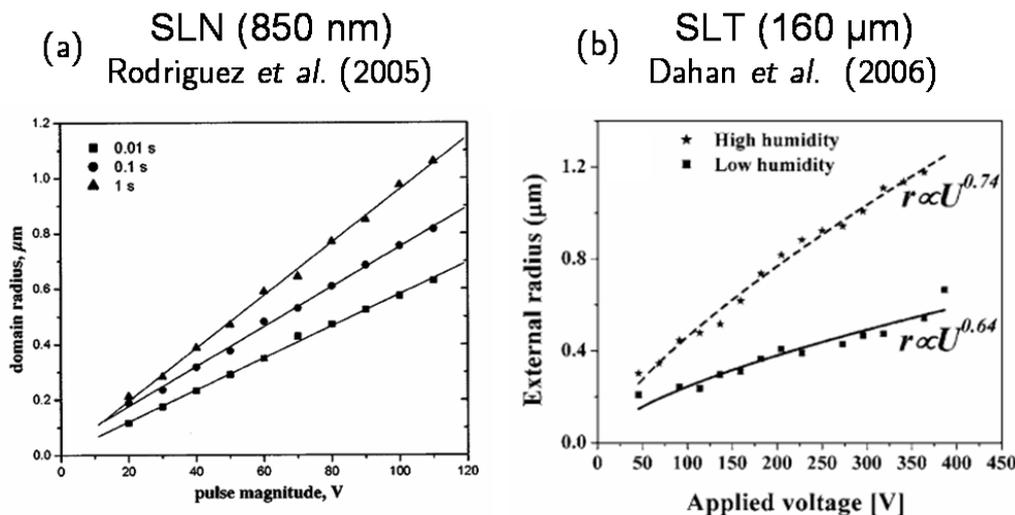


FIGURE 5.7 – Dépendance en tension du rayon de domaine formés sous pointe dans un (a) film monocristallin de LiNbO_3 stoechiométrique (850 nm) [Rodriguez *et al.*, 2005] et (b) dans un cristal de LiTaO_3 monocristallin stoechiométrique (160 μm) [Dahan *et al.*, 2006].

Lors de nos expériences de formations de domaines sous pointe, nous avons observé les mêmes dépendances du rayon de domaine en fonction de la tension et du temps (pour des mesures avec des conditions de température et d'humidité de 22°C et 50% environ).

Cette similarité laisse penser que la croissance des domaines est, du moins en partie, dictée par des facteurs externes. En particulier, toutes ces études ont pour point commun d'être réalisées sous atmosphère ambiante. Il est donc probable que la couche d'eau présente en surface participe à la croissance des domaines.

5.2 Composition et propriétés de la couche d'eau

Pour terminer cette introduction sur le rôle de la couche d'eau dans la croissance des domaines, on présente un rapide tour d'horizon des caractéristiques structurales et électriques qu'on peut attendre d'un film d'eau en surface d'une couche diélectrique. Les informations fournies sont essentiellement tirées d'un article de synthèse écrit par George Ewing sur la présence de films d'eau en surface de matériaux isolants [Ewing, 2006].

5.2.1 Pourquoi un film d'eau en surface ?

La raison pour laquelle l'eau vient s'adsorber en surface d'un matériau donné se traduit par le phénomène de physisorption. Ce dernier sous-tend un certain nombre d'interactions dont la plus évidente est l'attraction électrostatique des molécules d'eau par la surface du matériau [Ewing, 2006]. Par conséquent, les surfaces polaires comme les ferroélectriques sont plus susceptibles d'être couvertes d'un film d'eau. Une étude par EFM de Salmeron *et al.* montre ainsi que la force d'attraction de la pointe par la surface (dont une partie est liée au ménisque d'eau) augmente avec la constante diélectrique du matériau [Hu *et al.*, 1995].

La nature et la force des interactions liant les molécules d'eau à la surface déterminent ensuite la structure du film. Dans le cas d'interactions faibles (électrostatiques), seule la première monocouche est maintenue par l'attraction électrostatique, si bien que les monocouches suivantes sont faiblement liées entre elles et se comportent comme de l'eau liquide. C'est le cas d'un film d'eau en surface d'un cristal de NaCl. Dans le cas d'interaction fortes, les molécules d'eau sont maintenues ensemble sur plusieurs niveau atomiques, conférant au film une structure de type "glace".

5.2.2 Epaisseur du film d'eau

L'épaisseur de la couche d'eau se décrit en terme de couches atomiques. Les différents résultats d'études fournis par l'article de Ewing établissent des épaisseurs de films d'eau de l'ordre de 1 à 10 couches monoatomiques. Cela correspond à des valeurs de 0,1 à 1 nm . Dans une étude sur la vitesse d'ondes acoustiques en surface d'un cristal de LiNbO₃, Dorjin *et al.* extraient une épaisseur d'eau comprise entre 1 et 10 nm suivant le taux d'humidité (environ 3-4 nm à $RH = 50\%$), comme le montre la Figure 5.8(a) [Dorjin et Simakov, 2002].

5.2.3 Composition

Le film d'eau est composé de molécules d'eau H₂O mais également d'ions OH⁻ et H⁺, résultat du phénomène de dissociation de l'eau. D'autres éléments peuvent s'adsorber à la surface, notamment des groupes carboxylates (R-COOH). La nature de ces adsorbats dépend du matériau puisque c'est le type de terminaisons qui indique quelle liaison se fera entre les éléments et la surface [Goniakowski *et al.*, 2008]. En effectuant des modélisations *ab initio* sur BaTiO₃, Rappe *et al.* montrent que les adsorbats électronégatifs (OH, O, HCOO) et électropositifs (H, HCO) peuvent compenser efficacement la polarisation du ferroélectrique [Spanier *et al.*, 2006]. Ainsi eau et impuretés se déposent en surface du ferroélectrique comme pour tout autre matériau soumis à l'air libre, mais c'est la présence des charges de polarisation qui dictent leur composition et leur répartition.

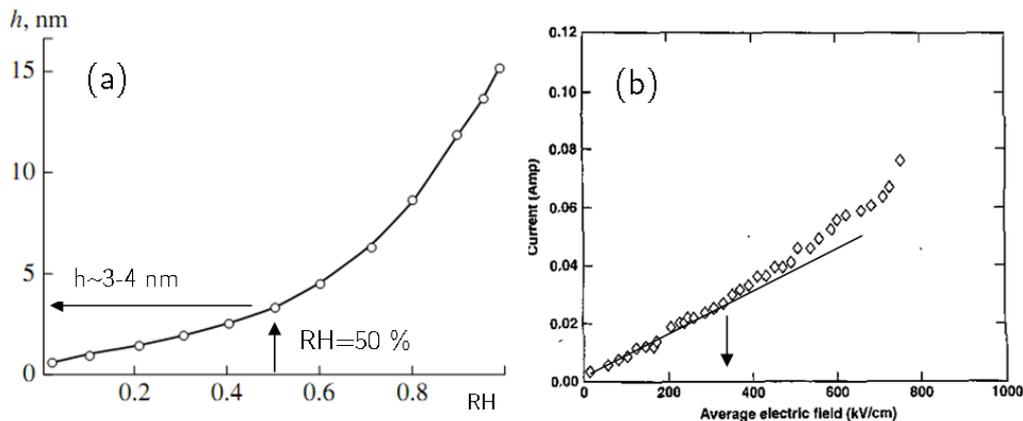


FIGURE 5.8 – (a) Extrapolation de l'épaisseur du film d'eau en fonction du taux d'humidité d'après des mesures de vitesse de SAW. Tiré de [Dorjin et Simakov, 2002]. (b) Evolution du courant en fonction du champ électrique appliqué entre deux électrodes séparées d'une épaisseur d'eau (distillée) de 100 μm . Tiré de [Joshi *et al.*, 2003].

5.2.4 Propriétés diélectriques

Pure, l'eau montre une conductivité de $\sigma = 5,5 \mu\text{S}/\text{m}$ (à 25°C) donnée par la mobilité des ions OH^- et H^+ [Light *et al.*, 2005]. Distillée, i.e en présence d'impuretés ioniques, la conductivité peut atteindre $10 \mu\text{S}/\text{m}$. L'eau est un conducteur ionique, mais par contre, elle ne présente aucune conduction électronique puisque la présence d'électrons libres est très peu probable [Joshi *et al.*, 2003] (une énergie de gap de $6,9 \text{ eV}$ est donnée par Olson *et al.* [Olson et Sutton, 1993]).

Sous faible champ électrique, le courant montre une dépendance linéaire avec le champ électrique, impliquant que la loi d'Ohm peut être considérée pour modéliser le comportement électrique de l'eau. A plus fort champ, la dépendance devient quadratique. La Figure 5.8(b) montre l'évolution du courant traversant une épaisseur d'eau de $100 \mu\text{m}$ en fonction du champ électrique appliqué [Joshi *et al.*, 2003]. On constate que la dépendance $I(E)$ devient non linéaire au delà de $300 \text{ kV}/\text{cm}$. La conductivité de l'eau est en partie dictée par le processus de dissociation de l'eau, lui même dépendant du champ électrique, ce qui explique le caractère non linéaire de la dépendance courant tension [Joshi *et al.*, 2003]

Ce comportement électrique s'adresse cependant à des volumes d'eau au minimum supérieur au μm^2 . Il est fort probable que pour des épaisseurs de films de l'ordre du nanomètre, ce comportement soit différent. On peut notamment s'attendre à une diminution de la conductivité puisque comme on l'a mentionné, l'attraction électrostatique de la surface peut fortement lier les molécules et les ions adsorbés.

5.2.5 Conclusion

En conclusion, on peut considérer qu'un film d'épaisseur de l'ordre du nanomètre existe en surface des échantillons ferroélectriques étudiés sous condition ambiante. On peut supposer que le film est conducteur puisqu'une structure de type liquide est observée, mais avec éventuellement une conductivité inférieure du fait des interactions plus fortes existant entre les molécules d'eau.

5.3 Observation expérimentale de la croissance des domaines sous atmosphère contrôlée

Sous atmosphère normale, la couche ferroélectrique est donc recouverte d'un film d'eau. De nombreuses études ont montré non seulement qu'elle était présente, mais qu'en plus elle jouait un rôle vis-à-vis des domaines ferroélectriques. Ces études se sont essentiellement focalisées sur son implication dans le processus de compensation et donc de stabilisation des domaines. Cependant, on trouve peu d'étude concernant son impact sur la croissance des domaines. On montre expérimentalement dans cette section qu'elle influe largement sur la formation des domaines.

5.3.1 Dispositif expérimental

On étudie la dynamique de déplacement des domaines pour deux atmosphères différentes : sèche (flux d'air sec) et ambiante. On s'intéresse à la croissance sous pointe i.e à l'évolution de la taille des domaines en fonction des paramètres d'impulsions appliquées sur l'échantillon. Ce dernier, identifié LTO_Cr-Z, est un échantillon de LiTaO_3 obtenu par amincissement. Il est uniformément polarisé -Z et possède une électrode inférieure de chrome de 100 nm.

Les caractérisations PFM sous atmosphère contrôlée ont été réalisées via l'utilisation d'un microscope AFM Digital Instrument Dimension 3100A, placé sous cloche hermétique (du Leti/DIHS). Après réglage du microscope et fermeture de la cloche, un flux d'azote est envoyé dans l'enceinte et permet d'atteindre un taux d'humidité relatif compris entre 3 et 5% (au bout de quelques heures). Avant d'être introduit sous la cloche par l'intermédiaire d'un sas, l'échantillon est placé dans un four à 115°C pour éliminer autant que possible la couche d'eau présente en surface.

Le signal PFM est obtenu pour des tensions alternatives, appliquées sur la pointe, d'amplitude 1 V et de fréquence autour de 20 kHz. Les pointes, de rayon ~ 25 nm et de constante de raideur ~ 40 N/m, sont en silicium recouvert d'un revêtement de platine.

5.3.2 Variation de l'amplitude d'impulsion

En augmentant l'amplitude d'impulsion, on accroît la zone soumise à un champ électrique supérieur au champ coercitif. La Figure 5.9 montre l'impact de l'humidité sur la formation des domaines lorsqu'on modifie l'amplitude d'impulsion. On observe pour une tension donnée que les domaines créés sous atmosphère sèche sont de tailles inférieures.

Cette observation est en accord avec l'étude faite par Dahan *et al.* (seule étude, à notre connaissance sur l'impact de l'humidité) dans des cristaux de LiTaO_3 stoechiométriques

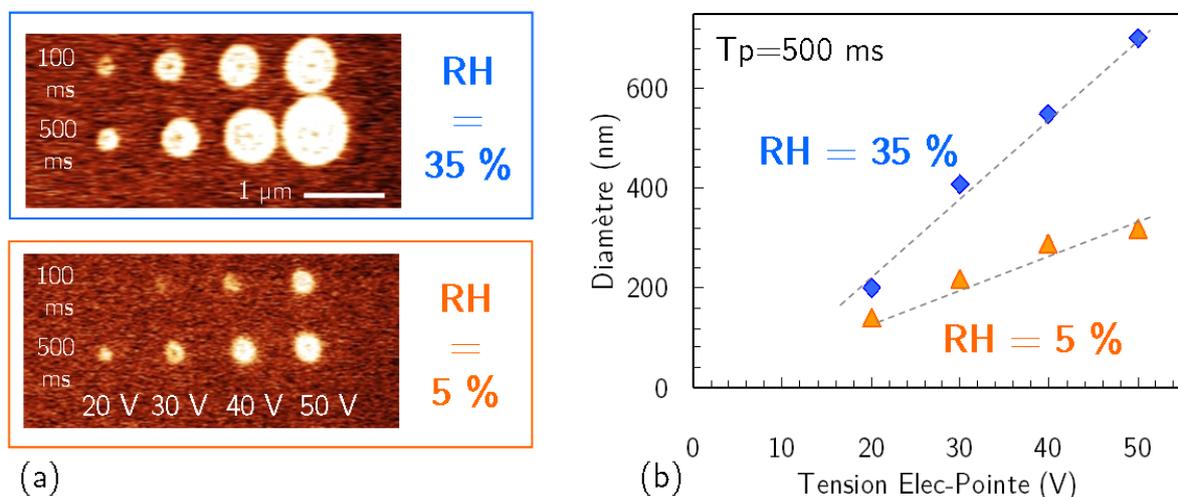


FIGURE 5.9 – (a) Images PFM de domaines formés sous atmosphère ambiante (RH=35 %) et sous atmosphère sèche (RH=5 %) pour différentes amplitudes d'impulsion (pour des durées de 100 et 500 ms). (b) Evolution du diamètre des domaines en fonction de l'amplitude.

[Dahan *et al.*, 2006]. Ils attribuent la différence de taille des domaines à la réduction de la capacité pointe-échantillon. En effet, sous atmosphère ambiante la pointe est en contact avec l'échantillon au travers du ménisque d'eau. En son absence, la pointe est entourée d'un "ménisque d'air" réduisant le champ électrique dans le ferroélectrique (puisqu'on passe d'une constante diélectrique pour l'eau de $\epsilon_r = 80$ à $\epsilon_r = 1$ pour l'air). Dans notre cas, on peut supposer qu'un ménisque d'eau est toujours présent à 5 % d'humidité (la pointe n'a pas été passée sous étuve avant installation sous cloche), mais de taille inférieure au cas ambiant diminuant ainsi la zone de fort champ électrique.

L'évolution du domaine en fonction de l'amplitude est linéaire pour les deux conditions mais la pente est diminuée sous faible humidité (cf. Fig. 5.9(b)). Les mesures de Dahan *et al.* montrent également une réduction de la vitesse de croissance avec la tension mais par contre ils observent une évolution en $r \propto U^n$ ($n=0,74$ en condition ambiante, et $n=0,64$ sous faible humidité)[Dahan *et al.*, 2006].

Par des considérations thermodynamiques, Molotskii attribue cette différence à la forme du domaine : une dépendance linéaire s'obtient pour un domaine cylindrique, traversant toute l'épaisseur de la couche, alors qu'une dépendance en $r \propto U^{2/3}$ ($2/3 \sim 0.66$) correspond à un domaine semi-elliptique qu'on trouve dans les films épais [Molotskii, 2003, Molotskii, 2005]. Ceci est compatible avec le fait d'avoir des films minces dans notre cas (l'épaisseur de l'échantillon LTO_Cr-Z est d'environ 0,5-1 μm) et un film épais pour l'étude de Dahan *et al.* (épaisseur de leur échantillon de 160 μm).

5.3.3 Evolution temporelle des domaines

On peut réellement parler de croissance des domaines lorsqu'on s'intéresse à son évolution en fonction de la durée d'impulsion. En effet, le domaine se forme sous la pointe puis croît latéralement à mesure qu'on maintient la tension appliquée. On s'intéresse à l'impact du taux d'humidité sur cette croissance.

La Figure 5.10 présente des domaines formés sous atmosphère ambiante et sous atmosphère sèche pour des impulsions d'amplitude 40 V et de durées croissantes (entre 10 ms

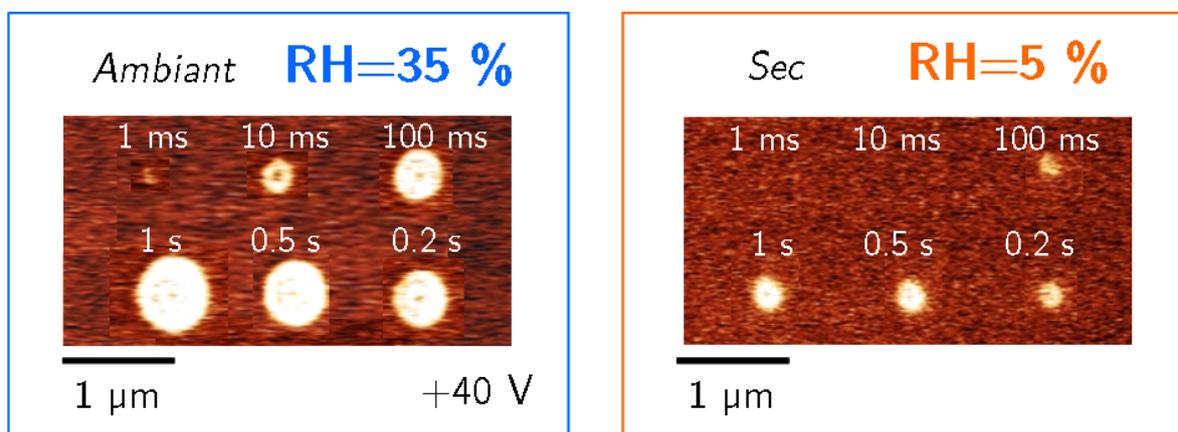


FIGURE 5.10 – Domaines formés sous atmosphère ambiante (RH=35 %) et sous atmosphère sèche (RH=5 %) pour différentes durées d'impulsion, d'amplitude 40 V (appliquée sur l'électrode inférieure).

et 1 s). On remarque d'une part que les domaines ont une forme circulaire dont le diamètre croît à mesure que la durée d'impulsion est augmentée. Cette géométrie circulaire, reliée à la symétrie axiale du champ électrique créé par la pointe, se retrouve pour les deux taux d'humidité. Par contre la croissance des domaines est fortement diminuée sous atmosphère sèche. Pour une même impulsion, les domaines sont beaucoup plus petits. De plus, on constate que le seuil de formation est modifié : pour une amplitude donnée, il faut appliquer la tension plus longtemps sous atmosphère sèche pour obtenir un domaine (i.e suffisamment stable pour être observé).

L'évolution de la taille des domaines en fonction de la durée d'impulsion est représentée Figure 5.11(a) Les courbes épousent une allure approximativement logarithmique, qui donne ensuite l'impression d'accélérer à mesure que la durée d'impulsion est augmentée. Ainsi, on obtient une assez bonne correspondance en considérant une progression du type,

$$R = K. \left(\frac{t}{\tau} \right)^n. \quad (5.1)$$

Les lignes représentées sur la Figure 5.11(a) sont obtenues pour $n=0,18$ et $n=0,13$ pour $RH=35\%$ et $RH=5\%$ respectivement. A noter que cette impression d'accélération est seulement due à l'échelle semi-logarithmique employée. La croissance en réalité ralentit à mesure que le domaine grandit. C'est ce qu'on observe sur la Figure 5.11(b) montrant l'évolution de la vitesse de déplacement du domaine en fonction de son rayon¹. On constate d'une part que la vitesse diminue à mesure que le rayon augmente puisqu'en effet la croissance ralentit, conformément à l'évolution de type logarithmique. D'autre part on observe que la diminution de la vitesse de déplacement est plus élevée sous atmosphère sèche que sous atmosphère ambiante.

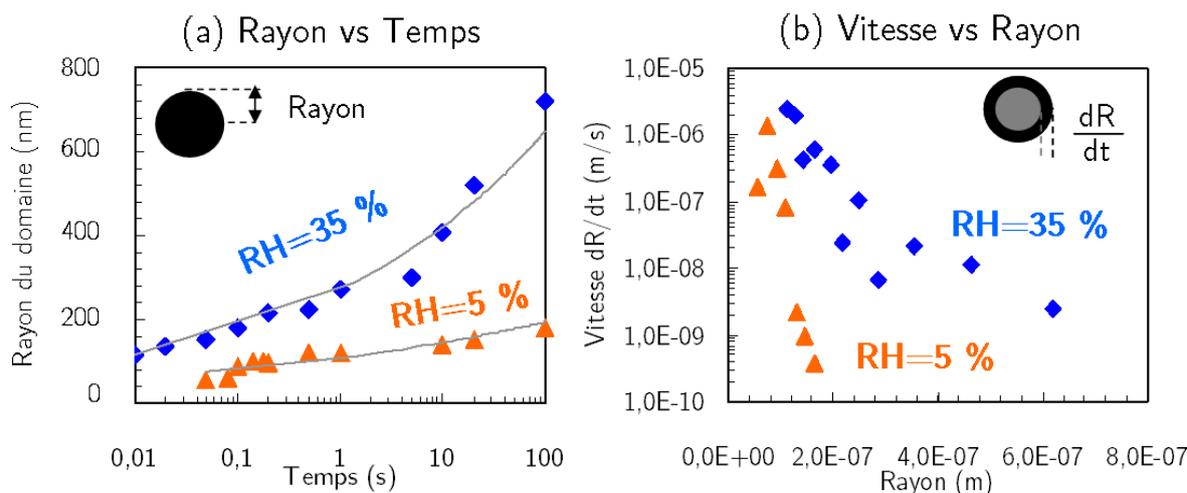


FIGURE 5.11 – Evolution (a) de la taille des domaines (diamètre) en fonction de la durée d'impulsion sous atmosphère ambiante ($RH=35\%$) et sous atmosphère sèche ($RH=5\%$), et (b) de la vitesse de déplacement (dR/dt) en fonction du rayon du domaine.

1. définie comme $V(r^*) = \frac{r(t_2) - r(t_1)}{t_2 - t_1}$ et $r^* = \frac{r(t_2) + r(t_1)}{2}$

5.3.4 Conclusion

Le passage sous atmosphère sèche modifie de manière importante la croissance des domaines sous pointe. Les domaines sont plus petits et croissent plus lentement. Par contre, la dynamique d'évolution reste similaire. On propose dans la section suivante un modèle de formation des domaines basés sur la conduction de surface induite par la couche d'eau. On montre que la diminution de la vitesse de croissance sous atmosphère sèche peut s'expliquer par une réduction de l'épaisseur de la couche d'eau.

5.4 Modélisation de la croissance par conduction de surface

La présence d'eau en surface de la couche ferroélectrique et plus particulièrement sous la pointe est avérée [Weeks *et al.*, 2005, Ewing, 2006]. On a de plus démontré expérimentalement, au travers de l'impact du taux d'humidité, qu'elle influençait de manière non négligeable la croissance des domaines sous pointe. On propose de relier cette dépendance en supposant une conduction de surface supportée par la couche d'eau.

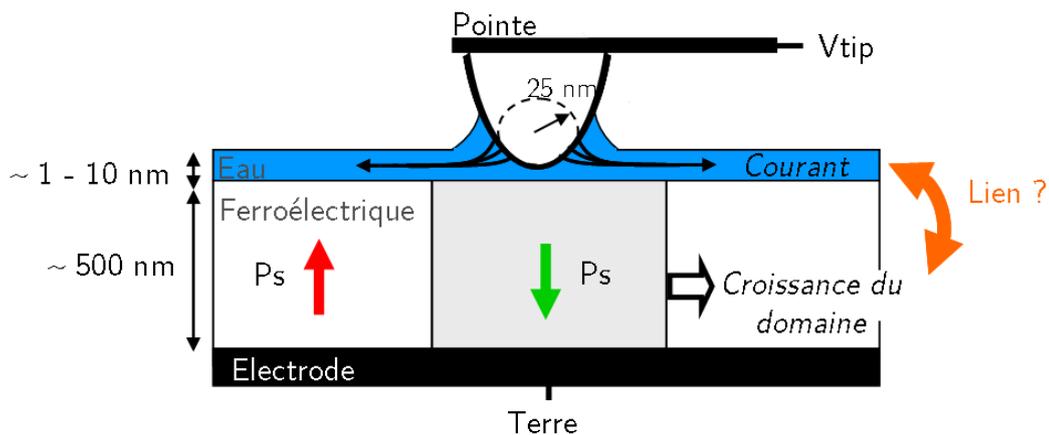


FIGURE 5.12 – Schema de principe du modèle de croissance des domaines sous pointe par conduction de surface.

5.4.1 Principe et description du modèle

L'idée générale du modèle est de considérer les propriétés diélectriques de l'eau et de traiter la croissance des domaines d'un point de vue purement électrique. De cette manière, on prend en compte uniquement la contribution de l'eau et on relie le basculement de la polarisation à l'apport de charges au travers de celle ci (cf. schéma Fig. 5.12).

5.4.1.1 Structure modélisée

Le modèle est réalisé via le logiciel commercial Comsol MutliphysicsTM qui utilise la méthode des éléments finis. La structure étudiée, présentée Figure 5.13, est consitutuée es-

sentiellement de deux éléments d'épaisseur H et d , de longueur L , représentant la couche ferroélectrique et la couche d'eau respectivement. On considère une géométrie axisymétrique, pour s'accorder à la symétrie axiale du champ électrique créé par la pointe. Cette dernière est modélisée par une portion de sphère, de rayon R_t , en contact avec la couche d'eau via un ménisque d'eau de rayon R_m et d'angle θ .

On utilise en bord de la structure des éléments dits "infinis" pour lesquels un changement de variable est effectué,

$$\begin{cases} r' = L \frac{\Delta L}{L + \Delta L - r} \\ z' = z \end{cases}$$

De cette manière, lorsque la "vraie" coordonnée r varie de L à $L + \Delta L$, la "nouvelle" coordonnée r' varie de L à $+\infty$. L'ajout de tels éléments permet de ne pas être influencé par le bord de la couche qui dans le cadre de la simulation ne peut pas être située à plusieurs millimètres de la pointe comme c'est le cas expérimentalement.

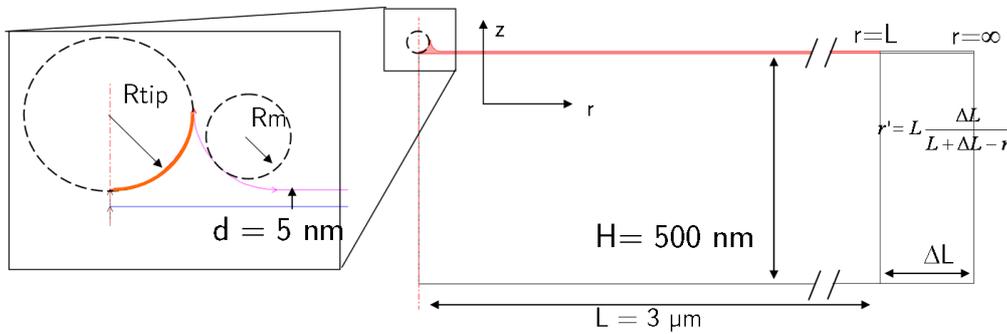


FIGURE 5.13 – Structure modélisée sous Comsol Multiphysics

5.4.1.2 Physique employée

Comme on l'a indiqué en introduction, on considère la croissance des domaines d'un point de vue purement électrique. L'objectif est de modéliser l'évolution du champ électrique créé par la pointe dans l'hypothèse d'une conduction de surface.

On se place dans le cadre de l'électromagnétisme quasi-statique, c'est-à-dire qu'on considère une évolution temporelle du champ électrique en négligeant les champs magnétiques induits. Cela se justifie étant donnée la faible intensité des courants (inférieure au pA). La résolution du problème se traduit par l'équation de conservation de la charge,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{J}) = 0 \quad (5.2)$$

avec ρ la densité volumique de charges libres et \mathbf{J} le vecteur densité de courant, respectivement obtenus depuis l'équation de Maxwell-Gauss $\text{div}(\mathbf{D}) = \rho$ et la loi d'Ohm $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$. Les matériaux sont ensuite définis via leur relation constitutive entre le déplacement électrique, \mathbf{D} , et le champ électrique, \mathbf{E} . Conventionnellement, on écrit,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (5.3)$$

où le vecteur polarisation \mathbf{P} englobe la réponse linéaire, $\varepsilon_0\chi\mathbf{E}$, de tout matériau soumis à un champ électrique et la polarisation spontanée, $\pm\mathbf{P}_s$, dans le cas d'un matériau ferroélectrique i.e.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E} + \mathbf{P}_s \quad (5.4)$$

avec $\chi = \varepsilon_r - 1$ la susceptibilité électrique. Aussi, on réécrit l'équation 5.3 comme,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r\varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}_s \quad (5.5)$$

avec ε_r la constante diélectrique du matériau et \mathbf{P}_s la polarisation spontanée. On préfère l'équation 5.5 car elle permet de distinguer simplement la couche d'eau, pour laquelle la polarisation spontanée est nulle, $\mathbf{P}_s = 0$, de la couche ferroélectrique, pour laquelle $\mathbf{P}_s = f(\mathbf{E}) = \pm\mathbf{P}_s \cdot \mathbf{u}_z$ (dans le cas d'un axe polarisation selon Z). Pour la suite, quand on parlera de polarisation P , on fera référence à la polarisation spontanée, propre à l'état ferroélectrique.

5.4.1.3 Introduction de la polarisation

On s'intéresse au cas d'un ferroélectrique uniaxial tel que le LiTaO_3 , on considère donc les composantes verticales P_z et E_z de la polarisation et du champ électrique. Initialement dirigée selon $+Z$, la polarisation bascule vers son état $-Z$ lorsque le champ électrique dépasse le champ coercitif E_c , fixé à 200 kV/cm (champ coercitif du LiTaO_3 congruent). La transition se fait sur l'intervalle $E_z = [E_c - dE, E_c + dE]$, ce qui permet de modéliser de manière plus réaliste le retournement de la polarisation. On choisit arbitrairement $dE = 0,1 \times E_c$. Mathématiquement, la polarisation est définie au travers d'une fonction de heaviside "adoucie" i.e introduisant cette transition sans effet d'*overshoot*.

Par conséquent, la polarisation telle qu'on la modélise ne possède *pas de propriété de rémanence*. Autrement dit, on ne considère qu'une seule branche du cycle d'hystérésis, comme on peut le voir sur la Figure 5.14. Pour éviter de faire appel à la propriété de rémanence de la polarisation, on ne considèrera que le cas où un potentiel est constamment maintenu sur la pointe.

Un modèle prenant en compte l'effet d'hystérésis a été développé par Serge Gidon [Gidon, 2008]. Plus gourmand en ressource, il n'était pas adapté à une géométrie axiale plus complexe comme celle qu'on souhaite utiliser. De plus, si ce dernier permet de mettre en avant les propriétés d'effacement, il donne des résultats similaires pour la dynamique de croissance. C'est pourquoi on ne considère que le cas d'un "demi cycle d'hystérésis".

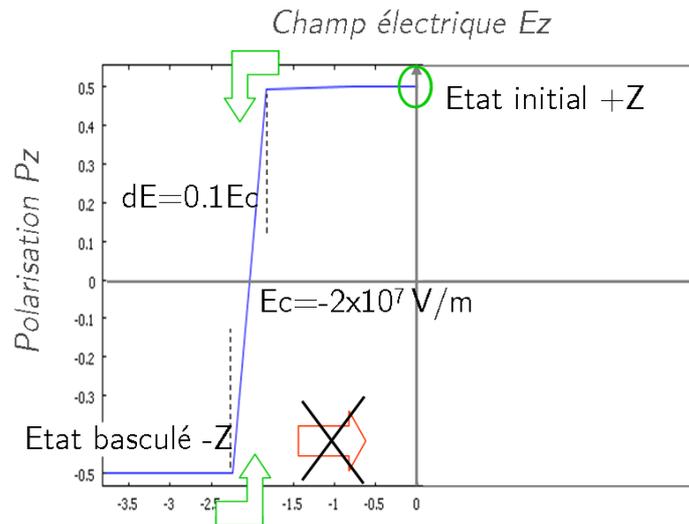


FIGURE 5.14 – Définition de la polarisation, P_z en fonction du champ électrique, E_z . Seul le basculement $+Z \rightarrow -Z$ est considéré, sans propriété de rémanence, permettant une résolution simplifiée et plus rapide, justifié par l'application constante d'un potentiel sur la pointe.

5.4.1.4 Conditions aux limites

On cherche à établir le champ électrique créé par la pointe dans la couche ferroélectrique lorsqu'elle est portée à un certain potentiel, alors que l'électrode inférieure est maintenue à la masse. On obtient ces conditions en appliquant un potentiel V_{tip} sur la portion de sphère modélisant la pointe et en mettant à la terre l'interface inférieure équivalente à l'électrode inférieure.

Les interfaces marquant la frontière entre le système et l'extérieur ont pour condition limite $\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = 0$, avec \mathbf{n} le vecteur normal à la surface, i.e. l'absence de courant sortant ou entrant. On considère de cette manière que le système est isolé électriquement de l'extérieur. Cette hypothèse est justifiée compte tenu des propriétés fortement isolante de l'air entourant l'échantillon.

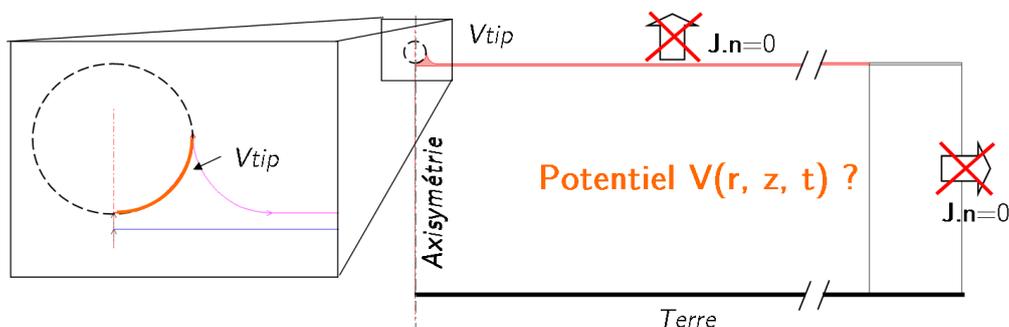


FIGURE 5.15 – Conditions limites appliquées à la structure : La portion de sphère modélisant la pointe est portée au potentiel V_{tip} alors que l'interface inférieure équivalente à l'électrode inférieure est mise à la terre. Outre l'axe de symétrie, toutes les autres interfaces ont pour condition limite l'absence de courant entrant ou sortant.

5.4.1.5 Paramètres nominaux

Les dimensions nominales utilisées sont résumées dans le Tableau 5.1. Ces dernières sont choisies pour correspondre au mieux avec la réalité en veillant à respecter les rapports d'aspect compte tenu des dimensions maximales. En effet, pour des considérations pratiques d'espace mémoire, on ne peut pas modéliser une couche d'eau trop petite au regard de la couche ferroélectrique, car la taille du maillage est en partie dictée par le plus petit volume.

H	500 nm	d	5 nm	L	3 μm
Rt	25 nm	Rm	25 nm	θ	0°

TABLE 5.1 – Dimensions nominales de la structure.

Les paramètres physiques utilisés pour la couche d'eau et pour la couche ferroélectrique sont résumés dans le tableau 5.2. Elles se résument aux propriétés diélectriques de l'eau et du LiTaO_3 . La conductivité de la couche ferroélectrique est supposée égale à 0 car on néglige les effets de courants d'injection alors que celle de l'eau est prise légèrement inférieure à la valeur "bulk".

	Eau	Ferroélectrique (LiTaO_3)
Constante diélectrique	isotrope $\epsilon_r = 80$	anisotrope $\epsilon_a = 51, \epsilon_c = 45$
Conductivité	$\sigma = 0,5 \mu\text{S}/\text{m}$	$\sigma = 0 \mu\text{S}/\text{m}$
Polarisation	$P_s = 0$	$P_s = 0.5 \text{ C}/\text{m}^2$

TABLE 5.2 – Propriétés physiques utilisées.

5.4.2 Formation du domaine

Alors qu'on applique un potentiel constant sur la pointe, on simule l'évolution de la polarisation dans la couche ferroélectrique sur une période de 100 s. La Figure 5.16 trace la distribution de cette dernière à différents temps de simulation. On observe qu'un domaine orienté -Z se forme sous la pointe à partir d'un certain temps, croît rapidement dans la direction verticale, i.e parallèle à l'axe de polarisation, puis seulement après s'étend dans la direction latérale i.e perpendiculaire à l'axe de polarisation. On retrouve ainsi toutes les étapes évoquées au chapitre 1, décrivant le mécanisme de basculement de la polarisation [Shur, 2006] :

1. Nucléation du domaine
2. Croissance verticale, i.e. parallèle à l'axe polaire
3. Croissance latérale, i.e. perpendiculaire à l'axe polaire

En particulier, on observe le phénomène de "domain breakdown" où le domaine prend une forme en aiguille et pénètre dans l'épaisseur de la couche ferroélectrique avant de croître latéralement.

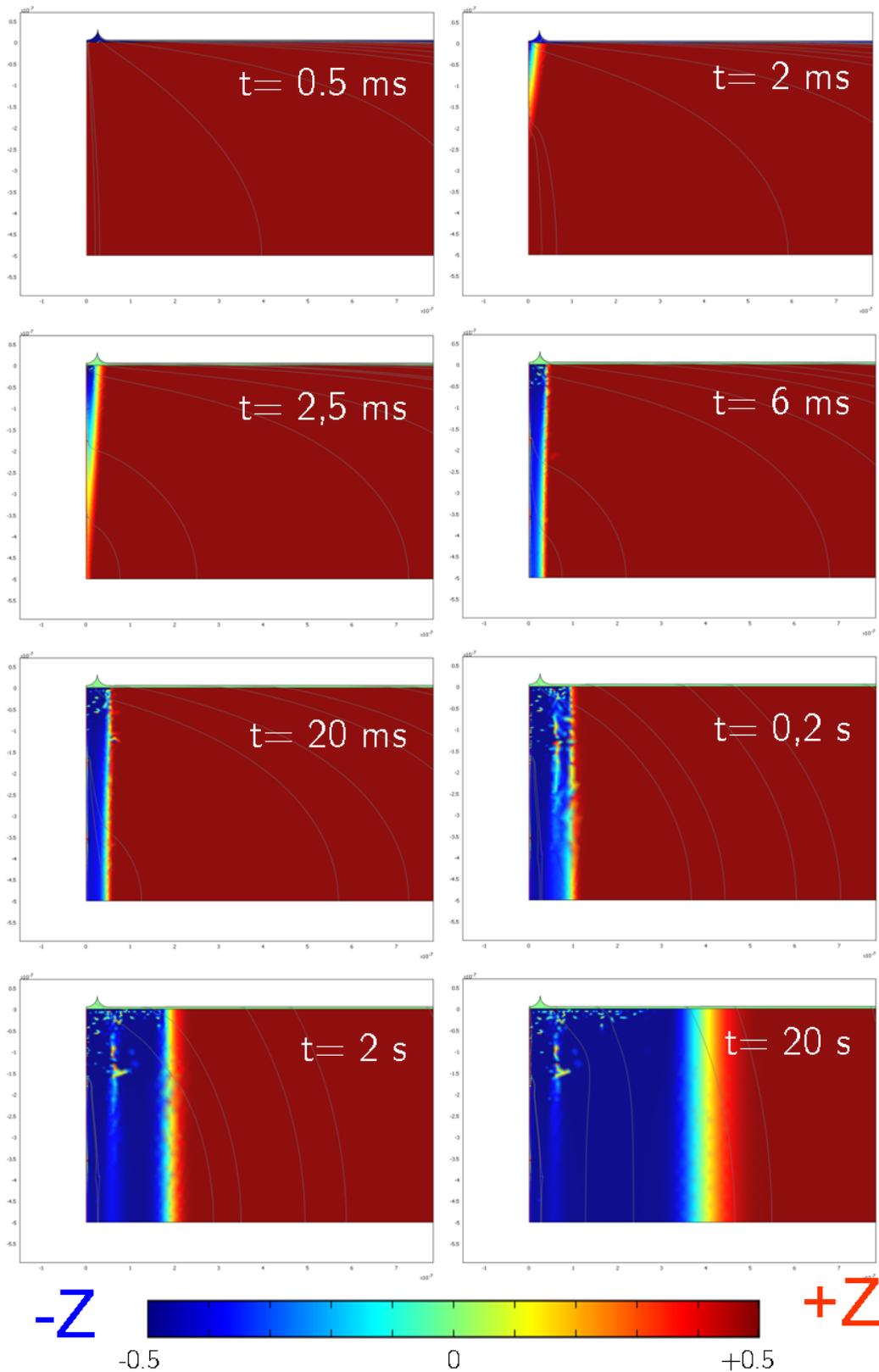


FIGURE 5.16 – Modélisation de la formation d'un domaine ferroélectrique sous pointe : distribution surfacique de la polarisation (déplacement rémanent) pour différents temps de simulation.

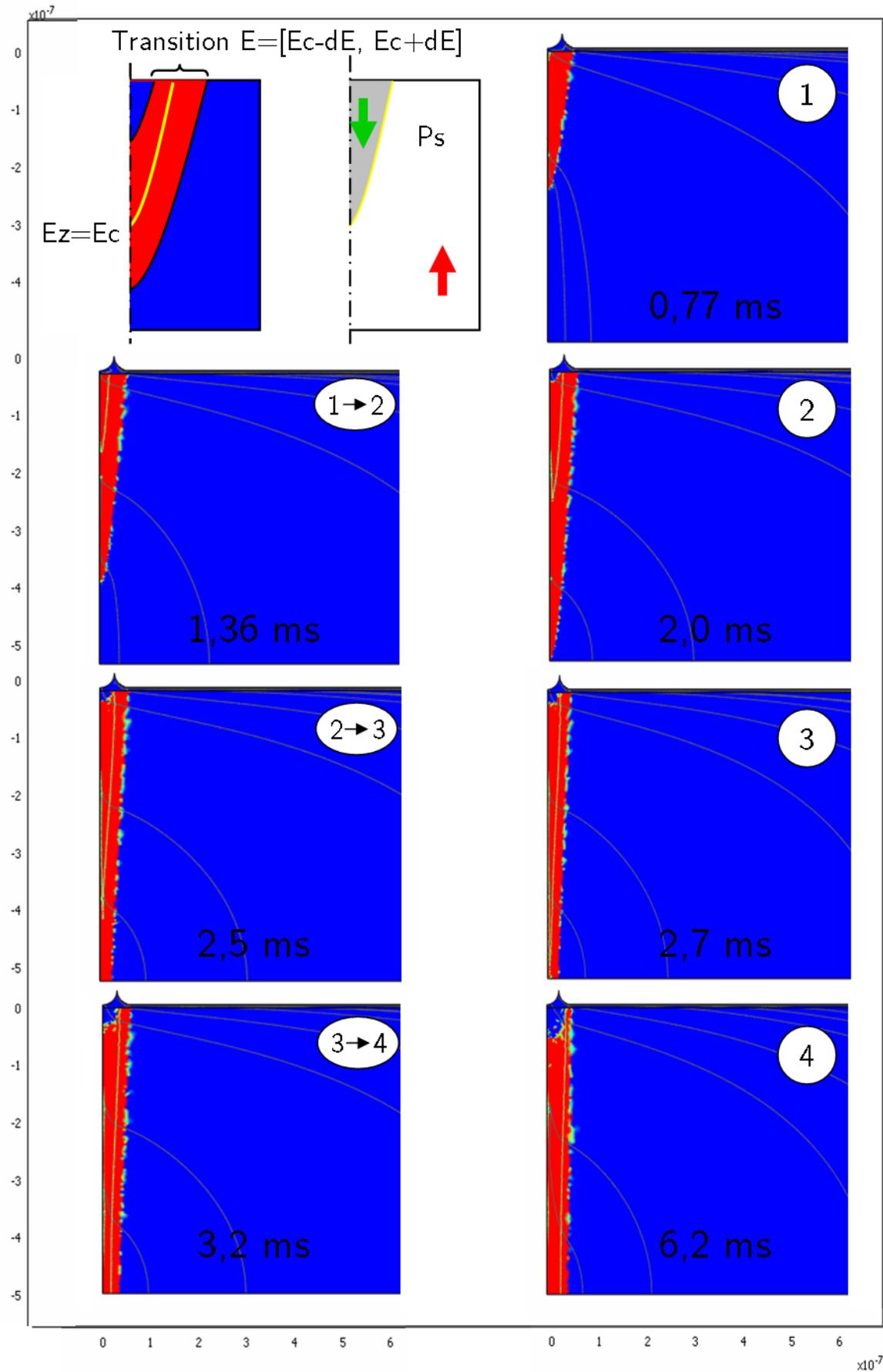


FIGURE 5.17 – Etape initiale de formation du domaine sous la pointe illustrée par l'évolution de la région de transition où $E_z = [E_c - dE, E_c + dE]$. La ligne $E_z=E_c$ donne la frontière du domaine.

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2011ISAL0002/these.pdf>

© A. Brugère], [2011], INSA de Lyon, tous droits réservés

5.4.2.1 Croissance verticale du domaine

Le terme “domain breakdown” est introduit par Molotskii qui prédit que le domaine ferroélectrique créé sous la pointe minimise son énergie en s’allongeant dans la direction du champ électrique [Molotskii *et al.*, 2003]. Expérimentalement, cette forme d’aiguille est observée en particulier dans les cristaux où l’épaisseur du ferroélectrique est telle que le domaine n’a pas le temps d’atteindre l’électrode inférieure [Rosenman *et al.*, 2003, Busacca *et al.*, 2006].

La Figure 5.17 montre (pour une tension de 20 V) l’évolution de la région de “transition” (en rouge) où le champ électrique E_z est compris entre $E_c - dE$ et $E_c + dE$ i.e dans l’intervalle de basculement de la polarisation. La région bleue comprise entre la région de transition et la pointe correspond à la zone de la couche où le champ est supérieur à $E_c + dE$, alors que la région au delà de la région de transition correspond à un champ électrique inférieur à $E_c - dE$. Autrement dit la première correspond à la partie de la couche qui vient de basculer alors que la seconde ne l’a pas encore fait. Enfin la ligne jaune correspond à l’isochamp $E_z = E_c$ et donne donc la frontière du domaine en formation.

En s’appuyant sur la Figure 5.17, nous pouvons décrire la formation du domaine suivant un certain nombre d’étapes :

1. Un embryon de domaine se forme (à $T_1 = 0,8$ ms) lorsque le champ électrique atteint le champ coercitif E_c .
2. Le domaine, en forme d’aiguille, progresse lentement vers l’électrode inférieure jusqu’à ce que la région de transition atteigne le bas de la couche (à $T_2 = 2$ ms). L’extrémité du domaine est alors à $l_2 = 200$ nm de la surface. La base du domaine par contre reste constante, environ égale à la taille de la pointe.
3. La progression du domaine devient plus rapide, et ce dernier atteint l’électrode inférieure (à $T_3 = 2,7$ ms).
4. Le domaine croît latéralement au niveau de son extrémité inférieure jusqu’à atteindre la taille de son extrémité supérieure et former un cylindre (à $T_4 = 6,2$ ms). Débute alors la croissance latérale du domaine.

C’est à ces 4 étapes que font référence les indices portés sur la Figure 5.17. On trace sur la Figure 5.18 l’évolution de la longueur du domaine en fonction du temps. On retrouve les deux régimes de croissance, lent et rapide, décrits aux étapes 2 et 3 respectivement. Une évaluation linéaire de la vitesse pour chacun de ces deux régimes donne,

$$\begin{aligned} v_2 &= 0,2 \text{ mm/s} \\ v_3 &= 0,5 \text{ mm/s} \end{aligned} \tag{5.6}$$

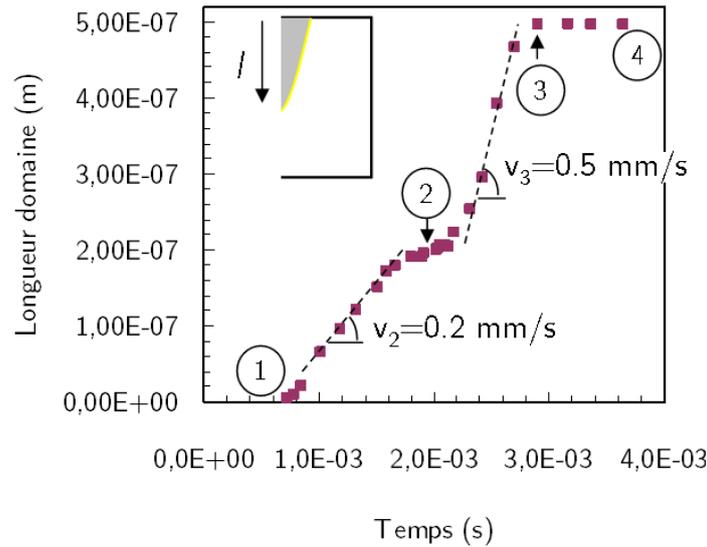


FIGURE 5.18 – Croissance verticale du domaine : évolution de la longueur du domaine en fonction du temps (pour $V_{tip}=20$ V).

Régimes de croissance La progression du domaine est dictée par l'évolution de la région de transition, puisque pour rappel, la polarisation ne bascule que là où le champ électrique dépasse le champ coercitif. Dans la première phase de croissance verticale, la région de transition possède une frontière chargée avec le reste de la couche dont la polarisation est toujours égale à $P = +P_s$. Cette frontière est chargée car à l'intérieur de la région de transition, la polarisation a entamé son basculement i.e $P = +P_s - \Delta P$. Cela entraîne une répulsion Coulombienne qui s'oppose à la progression de la région de transition et donc à celle du domaine.

Dans la seconde phase de croissance, la région de transition a atteint l'électrode inférieure et comme pour un véritable domaine, sa surface est compensée par les charges de l'électrode. La progression du domaine devient beaucoup plus rapide car, par construction, le basculement de la polarisation se fait progressivement depuis $P = +P_s$ à $P = -P_s$ sur la largeur de champ électrique $2dE$. Or cette largeur de champ électrique se retrouve spatialement étendue sur toute l'épaisseur de la couche ferroélectrique. La répulsion Coulombienne à la frontière du domaine est donc bien inférieure.

Il est intéressant de noter qu'on trouve dans la littérature une étude de Molotskii sur la prise en compte de la répulsion Coulombienne comme force motrice de la croissance du domaine et expliquant le phénomène de "domain breakdown" [Molotskii et Shvebelman, 2006]. La croissance du domaine est alors similaire à de la "friction visqueuse" i.e $v \sim \mu E$ avec μ la mobilité du domaine. Notre approche s'avère assez similaire à la différence près qu'on introduit cette largeur de transition. Plus généralement, cela revient à considérer la croissance des domaines comme un phénomène non activé thermodynamiquement.

5.4.2.2 Courant de basculement

On s'intéresse dans cette section au courant traversant la pointe pendant la phase de croissance verticale de formation du domaine i.e. entre 0 et 10 ms. Le basculement de la

polarisation implique l'existence d'un courant de basculement, ce qui nécessite l'apport de charges depuis la pointe. A mesure que la polarisation bascule, elle attire des charges, qui de fait ne diffusent pas au delà du contact de pointe. De cette observation, on peut déduire que la totalité du courant de pointe pendant cette période correspond au courant de basculement.

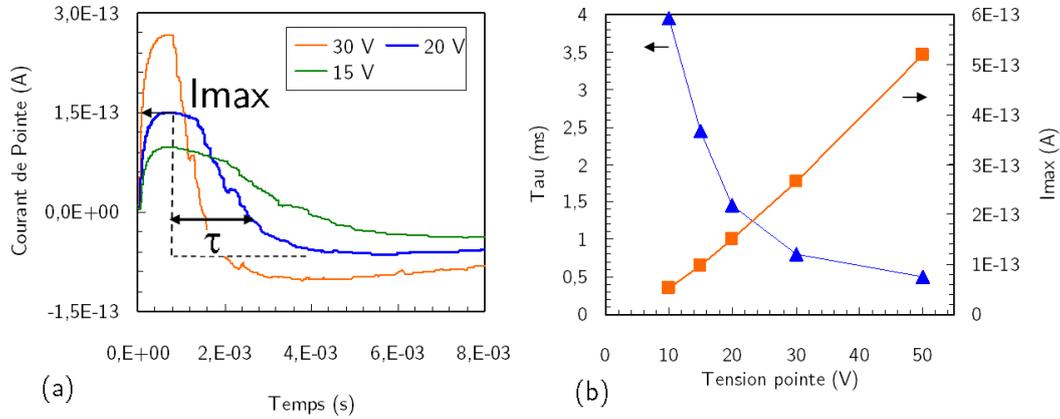


FIGURE 5.19 – (a) Courant de pointe simulé pendant la formation du domaine ferroélectrique pour différentes amplitudes de tensions (15, 20 et 30 V). On considère l'intervalle de temps [0 ; 8 ms] pendant lequel le domaine croît verticalement. (b) Dépendance en tension des paramètres I_{max} et τ .

La Figure 5.19(a) trace le courant de pointe pour différentes amplitudes de tensions. On observe pour une tension de 20 V un pic à $I_{max} = 0,15$ pA suivi d'une décroissance exponentielle avec une constante de temps $\tau = 1,45$ ms. Le courant atteint une valeur seuil au bout d'environ 6 ms, ce qui correspond à la fin de la croissance verticale du domaine sous la pointe (voir Fig. 5.16).

Dépendance de I_{max} et τ Des courbes de courants, on tire la Figure 5.19(b) montrant la dépendance des deux paramètres I_{max} et τ avec la tension². On observe que I_{max} suit une progression linéaire alors que la constante de temps s'accorde bien à une loi de la forme,

$$\tau = \frac{a}{V - V_{th}} \quad (5.7)$$

avec $a = 22,3$ V.s et $V_{th} = 4,52$ V. Or il s'agit exactement de la dépendance observée expérimentalement lors de la polarisation de capacités ferroélectriques [Merz, 1954, ning Zhu *et al.*, 1995, Miller et Savage, 1958], avec un temps de basculement exprimé comme,

$$t_s = \beta H \frac{1}{E - E_{th}} \quad (5.8)$$

avec H l'épaisseur de la couche ferroélectrique, E_{th} un champ électrique critique et β une constante associée à la mobilité de la paroi de domaine [Merz, 1956]. Plus précisément, cela correspond au régime de champ élevé où le basculement de la polarisation peut être considéré comme un processus non activé thermodynamiquement. Le champ électrique critique (sorte d'équivalent du champ coercitif mais d'intensité inférieure) distingue les

2. On considère la constante de temps et non le temps de basculement car celui-ci n'est pas clairement défini puisque la croissance du domaine se poursuit après la phase de croissance verticale. On peut supposer que l'évolution de l'un est similaire à l'évolution de l'autre.

deux régimes de croissance : activée thermodynamiquement ou non. C'est justement l'approche choisie par le modèle, à savoir d'autoriser le basculement uniquement lorsque le champ électrique dépasse la valeur du champ coercitif. Cela revient à dire que l'on ne considère que l'énergie électrique apportée au système. On retrouve ainsi la remarque faite plus haut au sujet de la croissance de type friction.

Il est intéressant de noter que la relation réellement mesurée est $t_s = \beta H^2 / (V - V_{th})$ puisque c'est la tension à laquelle on a accès (le champ électrique est ensuite déduit via $E = V/H$ puisque les mesures sont faites sur des électrodes). On retrouve ainsi l'observation faite au Chapitre 4 du temps minimal de formation des domaines. En se fiant à cette seconde équation, on peut extraire de la simulation le coefficient $\beta = 8,90 \times 10^{10}$ Vs/m². Cette valeur est à comparer avec la valeur expérimentale, $\beta_{exp} = 1,3 \times 10^9$ Vs/m², extraite d'une publication de Zhu *et al.* sur la polarisation de cristaux de LiTaO₃[ning Zhu *et al.*, 1995].

5.4.2.3 La pointe comme site de nucléation

Dans les expériences de Merz et Miller [Merz, 1954, Miller et Savage, 1958], i.e sous électrode, le basculement de la polarisation se fait par une multitude de germes de domaines qui chacun croissent verticalement puis latéralement, pour éventuellement fusionner et finalement faire basculer tout le volume. Ces germes naissent des défauts de surface ou autres irrégularités favorisant leur nucléation. Ainsi, on peut considérer que le modèle simule la croissance d'un seul de ces germes et qu'alors le champ électrique de la pointe est équivalent au champ électrique à proximité d'un défaut de surface où la nucléation est initiée. Autrement dit la pointe est équivalente à un site de nucléation. On retrouve le résultat théorique de Molotskii, évoqué au chapitre 1 [Molotskii, 2003].

5.4.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Observer expérimentalement la formation du domaine ferroélectrique sous la pointe n'est pas possible via la PFM. De même, il est difficilement envisageable de mesurer des courants de l'ordre de 1×10^{-13} A. Par contre, on peut se fier à la durée minimale d'écriture et à la taille minimale de domaine observé. Ces deux paramètres sont liés et renvoient au plus petit domaine stable que l'on puisse former. Nous avons vu au chapitre 3 que :

- En moyenne, un domaine s'obtient pour une durée d'application de la tension minimale de 1 ms (pour une amplitude moyenne de 20 V)
- Cette durée peut être diminuée si la tension est augmentée, et suit une évolution du type $T \sim (V - V_{th})^{-n}$ avec $1 \leq n \leq 5$.
- La taille minimale des domaines est de l'ordre de 50 à 100 nm
- Diminuer la durée d'application de la tension en augmentant son amplitude conduit à la même taille de domaine.

Dans la section précédente, on a également vu que sous atmosphère sèche :

- Pour une même tension, la durée minimale d'application de la tension doit être augmentée
- La taille du domaine obtenu pour des mêmes conditions d'écriture est plus petite

5.4.3.1 Taille minimale du domaine

En se basant sur le modèle présenté, on peut relier la taille minimale de domaine observé à la taille du contact. Comme on peut le voir sur la Figure 5.16, le domaine croit verticalement à partir d'un embryon initial dont le rayon correspond au rayon de contact, fonction du rayon de la pointe et du ménisque d'eau. Réduire le taux d'humidité diminue la taille du ménisque d'eau et diminue la taille du contact, ce qui explique pourquoi on observe des domaines plus petits sous atmosphère sèche.

Pour une très faible épaisseur de couche ferroélectrique, le modèle prédit une taille minimale de domaine en réalité inférieure à la taille du contact. La Figure 5.20 montre la formation d'un domaine dans une couche de 50 nm d'épaisseur (une tension de 2 V est appliquée sur la pointe). On constate qu'on obtient un domaine traversant de rayon égal à 5 nm. Ce résultat est en accord avec l'expérience et explique pourquoi par exemple le groupe de Cho *et al.* parvient à former des domaines de seulement 3 nm de diamètre dans des films minces de 30 nm et ce malgré une pointe de 25 nm de rayon [Tanaka *et al.*, 2008].

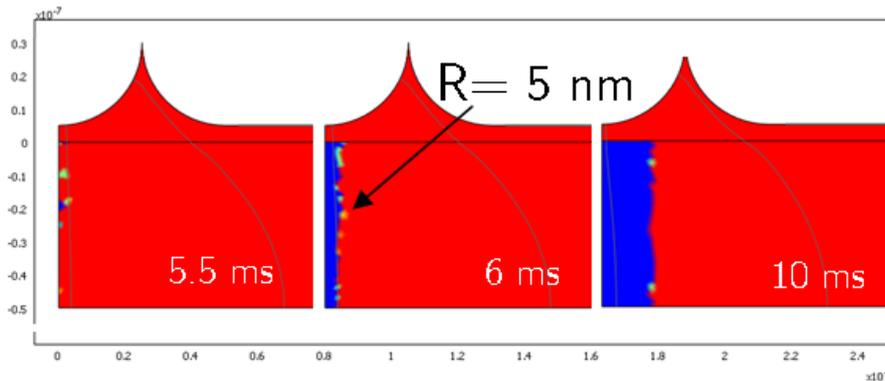


FIGURE 5.20 – Modélisation de la formation d'un domaine de 5 nm de rayon dans une couche ferroélectrique de 50 nm d'épaisseur pour une tension appliquée de 2 V.

5.4.3.2 Durée minimale d'écriture

Le domaine sous pointe est stable s'il traverse toute l'épaisseur de la couche ferroélectrique, car alors il ne possède pas de frontière chargée. On peut donc relier la durée minimale d'application de la tension au temps nécessaire pour que le domaine atteigne le bas de la couche. Or la simulation montre que ce temps est justement de l'ordre de la milliseconde, en accord avec l'expérience. On observe de plus une similarité entre la dépendance en tension du temps de basculement et de celle de la durée minimale. Dans l'exemple de la Figure 5.20 où l'on considère une couche de 50 nm, le domaine germe et atteint l'électrode inférieure bien plus rapidement, en 0,5 ms contre 3 ms pour la couche de 500 nm. Cela implique que pour former des domaines stables en un temps court, il est nécessaire d'avoir des films minces, comme on l'évoquait au chapitre 4 [Tanaka *et al.*, 2008].

Le modèle montre également qu'augmenter la tension diminue le temps de basculement, mais que le domaine reste confiné à la taille de pointe. Ainsi on retrouve bien le fait qu'on puisse diminuer le temps d'écriture en augmentant la tension mais sans qu'on diminue la taille du domaine.

5.4.3.3 Dans un cristal

En considérant une couche infiniment épaisse, on modélise la formation d'un domaine dans un cristal. Comme on peut le voir sur la Figure 5.21, le champ électrique sous la pointe est suffisamment intense pour induire un germe de domaine mais celui-ci ne se maintient pas et se retracts malgré le potentiel maintenu sur la pointe. Cette disparition du domaine s'explique par l'absence de rémanence de la polarisation, et donc ne reflète a priori pas la réalité. Cependant, cette simulation met en valeur le champ dépolarisant qui naît de la formation du domaine et pourrait expliquer l'allure des cycles d'hystérésis PFM observés dans des échantillons de LiTaO_3 amincis à des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de microns.

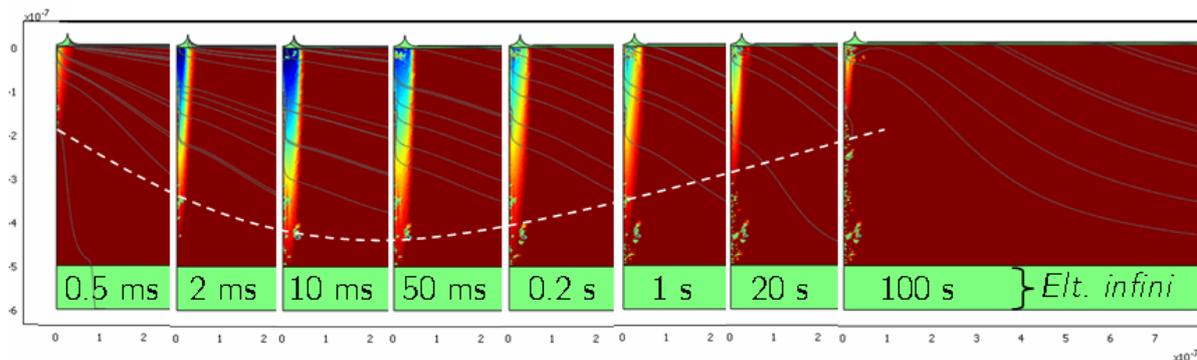


FIGURE 5.21 – Formation d'un domaine dans une couche infiniment épaisse en utilisant un élément infini en bas de la couche.

Un de ces hystérésis, obtenu par PFM en mode *in-field*, est présenté Figure 5.22. On observe un basculement de l'état $+Z$ vers l'état $-Z$ autour de -10 V (tension appliquée sur l'électrode inférieure). Puis lorsque la tension appliquée évolue entre -30 et 0 V, le signal PFM suit quasiment la même courbe qu'à l'aller (i.e entre 0 et -30 V). On peut ainsi déduire du modèle que le cycle mesuré par PFM rend compte de la formation d'un germe de domaine sous la pointe qui pénètre dans la couche ferroélectrique mais n'atteint pas l'électrode inférieure. De ce fait lorsque la tension appliquée retourne à 0 V il relaxe, repoussé par le champ dépolarisant. Ainsi, dès que la tension devient inférieure à la tension coercitive, le champ électrique créé par la pointe n'est plus suffisant pour maintenir le domaine qui donc se retracts.

Cet exemple montre également que le basculement de la polarisation influe sur le champ électrique présent dans la couche. On retrouve cet aspect en considérant le cas d'une couche simplement diélectrique.

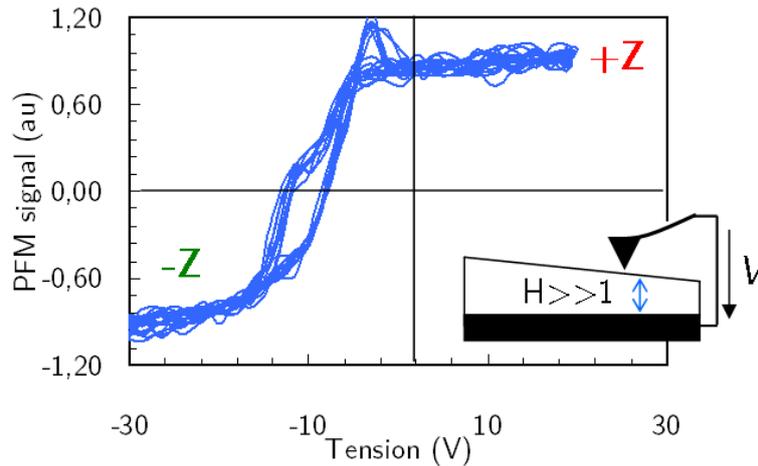


FIGURE 5.22 – Cycle d’hystérésis *in-field* mesuré par PFM sur un échantillon de LiTaO₃ dit épais i.e. aminci à une épaisseur de l’ordre de la dizaine de microns.

5.4.3.4 Champ électrique dans un diélectrique

Le champ électrique créé par la pointe dans la couche ferroélectrique est souvent obtenu en considérant cette dernière comme une couche diélectrique rigide, i.e sans prendre en compte ni les effets de la polarisation ni les effets de contraintes [Kalinin et Bonnell, 2002, Molotskii, 2003, Paruch *et al.*, 2006, Pertsev *et al.*, 2008]. L’impact du champ électrique sur la couche ferroélectrique est ensuite traité indépendamment.

La Figure 5.23 montre l’évolution de la région où $E_z = [Ec - dE, Ec + dE]$ i.e la même série d’image que pour le cas ferroélectrique. La couche diélectrique est caractérisée par les mêmes propriétés diélectriques du LiTaO₃ mais avec une polarisation spontanée égale à 0. On constate que la forme et l’évolution est totalement différente (on observe ici la conséquence de l’établissement du potentiel dans la couche d’eau). En considérant cette distribution du champ électrique, on aurait alors un domaine arrondi n’atteignant pas l’électrode inférieure. Il s’avère ainsi que la répartition du champ électrique est dictée par le basculement de la polarisation.

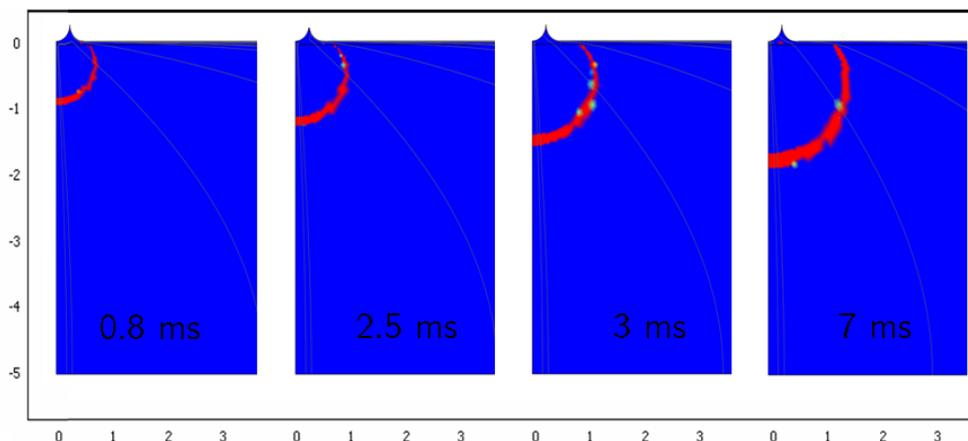


FIGURE 5.23 – Champ électrique de la pointe dans une couche diélectrique : évolution de la région où $E_z = [Ec - dE, Ec + dE]$, équivalent à la région de transition du cas ferroélectrique.

En effet, en considérant de nouveau le modèle avec une couche ferroélectrique, différentes simulations ont été faites en prenant des domaines constants ou variants avec le temps mais indépendamment du champ électrique. Aucune influence n'a été observée. On montre l'exemple de la Figure 5.24 où un domaine a été artificiellement formé dans la couche ferroélectrique en considérant une *polarisation constante* $Ps = -0.5$ entre $R = 0$ et $R = 1 \mu\text{m}$, et $Ps = +0.5$ au delà. Le modèle calcule l'évolution du champ électrique et plus particulièrement l'isovaleur $E_z = E_c$ (bien que cette valeur n'ait pas d'importance vis-à-vis d'un quelconque basculement). On observe que la présence du domaine n'influe pas la propagation du champ électrique, qui évolue de manière similaire avec ou sans le domaine.

Ce résultat montre ainsi que la présence de la polarisation influence de manière importante la distribution du champ électrique dans la couche. Il serait donc intéressant (voir nécessaire) de prendre en compte cette influence dans les modélisations analytiques présentées dans la littérature.

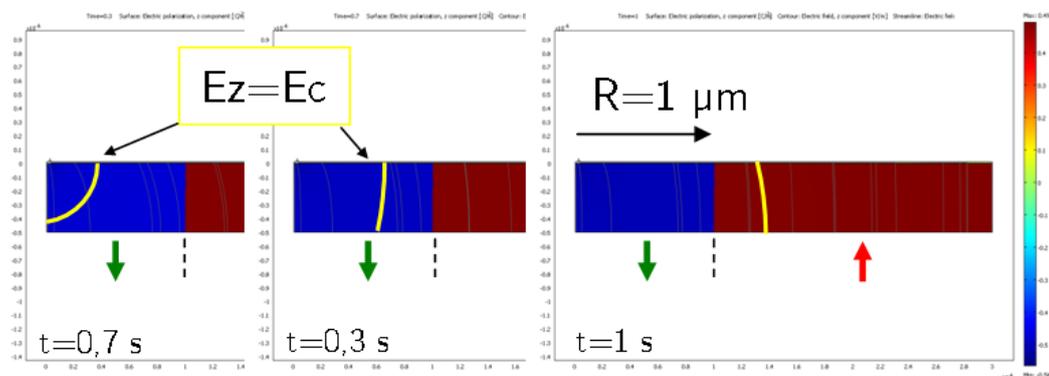


FIGURE 5.24 – Evolution de l'isovaleur $E_z = E_c$ de la composante verticale du champ électrique au cours du temps dans une couche ferroélectrique possédant des domaines immobiles.

5.4.4 Croissance latérale du domaine

Après avoir traversé toute l'épaisseur de la couche ferroélectrique, le domaine croît latéralement. On constate que la paroi de domaine se déplace uniformément sur toute l'épaisseur de la couche, ce qui expliquerait pourquoi expérimentalement les domaines formés sous pointe sont circulaires.

5.4.4.1 Analogie électrique

La croissance latérale du domaine peut se comparer à la propagation du potentiel le long d'une ligne électrique, qu'on schématise par des résistances et des capacités en cascade (voir Fig. 5.25). En effet, la polarisation bascule au delà du contact de pointe parce que les charges apportées par la pointe "diffusent" dans la couche d'eau. Mais la diffusion n'est pas instantanée car le déplacement des charges est dicté par les propriétés résistives et capacitives du système, de la même manière que pour une ligne électrique. Dans le cas ferroélectrique, l'apport de charges correspond au basculement de la polarisation (i.e au courant de déplacement). Un modèle analytique est présenté en Annexe A.4.

Cette analogie électrique nous apparaît intéressante car elle permet d'imager simplement le processus de basculement de la polarisation. La philosophie du modèle se base ainsi sur cette idée.

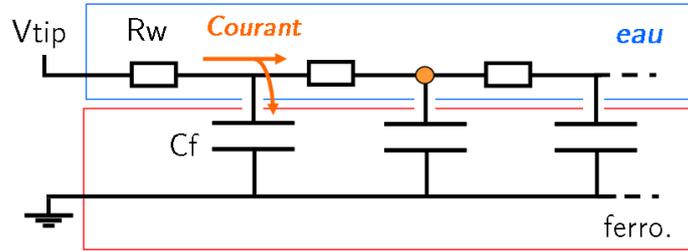


FIGURE 5.25 – Schéma RC équivalent à la couche ferroélectrique avec le film d'eau.

5.4.4.2 Evolution du rayon de domaine

Les expériences PFM nous permettent d'accéder à la croissance du domaine ferroélectrique via l'évolution de son rayon. On compare donc les résultats expérimentaux avec ceux obtenus par la simulation. Le rayon du domaine simulé est donné par la position de la frontière où $P=0$.

La Figure 5.26 trace l'évolution du rayon de domaine obtenu d'après le modèle et comparée aux résultats expérimentaux. Ces derniers ont été obtenus sur l'échantillon LTO_Cr-Z dans des conditions atmosphériques normales. On les préfère à ceux présentés dans la section 5.3 car on a mesuré la croissance temporelle pour différentes valeurs de tension.

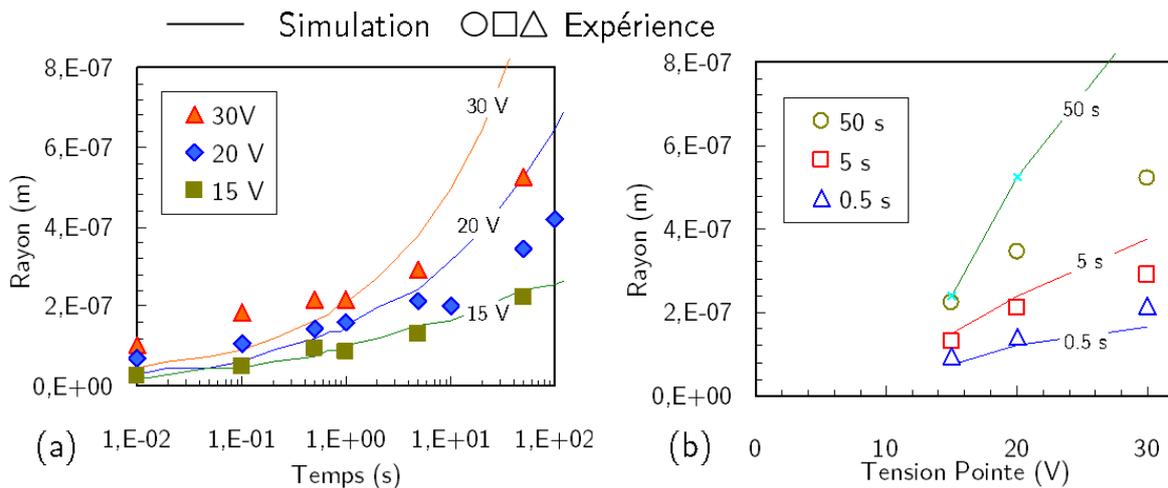


FIGURE 5.26 – Simulation de l'évolution du rayon du domaine en fonction de (a) la durée d'application et de (b) l'amplitude de la tension, comparée aux résultats expérimentaux (obtenus en condition ambiante sur l'échantillon LTO_Cr-Z).

Qualitativement La simulation de croissance du domaine donne une évolution similaire avec celle observée expérimentalement : On observe une dépendance temporelle supra-logarithmique, du type $R \sim t^n$ et une dépendance en tension linéaire, mais légèrement

incurvée tout comme les valeurs expérimentales. On peut noter qu'en considérant une conductivité non nulle pour la couche ferroélectrique, on observe un rayon de saturation du domaine (cf. Figure 5.27). En effet, le courant apporté par la pointe passe entièrement dans la couche et les charges ne diffusent plus au delà du rayon de saturation. Expérimentalement, on pourrait observer une situation similaire si un défaut était présent dans le film de sorte qu'il entraîne un court-circuit dans la structure.

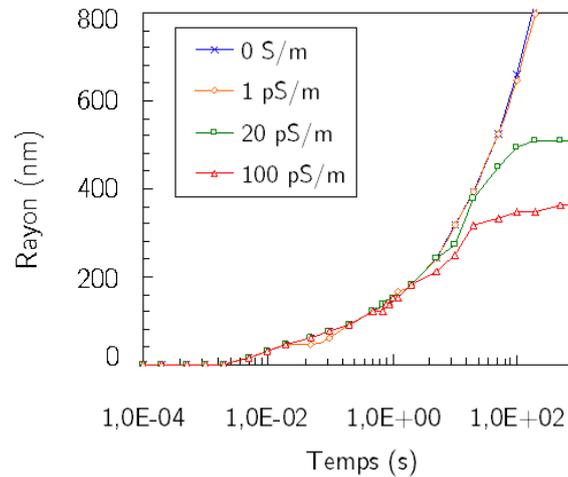


FIGURE 5.27 – Evolution du rayon de domaine simulé pour différentes conductivités de la couche ferroélectrique, 0, 1, 20 et 100 pS/m.

Quantitativement Avec les paramètres utilisés (notamment la conductivité de l'eau), la vitesse de croissance est trop rapide. L'évolution du rayon en $R \sim t^n$ donne des coefficients $n = 0,28, 0,34$ et $0,37$ pour les trois niveaux de tension utilisés 15, 20 et 30 V. Expérimentalement, les valeurs sont plus faibles (on obtient $n = 0,25, 0,19$ et $0,18$ pour 15, 20 et 30 V) et l'impact de la tension sur le coefficient n est inverse. Lorsqu'on trace la vitesse de déplacement en fonction du temps, on obtient une bonne correspondance avec les valeurs expérimentales comme le montre la Figure 5.28(a). Par contre, lorsqu'on trace cette même vitesse en fonction du rayon du domaine, on constate que le modèle la surestime pour les grandes valeurs du rayon.

Il y a plusieurs raisons possibles pour expliquer cette surestimation, en premier lieu le choix des paramètres du système et notamment les caractéristiques de la couche d'eau.

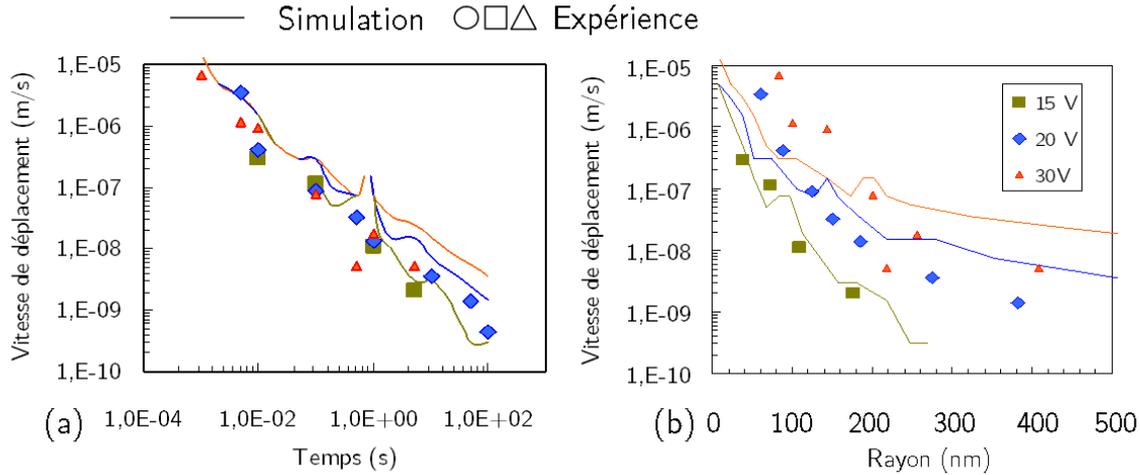


FIGURE 5.28 – Vitesse de déplacement de la paroi en fonction du temps (a) et en fonction du rayon du domaine (b). Données extraites à partir des valeurs présentées Figure 5.26.

5.4.4.3 Impact des paramètres de la couche d'eau

La Figure 5.29 présente l'impact de la conductivité et de l'épaisseur de la couche d'eau sur l'évolution du rayon de domaine. Les simulations sont faites pour une tension appliquée sur la pointe de 20 V. On constate que la croissance est plus rapide lorsque la conductivité ou l'épaisseur est augmentée. La comparaison avec les points expérimentaux montrent une meilleure correspondance avec la courbe à $\sigma = 0,1 \mu\text{S/m}$. Par contre, les valeurs du rayon pour les temps faibles ($< 10^{-1}$ s) laissent penser que la taille du contact (via l'épaisseur de la couche d'eau) est plus importante.

L'impact des paramètres de la couche d'eau se comprend au travers de la notion de courant de basculement précédemment introduite. Augmenter la conductivité et l'épaisseur de l'eau (i.e la section de passage du courant) diminue la résistance de la couche d'eau et donc diminue le temps d'accès des charges nécessaires au basculement. Dans cette optique, la réduction de la vitesse de croissance latérale sous atmosphère sèche peut s'expliquer par une diminution de l'épaisseur de la couche d'eau.

Outre les caractéristiques de la couche d'eau, la taille de la pointe et le rayon de contact du ménisque influencent la croissance des domaines. L'épaisseur de la couche ferroélectrique joue également un rôle. Un certain nombre de paramètres doivent donc être optimisés pour obtenir une bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales. La résolution étant empirique (pour chaque paramètre, on effectue une simulation), il n'a pas été possible de déterminer avec précision quel jeu de paramètres permet de retrouver les données expérimentales. Cependant l'intérêt de ce modèle est de montrer qu'une dynamique similaire de croissance des domaines s'observe lorsqu'on ne considère que la contribution de la couche d'eau. Aussi, compte tenu des simplifications retenues, il n'est pas forcément pertinent de chercher à faire correspondre les données expérimentales avec le modèle. En effet, d'autres mécanismes entrent en jeu dans la croissance des domaines. Notamment, on peut évoquer un certain nombre de raisons conduisant à une croissance réelle moins rapide :

Défauts dans la couche Il a été montré que les défauts présents dans la couche ferroélectrique modifient la vitesse de croissance des domaines [Paruch *et al.*, 2005, Pertsev *et al.*, 2008, Tybell *et al.*, 2002]. L'étude de la relaxation des domaines

dans les échantillons de LTMOI montre que la paroi de domaine adopte une configuration irrégulière causée par la présence de défauts dans la couche (voir Chapitre 7).

Stabilisation du domaine La croissance des domaines tirée des simulations correspond à l'évolution du domaine au cours de sa formation. Or expérimentalement, on observe le domaine après sa formation. Il est donc possible que ce dernier se retracte légèrement du fait par exemple d'une compensation incomplète à sa frontière réduisant ainsi le taux de croissance mesuré.

Inhomogénéité de la couche d'eau Le modèle considère le cas idéal d'une couche d'eau parfaitement plate et continue et possédant une conductivité constante. Or il est plus que probable qu'elle soit en réalité inhomogène et que sa conductivité le soit également.

Ecrantage La conduction est assurée par les ions présents dans le film d'eau. Or dans ce cas là, on peut s'attendre à des phénomènes d'écrantage causés par l'accumulation de ces ions au niveau de la pointe (comme c'est le cas dans une électrolyse) réduisant le champ électrique dans la couche ferroélectrique.

5.4.5 Activation thermodynamique

A l'échelle macroscopique, le basculement de la polarisation est défini au travers du cycle d'hystérésis et du champ coercitif. Mais ce dernier n'apparaît pas dans les théories microscopiques où l'on considère le processus de basculement comme un phénomène thermodynamiquement activé [Jona et Shirane, 1962]. En effet, à l'échelle microscopique, toute énergie est susceptible de faire basculer l'atome "ferroélectrique" vers son état opposé de polarisation. La croissance d'un domaine est ainsi ramenée à un mécanisme de transition de phase.

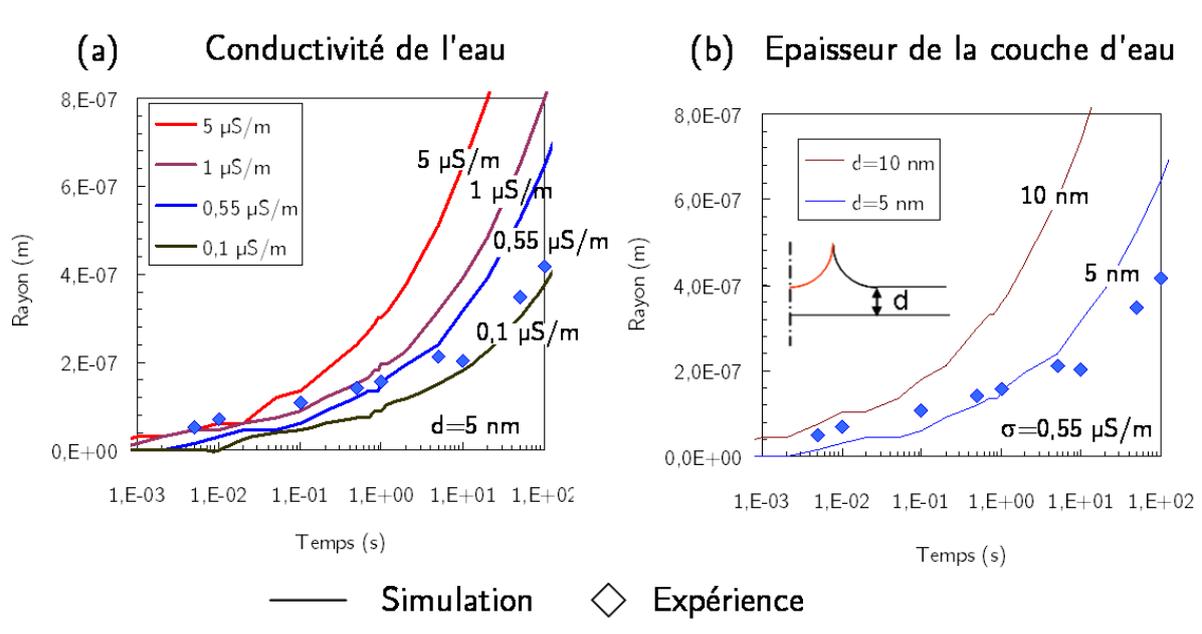


FIGURE 5.29 – Impact des paramètres de la couche d'eau : (a) conductivité et (b) épaisseur sur la croissance du domaine. Les courbes simulées (lignes) sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues pour $V_{tip}=20$ V.

Dans les expériences de Merz et Miller évoquées précédemment, il est observé que la polarisation peut être inversée pour toute valeur du champ électrique appliqué, à condition qu'on le maintienne suffisamment longtemps [Merz, 1956, Miller et Savage, 1958]. A faible champ, le temps de basculement suit une loi du type,

$$t_s \sim \exp\left(-\frac{E_{ac}}{E}\right) \quad (5.9)$$

avec E_{ac} un champ d'activation inférieur au champ coercitif mesuré sur les cycles d'hystérésis. De cette expression est déduite l'expression de déplacement latéral de la paroi de domaine,

$$v = \frac{dr}{dt} = v_\infty \exp\left(-\frac{E_{ac}}{E}\right) \quad (5.10)$$

Ce régime de croissance, thermodynamiquement activé, permettrait au domaine de s'étendre au delà du contact de pointe quand bien même aucune conduction de surface ne serait possible.

Dans la littérature, l'équation 5.10 est systématiquement considérée pour établir la croissance des domaines sous pointe [Rodriguez *et al.*, 2005, Pertsev *et al.*, 2008, Molotskii, 2005]. Partant d'une expression statique du champ électrique (calculée en considérant la couche ferroélectrique comme un simple diélectrique), l'évolution du rayon de domaine est déduite en résolvant l'équation 5.10.

L'approche prise par le modèle de conduction de surface peut donc apparaître radicalement opposée puisqu'on considère un champ électrique non statique et un basculement uniquement au delà du champ coercitif. Cependant, l'objectif du modèle est de mettre en avant l'influence de la couche d'eau en tentant de répondre à la question : qu'observe-t-on si un film d'eau conducteur existe en surface de la couche ferroélectrique ? Considérer le basculement de la polarisation uniquement pour $E > E_c$ est alors une approximation raisonnable.

Diffusion du champ électrique Obtenir une croissance simulée du domaine similaire à celle observée expérimentalement nous montre que l'eau joue très probablement un rôle dans la croissance des domaines. Par conséquent, on peut déduire des résultats du modèle que le champ électrique n'est en réalité pas statique, et que de plus, il est dépendant de la polarisation de la couche ferroélectrique. Cela implique que l'utilisation de l'équation 5.10 nécessiterait de prendre en compte la dépendance temporelle du champ électrique, et éventuellement l'influence du basculement de la polarisation sur ce dernier.

Mécanisme non activé sous pointe Obtenir un mécanisme de formation du domaine similaire à l'expérience indique également que la croissance des domaines sous pointe est en partie dictée par un mécanisme non activé thermodynamiquement. Si on s'intéresse à la valeur du champ critique au delà duquel la croissance devient électriquement activée (i.e dépendance linéaire du temps de basculement), on constate qu'elle est du même ordre de grandeur voir inférieure au champ électrique créé par la pointe. D'après les publications de Merz et Zhu *et al.*, elle est respectivement de 4 kV/cm pour le BaTiO₃ [Merz, 1954] et de 165 kV/cm pour le LiTaO₃ [ning Zhu *et al.*, 1995] alors que le champ électrique sous la pointe atteint des valeurs de l'ordre de 100 à 1000 kV/cm. Aussi il est fort probable

que la formation des domaines sous pointe soit le résultat d'une contribution des deux mécanismes :

- Non activé thermodynamiquement sous la pointe
- Activé thermodynamiquement à grande distance
- Contribution des deux mécanismes à moyenne distance suivant les propriétés électriques de la couche d'eau

On observe littéralement cette transition dans une étude de Terabe *et al.* où les domaines formés sous pointe dans un film de LiNbO_3 stoechiométrique sont initialement circulaires et tendent vers une forme hexagonale à mesure que le domaine grossit [Terabe *et al.*, 2003]. On peut également citer l'étude de Chen *et al.* qui observent dans des couches de BiFeO_3 la transition entre les deux régimes de croissance à mesure que la tension appliquée sur la pointe est augmentée [Chen *et al.*, 2009].

5.5 Conclusion

Présente en surface de tout échantillon étudié à l'air libre, la couche d'eau adsorbée joue un rôle actif lorsqu'il s'agit d'échantillons ferroélectriques. De par le ménisque qui se forme à la base de la pointe, l'eau modifie et influence le champ électrique qu'on cherche à appliquer sur l'échantillon. De par son caractère polaire, elle participe à la compensation des charges de polarisation, étape indispensable à la stabilité des domaines formés. Les expériences sous atmosphère contrôlée nous montrent qu'elle joue également un rôle dans la croissance des domaines sous pointe. Dans des conditions de faible humidité, les domaines formés sont plus petits et croissent plus lentement. Dans l'approche purement thermodynamique, seule la réduction du ménisque d'eau explique cette diminution puisqu'alors l'intensité du champ électrique créé dans la couche ferroélectrique est réduite d'autant.

Notre hypothèse est que la propagation du domaine au delà du contact de pointe est également le résultat d'une conduction de surface supportée par le film d'eau. La réduction du taux d'humidité réduirait la taille du ménisque d'eau et l'épaisseur du film conduisant à une propagation plus lente du domaine.

Le modèle proposé considère le basculement de la polarisation d'un point de vue purement électrique où la polarisation ne bascule que lorsque le champ électrique atteint le champ coercitif. Nous avons vu que cette hypothèse revient à considérer la croissance du domaine ferroélectrique comme un phénomène non activé thermodynamiquement. L'expérience montre que le caractère thermodynamiquement activé ou non du basculement dépend de l'intensité du champ électrique. Pour le LiTaO_3 , la valeur de transition est de l'ordre 160 kV/cm quand le champ électrique sous la pointe atteint 1 MV/cm. Aussi l'hypothèse d'une croissance non activée sous la pointe est très probable. Cette déduction est renforcée par la description réaliste du mécanisme de formation du domaine telle que calculée par le modèle.

Ce mécanisme se fait en deux étapes :

1. Croissance verticale du domaine, qui pénètre en pointe dans la couche ferroélectrique jusqu'à atteindre l'électrode inférieure.
2. Croissance latérale du domaine, dont la paroi se déplace uniformément sur toute l'épaisseur de la couche ferroélectrique.

Cette description du basculement de la polarisation est tout à fait similaire à celle ob-

servée et décrite dans la littérature. On trouve en particulier cette forme d'aiguille que prend le domaine lors de sa formation. On observe également le caractère anisotrope de la croissance du domaine qui s'étend préférentiellement dans la direction de polarisation (i.e verticale). La croissance latérale du domaine est ensuite assurée par la diffusion du potentiel au travers de la couche d'eau. Le rayon croît alors linéairement avec la tension appliquée sur la pointe et suit une progression de type $R \sim t^n$ avec la durée d'application de la tension. On retrouve expérimentalement une dépendance similaire. Celle-ci est cependant quelque peu surestimée par le modèle, ce que nous attribuons à un impact en réalité moindre de la couche d'eau à grande distance de la pointe.

Un autre aspect révélé par le modèle est que le basculement de la polarisation modifie la distribution du champ électrique dans le ferroélectrique en comparaison d'une simple couche diélectrique. En particulier, on observe que le domaine atteint l'électrode inférieure bien que le champ électrique déduit du cas diélectrique ne dépasse le champ coercitif que dans un faible volume sous la pointe. Il serait donc intéressant que cet impact soit pris en compte dans les approches analytiques présentes dans la littérature, faisant généralement l'hypothèse d'un diélectrique rigide pour calculer le champ électrique.

Ce travail a fait l'objet d'une présentation orale à la conférence internationale sur les domaines ferroïques et les structures micro- et nanoscopiques (ISFD10, 20-24 sept 2010), et a pu à ce titre être distingué pour participer à une édition de *Journal of Applied Physics* avec un focus sur les ferroélectriques.

Chapitre 6

Basculement antiparallèle de la polarisation : mise en évidence de phénomènes d'injection de charges

Sommaire

6.1	Caractéristiques de formation du domaine antiparallèle . . .	137
6.1.1	Basculement post-impulsion sous la pointe	137
6.1.2	Polarité de la tension	139
6.1.3	Epaisseur critique	141
6.2	Evolution du domaine antiparallèle	141
6.2.1	Amplitude et durée d'impulsion	141
6.2.2	Absence de domaine interne pour les longues impulsions	141
6.2.3	Ajout d'une tension d'offset	143
6.3	Impact du basculement antiparallèle sur les cycles d'hystérésis	
	<i>piezoresponse</i>	144
6.3.1	Observation d'un imprint	144
6.3.2	Impact de la fréquence	145
6.3.3	Discussion des résultats	146
6.4	Source du basculement antiparallèle	148
6.5	Conclusion	149

Dans le chapitre précédent, nous avons cherché à comprendre les mécanismes de formation des domaines soumis au champ électrique de la pointe. Expérimentalement, nous avons observé dans certains cas un phénomène non considéré par le modèle, à savoir la formation de domaines en forme d’anneau. Leur formation est le résultat d’un basculement antiparallèle de la polarisation sous la pointe, effaçant partiellement le domaine circulaire initialement formé. Ce chapitre rapporte nos observations sur ce phénomène.

6.1 Caractéristiques de formation du domaine antiparallèle

Un domaine en anneau est schématisé sur la Figure 6.1. Ces derniers sont obtenus lors des expériences de formation des domaines sous pointe. Généralement, une impulsion de tension est appliquée sur la pointe résultant en la création d’un domaine circulaire dont la polarisation est orientée dans le sens du champ électrique appliqué. Or dans certaines conditions, on constate qu’on n’observe non pas un domaine rond mais un domaine en forme d’anneau, i.e possédant un domaine de polarisation inverse en son centre et donc opposée au champ électrique appliqué. La formation de domaines en anneau a été initialement observé par Abplanalp *et al.*, en 2001, dans des films de BaTiO_3 epitaxiés d’orientation c (équivalent à la coupe Z du LiTaO_3) et d’épaisseur $4\ \mu\text{m}$ [Abplanalp *et al.*, 2001]. Kalinin *et al.* ont montré que le phénomène se produisait également dans des films minces de PZT ainsi que dans un matériau massif de LiNbO_3 , suggérant l’universalité du phénomène [Kalinin *et al.*, 2005]. L’hypothèse communément acceptée est l’existence d’un champ électrique interne opposé à celui appliquée et causé par l’injection de charges dans la structure ferroélectrique [Bühlmann *et al.*, 2005, Kholkin *et al.*, 2007].

On présente dans les sections suivantes différentes caractérisations effectuées pour cerner les conditions d’observation du basculement antiparallèle. Cette étude a été réalisée sur les échantillons de LiTaO_3 amincis.

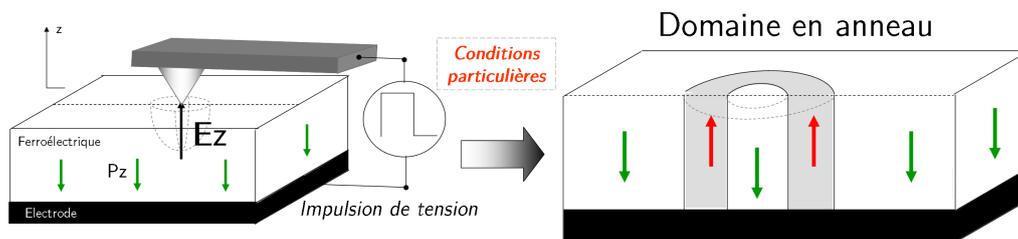


FIGURE 6.1 – Schéma d’un domaine en anneau, généralement observé après une expérience classique de formation de domaine sous pointe via l’application d’une impulsion de tension.

6.1.1 Basculement post-impulsion sous la pointe

Une des caractéristiques essentielle du phénomène est son observation uniquement après l’application de la tension, et uniquement sous la pointe. En acquérant le signal PFM pendant les impulsions, nous avons pu observer l’évolution de la polarisation en temps réel. La tension est appliquée sur l’électrode inférieure alors que la pointe est portée au potentiel sinusoïdal de lecture.

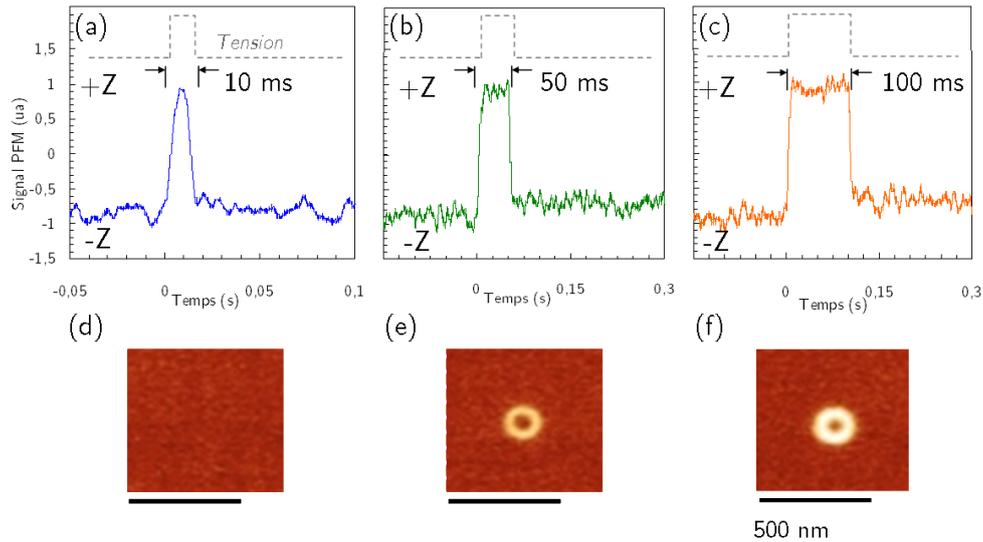


FIGURE 6.2 – Observation du basculement antiparallèle : signaux PFM en fonction du temps, acquis pendant des impulsions de (a) 10 ms, (b) 50 ms et (c) 100 ms, d’amplitude 20V, appliquées sur l’électrode inférieure de l’échantillon LTO_Cr-Z. (d-f) Images PFM des domaines obtenus après application des impulsions (a-c) respectivement.

La Figure 6.2 montre l’observation du basculement antiparallèle dans l’échantillon LTO_Cr-Z. La polarisation étant initialement orienté -Z, les impulsions appliquées sur l’électrode inférieure sont positives. Ces dernières inversent le signal PFM, preuve du basculement (parallèle) de la polarisation, mais lorsque la tension retourne à 0 V, le signal PFM s’inverse à nouveau. Les images PFM acquises à l’endroit d’application de la tension, montrant des domaines en anneau, indique que cette seconde inversion est le résultat du basculement antiparallèle de la polarisation. Pour une impulsion trop courte (ici 10 ms), on remarque qu’aucun domaine n’est visible, ce qu’on peut attribuer à l’effacement du domaine parallèle par le domaine antiparallèle. Il est nécessaire ici de préciser que ceci n’explique pas la durée minimale de formation des domaines discutée dans les chapitres précédents. En effet, celle ci s’est observé dans un cas où le basculement antiparallèle n’avait pas lieu, ce qu’on détaillera à la section précédente.

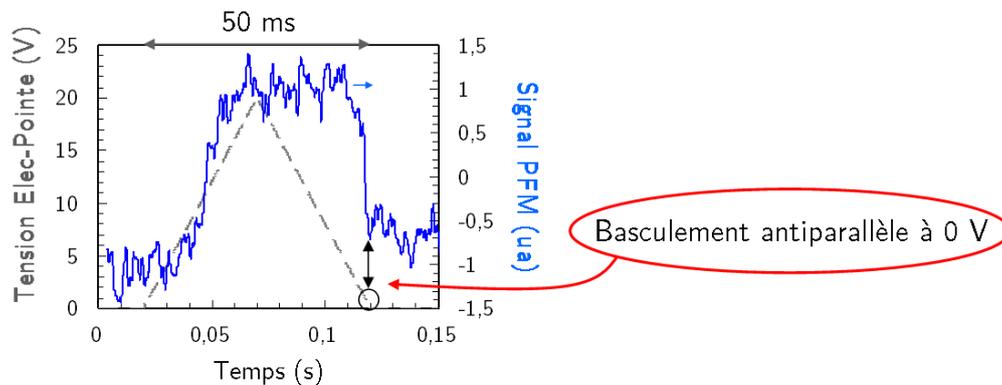


FIGURE 6.3 – Observation du basculement antiparallèle pour une impulsion triangulaire d’amplitude 20 V et de durée 50 ms, appliquée sur l’électrode inférieure de l’échantillon LTO_Cr+Z.

Ces observations sont en accord avec celles faites par Cho *et al.* qui ont mesuré l’évo-

lution du signal ferroélectrique pendant toute l'étape de polarisation du film ferroélectrique [Morita et Cho, 2003] (en SNDM). En appliquant une tension triangulaire, comme le montre la Figure 6.3, on confirme que le basculement antiparallèle ne se produit qu'au retour à 0 V de la tension.

De cette observation, nous pouvons alors déduire le mécanisme de formation du domaine en anneau, ainsi schématisé Figure 6.4. En appliquant un champ électrique opposé à l'état de polarisation initial, on forme d'abord un domaine "normal", polarisé dans la direction du champ. Lorsque ce dernier est coupé, un domaine antiparallèle se forme sous la pointe, résultant en un domaine en anneau si le domaine normal a eu le temps de suffisamment croître.

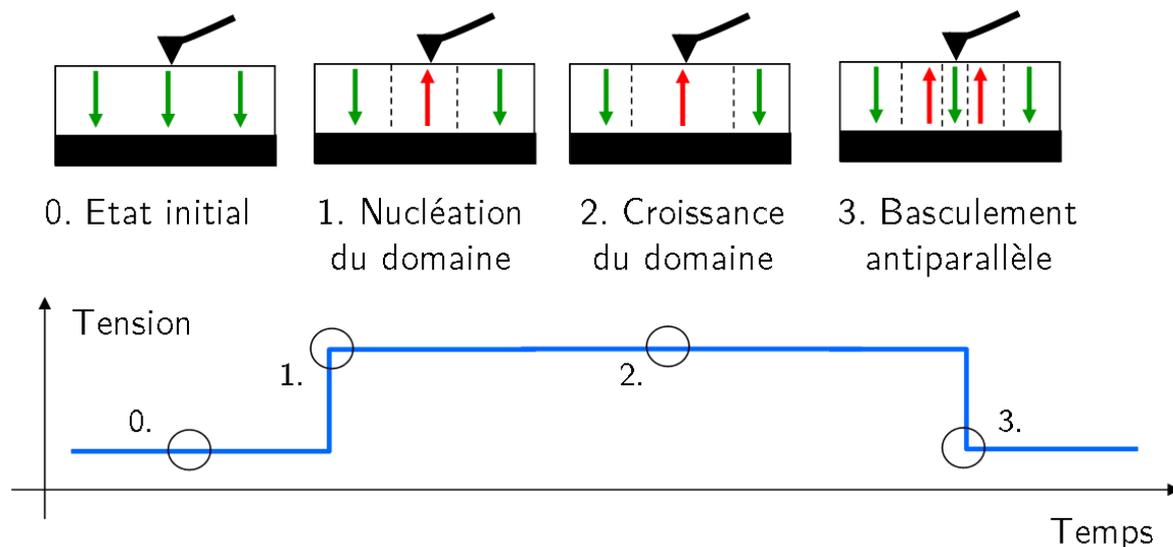


FIGURE 6.4 – Schéma de formation du domaine en anneau résultant de la formation initiale d'un domaine parallèle pendant l'impulsion de tension suivi d'un basculement antiparallèle de la polarisation sous la pointe.

6.1.2 Polarité de la tension

Une seconde caractéristique concerne la polarité de la tension. Suivant les échantillons, nous avons observé des différences quant à l'impact de la polarité. La Figure 6.5 présente des domaines formés pour les deux polarités de tension dans différents échantillons. On constate que le basculement antiparallèle s'observe pour tous les échantillons lorsqu'on applique un champ électrique dirigé vers le haut (équivalent à une tension négative sur la pointe) i.e un domaine antiparallèle dont la polarisation est orientée selon la direction $-Z$.

La formation de domaines antiparallèles $+Z$ apparaît moins probable et dépend des échantillons :

- **LTO_Cr-Z** : Cet échantillon possède une électrode de chrome et est uniformément polarisé vers le bas ($-Z$). La formation d'un domaine antiparallèle orienté $+Z$ y est *très peu probable*. C'est dans cet échantillon qu'a ainsi été étudié la formation des domaines sous pointe, en considérant des domaines $-Z$.
- **LTO_Cr+Z** : Cet échantillon possède une électrode de chrome et est uniformément polarisé vers le haut ($+Z$). La formation d'un domaine antiparallèle $+Z$ est *peu probable*. Cependant, il est difficile d'avoir une bonne statistique pour cet échantillon car il a été

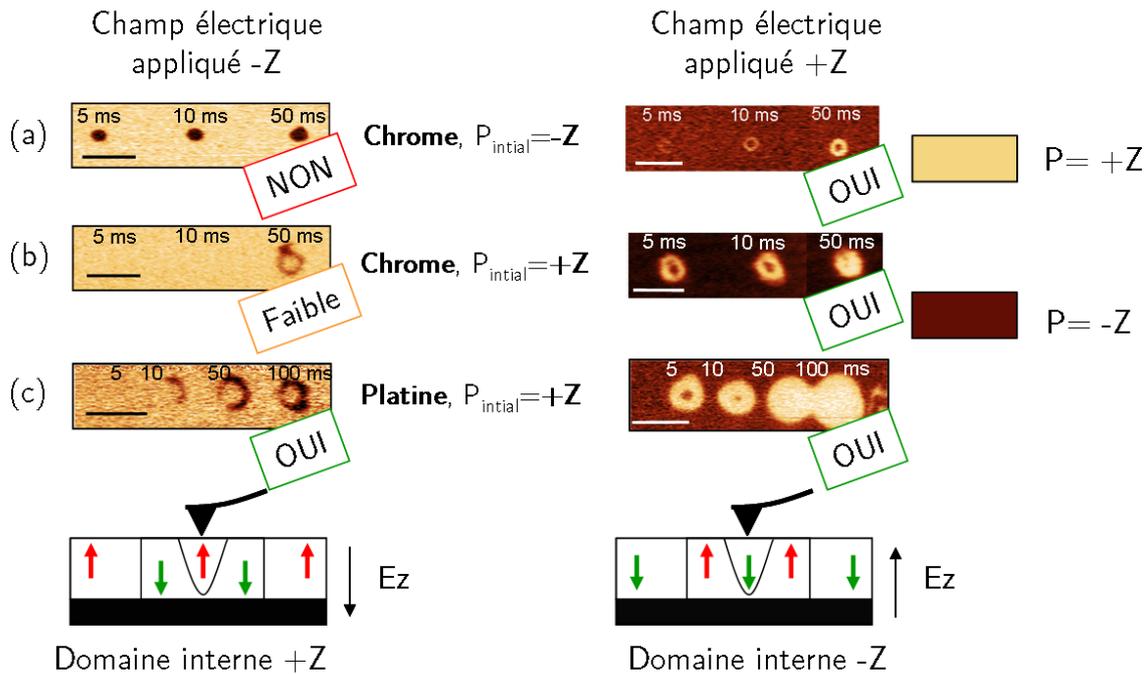


FIGURE 6.5 – Orientation des domaines internes : le basculement antiparallèle a-t-il lieu pour les deux directions du champ électrique ? Images PFM de domaines formés pour des impulsions de +/-30 V de différentes durées dans les échantillons (a) LTO_Cr-Z, (b) LTO_Cr+Z et (c) LTO_Pt.

peu étudié.

– **LTO_Pt** : Cet échantillon possède une électrode de platine et est uniformément polarisé vers le haut (+Z). La formation d'un domaine antiparallèle +Z est *très probable*. Cette disparité se retrouve dans les différentes études présentées dans la littérature. Dans certaines d'entre elles, le basculement antiparallèle se produit quelque soit la polarité de la tension [Bühlmann *et al.*, 2005]. Dans d'autres, il n'a lieu que pour une tension négative sur la pointe i.e conduisant à un domaine antiparallèle -Z [Kholkin *et al.*, 2007].

Outre la polarité, l'amplitude semble également jouer un rôle d'après ces mêmes études. Dans un film de PZT de 400 nm, Bühlmann *et al.* montrent qu'il est nécessaire d'appliquer une tension de 20 V pour observer le phénomène, alors que la polarisation bascule normalement dès 10 V (d'après le cycle hystérésis in-field mesuré, voir Fig. 1 dans [Bühlmann *et al.*, 2005]). Ce résultat est confirmé par Kan *et al.* dans un cristal de LiNbO₃ et Kholkin *et al.*, dans du PZT-PT avec des amplitudes seuils de 80 V et 22 V respectivement [Kan *et al.*, 2008, Kholkin *et al.*, 2007].

Pour notre part, les différentes expériences de formation de domaines n'ont pas montré l'existence d'une tension seuil en dessous de laquelle le basculement antiparallèle n'avait pas lieu après l'impulsion. Cependant, il est possible que cette tension critique existe bel et bien mais qu'elle soit inférieure à la tension coercitive (autour de 10 V pour les différents échantillons étudiés). En effet, dans nos expériences, nous avons cherché à former des domaines en anneau, nécessitant d'appliquer des impulsions de tension supérieures à la tension coercitive. Nous avons ainsi systématiquement appliqué des tensions supérieures à 10 V.

6.1.3 Epaisseur critique

Il est rapporté dans la littérature que le basculement antiparallèle ne se produit qu’au delà d’une certaine épaisseur du film ferroélectrique. Cho *et al.* ont ainsi établi que l’épaisseur critique d’observation du phénomène dans un film monocristallin de LiTaO_3 congruent est de 350 nm [Katoh et Cho, 2004]. Bühlmann *et al.* ont également constaté que le phénomène s’observait pour un film de PZT de 400 nm mais pas pour un film de 50 nm.

La couche de LiTaO_3 des échantillons étudiés est estimée à quelques microns, i.e. bien au delà de la limite de 350 nm d’observation du phénomène donnée par Cho *et al.* [Morita et Cho, 2003]. Les échantillons de LiTaO_3 obtenus par la technologie Smart CutTM inférieurs à cette épaisseur devraient logiquement ne pas présenter de basculement antiparallèle. Cependant, ces derniers possèdent initialement un champ interne qui entraîne le retournement de la polarisation. Il n’est donc pas possible de distinguer les deux phénomènes. Toutefois, il s’avère que la dépendance temporelle du basculement antiparallèle influe sur la mesure des cycles d’hystérésis piézoélectriques. Or nous verrons dans le chapitre 8, consacré aux échantillons Smart CutTM qu’on n’observe pas une telle influence.

6.2 Evolution du domaine antiparallèle

Quantifier l’évolution du domaine antiparallèle i.e. mesurer ses dimensions est, comme nous l’avons détaillé au Chapitre 3, rendu difficile par l’effet de *clamping*. Il n’en reste pas moins dépendant des conditions d’application de la tension, ce qu’on détaille dans cette section.

6.2.1 Amplitude et durée d’impulsion

Nos observations PFM des domaines en anneau formés pour différentes amplitudes et durées d’impulsions laissent penser que le domaine antiparallèle décroît à mesure qu’on augmente la durée d’application de la tension, mais qu’il apparaît indépendant de l’amplitude.

Nous nous sommes intéressés au Chapitre 3 au cas de la décroissance du domaine antiparallèle avec la durée d’impulsion. Les résultats du modèle développé montre que celui ci se maintiendrait en réalié constant mais que son amplitude de vibration piézoélectrique serait diminuée par la croissance du domaine externe. Par conséquent, nous pouvons déduire que le domaine antiparallèle croît avec l’amplitude de la tension appliquée. Ce comportement est en accord avec l’évolution présentée par Kan *et al.* dans des films de LiNbO_3 (de 88 μm d’épaisseur) [Kan *et al.*, 2008]. Dans leur cas, le domaine antiparallèle est suffisamment grand pour ne pas être influencé par le domaine externe ($r \simeq 150 - 250$ nm).

6.2.2 Absence de domaine interne pour les longues impulsions

L’effet de *clamping* explique l’allure des profils de mesure PFM et la décroissance apparente du domaine interne de l’anneau. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure

6.6, lorsqu'on applique une impulsion suffisamment longue (ici 5 s), on n'observe définitivement plus de domaine interne. En effet, on obtient un profil similaire à celui d'un domaine $-Z$ formé dans l'échantillon LTO_Cr-Z pour lequel aucun basculement antiparallèle n'est observé. Or, dans l'hypothèse d'un effet de *clamping*, même avec un domaine externe infiniment grand, on devrait observer un domaine interne. Cela implique donc que le domaine $+Z$ de la Figure 6.6(a) est bien exempt de domaine interne.

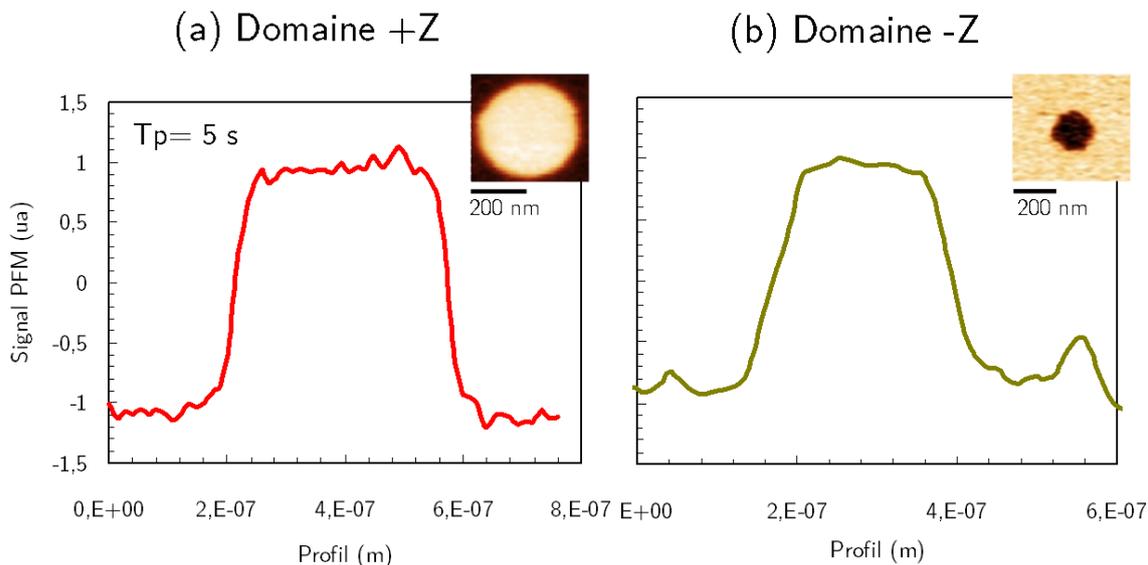


FIGURE 6.6 – Comparaison entre le profil d'un domaine parallèle $+Z$ obtenu après une impulsion positive de longue durée (5s) et celui d'un domaine parallèle $-Z$ dans lequel on n'a pas de domaine interne (échantillon LTO_Cr-Z).

La Figure 6.7(a) montre le signal PFM mesuré au cours de l'application d'une impulsion de tension de 15 ms et 200 ms sur l'échantillon LTO_Pt (la même évolution est observée sur l'échantillon LTO_Cr-Z). Pour l'impulsion de 15 ms, on observe le retour à l'état initial de la polarisation à la fin de l'impulsion, dû au basculement antiparallèle. L'image PFM en insert montre le domaine en anneau attendu. Pour une impulsion de 200 ms par contre, on constate que le signal PFM bascule vers l'état antiparallèle $+Z$ à la fin de l'impulsion, puis tout de suite après, décroît vers la réponse parallèle $-Z$. En se référant à la relation entre l'amplitude PFM et la taille du domaine sous pointe, cette décroissance traduirait une relaxation du domaine interne, tel que schématisé Figure 6.7(b), expliquant qu'on observe un domaine simple sur l'image présentée en insert.

Pour les impulsions de longues durées, il y a donc bien formation d'un domaine antiparallèle, comme pour les impulsions plus courtes, sauf que ce dernier s'avère instable et relaxe rapidement.

A noter que pour les impulsions conduisant à des domaines en anneau dont le diamètre "semble" décroître, le signal PFM pour chacun de ces domaines retourne au même niveau d'amplitude comme observé précédemment Figure 6.2.

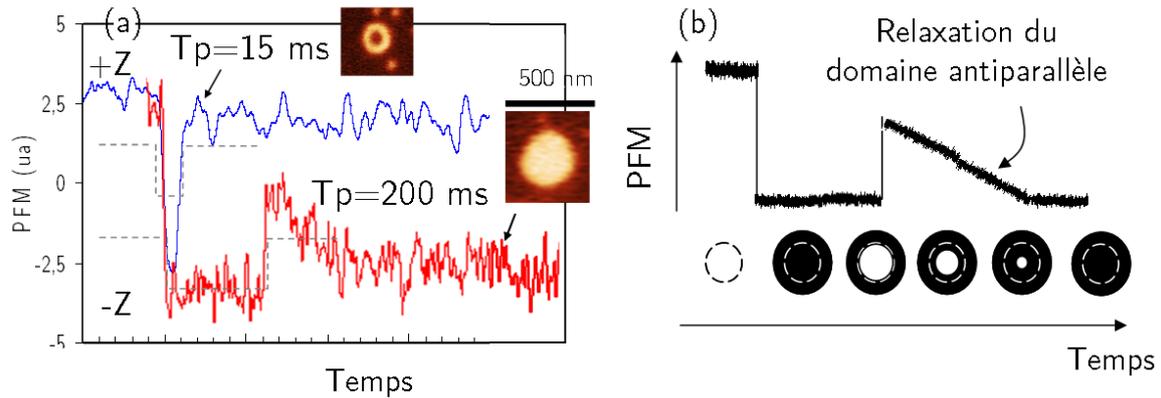


FIGURE 6.7 – Relaxation du domaine interne : (a) Suivi du signal PFM au cours d'une impulsion de tension de 15 ms et 200 ms sur l'échantillon LTO_Pt (la courbe de temps est modifiée pour superposer les deux mesures). (b) Schématisation du procédé de relaxation du domaine interne.

6.2.3 Ajout d'une tension d'offset

Maintenir une tension d'offset s'avère influencer drastiquement le diamètre du domaine interne. Par tension d'offset, on signifie que la tension ne retourne pas à 0 V à la fin de l'impulsion mais à une valeur donnée.

La Figure 6.8 montre l'évolution du domaine interne vis-à-vis de cette tension d'offset. Une impulsion positive (+20 V, 50 ms) est initialement appliquée sur l'électrode inférieure de l'échantillon (ici LTO_Cr-Z). Pour un offset entre -5 et 0 V, le champ électrique créé par ce dernier s'oppose au champ appliqué. Pour un offset entre 0 et 5 V, il s'aligne.

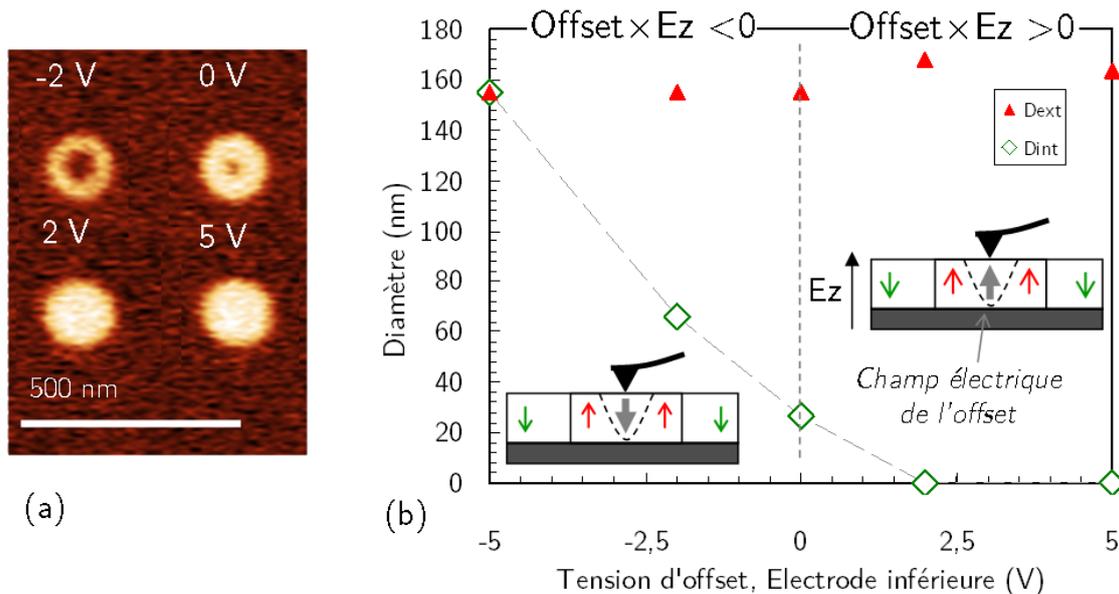


FIGURE 6.8 – Impact d'un offset de tension sur le rebasculé : (a) Images PFM de domaines +Z formés en appliquant une tension d'amplitude 20V pendant 50 ms avec différents offsets de tension et (b) évolution des diamètres interne et externe des domaines ainsi formés. (ech :LTO_Cr-Z)

On observe que le diamètre du domaine interne décroît voire disparaît à mesure que l'amplitude de l'offset est augmenté mais il augmente quand on applique un offset de signe opposé au signe de l'impulsion de tension. A nouveau, la mesure du diamètre du domaine interne est incertaine. Cependant, dans ce cas précis, le domaine externe apparaît constant, ce qui implique que la diminution apparente du domaine interne sur l'image PFM de la Figure 6.8(a) n'est pas dû à l'effet de *clamping* mais bel et bien causé par la diminution de la taille du domaine interne.

L'impact de la tension d'offset est en accord avec l'hypothèse d'un champ électrique interne comme source du basculement antiparallèle. En effet, il est logique que le domaine interne diminue quand l'offset crée un champ électrique opposé au champ interne et qu'il augmente quand le champ est parallèle. L'ajout d'un offset offre également une solution pour résoudre ce problème d'effacement des domaines.

6.3 Impact du basculement antiparallèle sur les cycles d'hystérésis *piezoresponse*

Le phénomène de basculement antiparallèle altère la mesure du cycle d'hystérésis de l'échantillon. En effet on a vu précédemment que l'application d'une impulsion triangulaire entraîne un basculement antiparallèle de la polarisation à 0 V. Or la mesure d'un cycle d'hystérésis consiste à évaluer la polarisation au cours d'un cycle en tension généralement de forme triangulaire.

On s'intéresse au cas de l'échantillon LTO_Cr-Z qui a la particularité de montrer des domaines antiparallèles uniquement orientés -Z. On effectue des mesures de cycles d'hystérésis *in-field* dits continus c'est-à-dire qu'on applique non pas des paliers de tension mais directement une tension triangulaire sur l'électrode inférieure. La pointe, portée au signal sinusoïdal V_{ac} d'amplitude 1 V, permet d'acquérir la réponse piézoélectrique.

6.3.1 Observation d'un imprint

La Figure 6.9(a) présente un cycle d'hystérésis mesuré sur l'échantillon LTO_Cr-Z obtenu pour une fréquence de cyclage de 1 Hz (correspond à une demi-période du signal triangulaire $T_p=500$ ms). On constate qu'il présente un fort imprint i.e une asymétrie des tensions de basculement. On peut l'expliquer de cette manière, en considérant le schéma Figure 6.9(b) : L'échantillon LTO_Cr-Z est uniformément polarisé selon la direction -Z. Sous la pointe, la polarisation bascule lorsque la tension atteint la tension coercitive $+V_c$. Sans basculement antiparallèle, la polarisation retourne à sa valeur initiale -Z lorsque la tension atteint la valeur opposée $-V_c$. Avec le basculement antiparallèle, le renversement de la polarisation est précipité, et se produit à 0 V. Ainsi l'*imprint* est causé par l'effet de basculement antiparallèle.

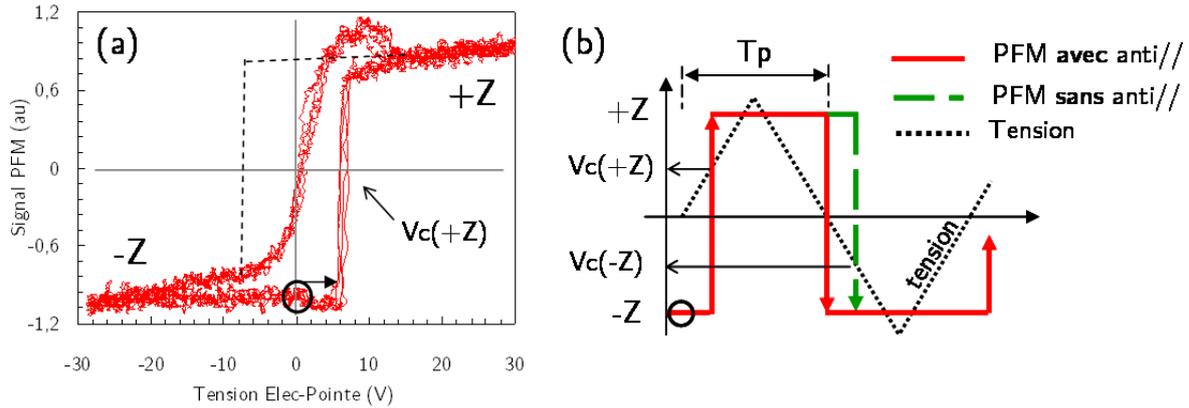


FIGURE 6.9 – (a) Cycle d'hystérésis in-field continu obtenu pour une fréquence de 1 Hz sur l'échantillon LTO_Cr-Z. (b) Schéma explicatif : L'imprint apparent du cycle est en fait dû au basculement antiparallèle de la polarisation entraînant le retournement de la polarisation lorsque la tension atteint 0 V et non la tension coercitive $V_c(-Z)$.

6.3.2 Impact de la fréquence

En variant la fréquence de cyclage (i.e la fréquence du signal triangulaire appliqué), on modifie la durée pendant laquelle le champ électrique appliqué est dirigé vers le haut. Dans la mesure précédente, i.e à 1 Hz, cette durée (notée T_p) était de $1/2f = 500$ ms.

La Figure 6.10(a) présente les cycles d'hystérésis *in-field* obtenus en appliquant une tension triangulaire à différentes fréquences (de 10 mHz à 1 Hz). On constate que la tension de basculement vers l'état -Z tend vers les valeurs de fortes amplitudes négatives à mesure qu'on diminue la fréquence. Cette évolution est reportée sur la Figure 6.10(b), avec également l'évolution de la tension de basculement vers l'état +Z. Cette dernière se maintient autour de 8 V, correspondant vraisemblablement à la tension coercitive du film.

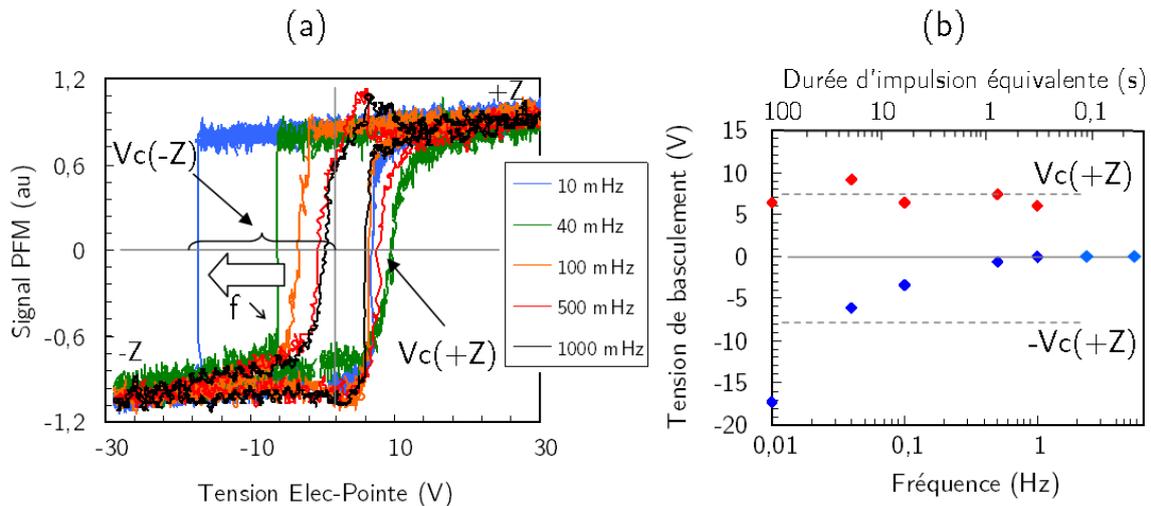


FIGURE 6.10 – Impact de la fréquence sur la mesure des cycles d'hystérésis *in-field* : (a) cycles d'hystérésis *in-field* continus obtenus sur l'échantillon LTO_Cr-Z. (b) Variation de la tension de basculement en fonction de la fréquence de cyclage (et la durée d'impulsion équivalente $T_p = 1/2f$).

Mis à part le point de mesure à 0,01 Hz, il semble que la tension de basculement $V_c(-Z)$ tende vers la valeur opposée de la tension de basculement $V_c(+Z)$, c'est-à-dire vers la tension coercitive V_c . D'après la section précédente, s'il y a basculement antiparallèle, on doit mesurer une tension de basculement vers l'état $-Z$ de 0 V (car le domaine antiparallèle $-Z$ se forme à 0 V) et s'il n'y a pas de basculement antiparallèle, la tension de basculement doit être égale à la tension coercitive. On a vu que le phénomène disparaissait si la tension était appliquée au delà d'un certain temps (ce qui se passe lorsqu'on diminue la fréquence). On peut s'attendre donc à observer les deux cas (basculement à 0 V et basculement à $-V_c$). Or on observe des états intermédiaires.

Le point de mesure à 0,01 Hz, donnant une tension de basculement de -17 V, est également surprenant. A cette fréquence, on devrait observer un renversement de la polarisation à $-V_c$ puisque l'effet entraînant le basculement antiparallèle a disparu (à 0,01 Hz, la durée d'impulsion équivalente est de 50 s alors que le phénomène ne s'observe plus au delà d'une seconde).

On présente dans la section suivante les hypothèses quant à l'explication de ces résultats.

6.3.3 Discussion des résultats

La courbe de la Figure 6.10(b) montre que le basculement vers l'état $-Z$ se produit en dessous de 0 V pour une fréquence inférieure à 1 Hz. On peut extrapoler la fréquence à laquelle le basculement se produit à $-V_c(+Z)$ autour de 0,02-0,03 Hz.

6.3.3.1 Variation de $V_c(-Z)$ entre 0 et $-V_c(+Z)$

Dans l'hypothèse d'un champ électrique interne comme source du basculement antiparallèle, on peut écrire que la tension aux bornes du ferroélectrique est la somme de la tension appliquée et de la tension équivalente au champ électrique interne. Par conséquent, la tension de basculement de la polarisation est égale à la somme de la tension coercitive intrinsèque (i.e sans le phénomène de basculement antiparallèle) et de la tension équivalente du champ interne,

$$V_c(-Z) = V_c + V_{\text{interne}} \quad (6.1)$$

La tension coercitive étant constante (égale à 8 V), on en déduit que la variation de la tension de basculement $V_c(-Z)$ est due à la variation de l'amplitude du champ interne (dont les valeurs sont reportées sur le Tableau 6.1). Si cette valeur est suffisamment importante (égale à la tension coercitive), la polarisation bascule vers l'état $-Z$ à 0 V. Si elle est insuffisante, à mesure que la tension appliquée augmente en valeur négative, le champ électrique total dans l'échantillon augmente et finalement inverse la polarisation lorsque celui-ci atteint le champ coercitif. Or si le champ interne n'est pas nul, cela explique que le basculement vers l'état $-Z$ ait lieu avant que la tension appliquée n'atteigne la tension coercitive.

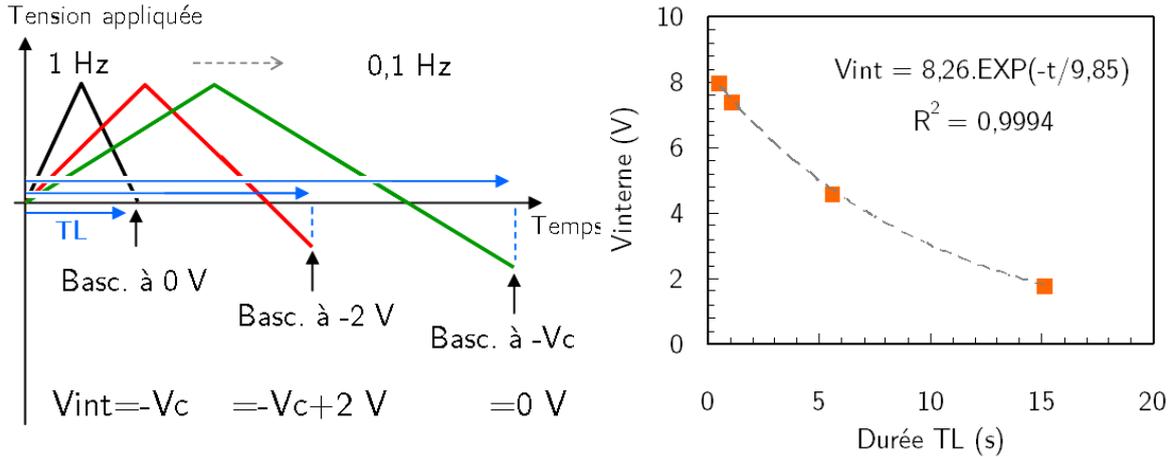


FIGURE 6.11 – Diminution du champ interne au cours du temps, d’après les mesures de basculement de la polarisation en fonction de la fréquence de cyclage, ainsi schématisé sur le dessin de gauche.

Fréquence (Hz)	$V_c(-Z)$ (V)	$V_{interne}$ (V)	Durée TL (s)
0,04	-6,2	1,8	15
0,1	-3,4	4,6	5,6
0,5	-0,6	7,4	1,02
1	0	$8=V_c$	0,5

TABLE 6.1 – Evolution de la tension interne calculée d’après la formule $V_{interne} = V_c(-Z) - V_c$.

A 1 Hz, le basculement de l’état $+Z$ se fait à 0 V signifiant que le champ interne est suffisamment intense ($V_{interne} = V_c = 8$ V) pour inverser la polarisation. A 0,5 Hz, il a lieu à -0,6 V, ce qui implique que $V_{interne} = 7,4$ V. En considérant la durée (notée TL) entre le début du cycle et le moment où la polarisation bascule vers l’état $-Z$ (i.e. $V_c(-Z)$), on trace l’évolution de la tension interne en fonction de TL, présentée Figure 6.11. On constate qu’une exponentielle décroissante décrit bien l’allure de la courbe, conduisant à une durée caractéristique de $\tau = 9,85$ secondes.

6.3.3.2 $V_c(-Z) < -V_c$ à 0,01 Hz

Si la diminution du champ interne peut expliquer la variation de la tension de basculement entre 0 et $-V_c$, il est étonnant d’observer que cette tension continue d’évoluer pour une fréquence plus faible. A 0,01 Hz, soit près de 80 s après le début du cycle, la tension de basculement vaut $V_c(-Z) = -17$ V. Compte tenu de l’expression obtenue pour $V_{interne}$, la tension interne devrait à cet instant être égale à $V_{interne} = 8,26 \cdot \exp(-80/9,85) = 3$ mV. Or d’après l’expression de l’équation 6.1, une tension de basculement de -17 V implique une tension interne de $V_{interne} = V_c(-Z) - V_c = -9$ V i.e une tension interne équivalente à un champ électrique interne dirigé selon $+Z$.

La raison de cette observation n’est pas tout à fait comprise. On peut émettre quelques hypothèses :

1. La première hypothèse est de considérer l’injection de charges positives. Ces dernières créeraient un champ électrique dirigé selon $+Z$ qui s’opposeraient au champ

appliqué $-Z$. Cependant, les observations par imagerie PFM nous ont montré aucun basculement antiparallèle vers l'état $+Z$ dans cet échantillon, du moins pas de manière reproductible (alors qu'on mesure ici plusieurs cycles d'affilés).

2. On peut également supposer qu'avec une fréquence de cycle faible, des charges ont le temps de venir écranter le potentiel de la pointe (ex : des impuretés chargées négativement s'aggrégeant à la pointe chargée positivement). Cependant, dans notre cas, la tension est appliquée sur l'électrode inférieure alors que la pointe est maintenue à 0 V ($\pm V_{ac}$). De plus, un tel mécanisme serait symétrique vis-à-vis des deux polarités de tensions.
3. Une troisième possibilité serait la présence d'un champ électrique interne supplémentaire dans la structure, dirigé selon $+Z$, i.e les cycles d'hystérésis seraient initialement dissymétriques.

6.4 Source du basculement antiparallèle

Initialement, Abplanalp *et al.* ont suggéré que l'alignement antiparallèle de la polarisation était le résultat d'un effet ferroélectroélastique, causé par l'application conjointe de la force de compression exercée par la pointe et du champ électrique. Cette approche permettait d'expliquer pourquoi ils n'observaient le basculement antiparallèle qu'au delà d'une force critique d'appui exercée par la pointe [Abplanalp *et al.*, 2001]. Cependant, aussi bien dans la littérature que dans nos propres observations, aucune influence de la force d'appui n'a été constatée [Bühlmann *et al.*, 2005]. De plus, nous avons vu que le basculement antiparallèle était largement dicté par les paramètres d'application de la tension : polarité, amplitude, offset, durée. C'est pourquoi l'origine attribuée de la formation des domaines en anneau est la présence d'un champ électrique interne induit momentanément dans la structure.

S'appuyant sur une étude EFM de la surface d'un film de PZT, Bühlmann *et al.* ont proposé un modèle électrostatique identifiant l'origine du rebasculement [Bühlmann *et al.*, 2005]. Ce dernier s'appuie sur l'injection de charges dans la structure qui génèrent, à la coupure du champ externe, un champ électrique interne opposé mais tout aussi intense à celui appliqué. Le champ électrique étant maximal sous la pointe, c'est à ce niveau que doit se produire l'injection. Kholin *et al.* développent cette idée et déduisent que seule l'injection

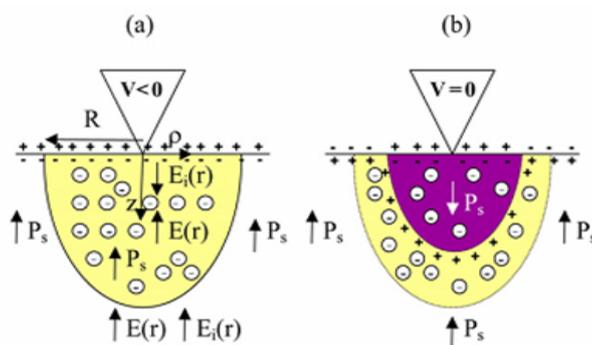


FIGURE 6.12 – Schéma du modèle d'injection de charge proposé par Kholkin *et al.*. Une poche d'électrons se forme sous la pointe (a) et entraîne le basculement antiparallèle de la polarisation après relâchement de la tension (b). Tiré de [Kholkin *et al.*, 2007].

d'électrons est alors possible puisque la pointe est métallique [Kholkin *et al.*, 2007]. Ceci explique leurs observations quant à l'unipolarité du phénomène (dans leur cas).

La Figure 6.12 est tirée du modèle proposé par Kholkin *et al.* [Kholkin *et al.*, 2007]. Pendant l'application du champ électrique externe, une poche d'électrons se forme sous la pointe ((a), $V < 0$). Quand l'alimentation extérieure est coupée, un champ électrique interne entraîne le basculement de la polarisation dans la partie supérieure de la poche (pour la raison qu'on a vu plus haut) ((b), $V = 0$). En considérant que le diamètre de cette poche est directement lié à la mobilité des électrons injectés, dont la vitesse de déplacement de ces derniers est proportionnelle au champ électrique $v = \mu E$, Kholkin *et al.* établissent une dépendance de la forme $D_{int} \propto (V\tau)^{1/3}$ entre le diamètre D_{int} du domaine interne et la durée τ et l'amplitude V de la tension appliquée, en accord avec leurs observations. Kan *et al.* par contre montrent que dans un cristal de LiNbO_3 , le domaine antiparallèle n'est pas influencé par la durée d'impulsion (pour une plage de durée entre 1 et 60 s). Cette observation peut tout de même s'expliquer dans le cadre du modèle d'injection de charges en considérant la quantité maximale de charges injectables [Bühlmann *et al.*, 2005]. Cette dernière correspond à la concentration de pièges disponibles dans la couche ferroélectrique.

Ce modèle n'explique cependant pas l'observation du basculement antiparallèle lorsqu'on applique une tension positive sur la pointe (puisque il considère uniquement l'injection d'électrons sous la pointe). Nous pouvons envisager comme hypothèses l'injection d'ions positifs (impuretés présentes dans la couche d'eau en surface de l'échantillon) par la pointe ou d'électrons par l'électrode inférieure. Il est possible également que la pointe puisse arracher des électrons de la surface, nécessitant alors une amplitude plus importante. Les observations occasionnelles seraient alors le fruit d'un plus ou moins bon contact électrique.

Il est toutefois étonnant de considérer la formation d'un domaine uniquement sous la pointe (i.e. un domaine semi-elliptique), puisque cela implique que ce dernier soit soumis à un fort champ dépolarisant. Or nous avons observé que le domaine antiparallèle est stable. De plus, en admettant que la bipolarité du phénomène de basculement antiparallèle puisse être expliquée, comment interpréter la disparition du domaine antiparallèle pour les longues durées d'impulsions ? Il semble que pour répondre à ces questions, il soit nécessaire de considérer la dynamique d'injections des charges. Notamment, nous pouvons supposer que le champ électrique interne sous la pointe tende à diminuer à mesure que les charges sont injectées (puisque elles créent un champ électrique opposé à celui appliqué). Enfin, il apparaît également essentiel de prendre en compte la nature ferroélectrique de la couche. Nous avons au Chapitre 5 que le champ électrique était dépendant du processus de basculement de la polarisation. Nous pouvons donc supposer qu'il en soit de même pour l'injection de charges.

6.5 Conclusion

Le basculement antiparallèle de la polarisation met donc en valeur des phénomènes d'injections de charges sous la pointe. Nous en avons observé les conséquences via la formation de domaines en anneau résultant de l'effacement partiel d'un domaine créé par une impulsion de tension. L'hypothèse d'injection se justifie par l'influence majeure des conditions d'application de la tension. En particulier, le basculement antiparallèle sous la pointe ne se produit qu'après l'application de la tension, lorsque celle-ci retourne à 0 V. Il semble

que ces charges soient principalement des électrons injectés par la pointe, comme proposé par le modèle de Kholkin *et al.* [Kholkin *et al.*, 2007]. Ce dernier, cependant, ne parvient pas expliquer toutes nos observations, en particulier la formation de domaines antiparallèles $+Z$ (nécessitant l'injection de charges positive sous la pointe) et la disparition du phénomène pour les longues impulsions de tension. Il serait nécessaire pour cela de développer un modèle dynamique considérant l'évolution temporelle du champ électrique dans la couche. Cette question d'injection est en effet un problème récurrent dans tout système électrique qu'il convient de cerner (en effet, toute discontinuité d'une électrode apparaît comme une pointe concentrant le champ électrique).

Chapitre 7

Dynamique de relaxation des domaines formés dans des films de LiTaO_3 transférés par technologie Smart CutTM

Sommaire

7.1	Méthode	153
7.2	Observation de la relaxation des domaines par PFM	154
7.2.1	Décroissance du domaine	154
7.2.2	Nucléation de domaines inverses	155
7.2.3	Défauts du matériau	157
7.2.4	Influence de la rugosité	158
7.2.5	Courbure des domaines	159
7.3	Influence de la pointe	160
7.3.1	Champ électrique créé par l'offset	160
7.3.2	Présence de la pointe	161
7.4	Modèle pour expliquer la dynamique de relaxation	162
7.5	Conclusion	163

Dans ce premier chapitre consacré aux échantillons obtenus par la technologie Smart CutTM, nous nous intéressons à la dynamique de relaxation des domaines. Ces échantillons présentent en effet un champ interne, rendant instables les domaines orientés $-Z$. Cependant, nous allons voir que le domaine ne bascule pas dès que le champ électrique n'est plus appliqué mais qu'il disparaît progressivement, dicté par le déplacement de ses parois.

7.1 Méthode

Nous présentons l'étude de la **relaxation de domaines $-Z$** créés en renversant toute une région de l'échantillon, initialement polarisé uniformément selon la direction $+Z$. Pour ce faire, une tension continue est appliquée entre l'électrode inférieure et la pointe alors qu'un scan de la surface est effectuée. Ces scans d'écriture se font en général à une fréquence de balayage de 1 Hz avec une résolution de 128x128 points, de sorte que la tension est maintenue pendant 2 minutes. Par cette méthode, on s'assure un bon contrôle de la taille du domaine. L'amplitude de tension est maintenue autour de -25 V (appliquée sur l'électrode inférieure) car l'objectif est avant tout d'inverser la polarisation, ce qui s'opère dès que la tension appliquée dépasse la tension coercitive.

La relaxation des domaines est observée en scannant successivement la région concernée, alors qu'une tension alternative, d'amplitude entre 1 et 2 V et de fréquence 20 kHz, est appliquée sur la pointe pour acquérir le signal PFM. Puisque la polarisation bascule vers l'état $+Z$ dès 0 V, on peut s'attendre à ce que la tension de lecture précipite la relaxation du domaine. C'est pourquoi une tension d'offset (-5 V) est ajoutée, que nous appliquons sur l'électrode inférieure pendant l'acquisition des images PFM.

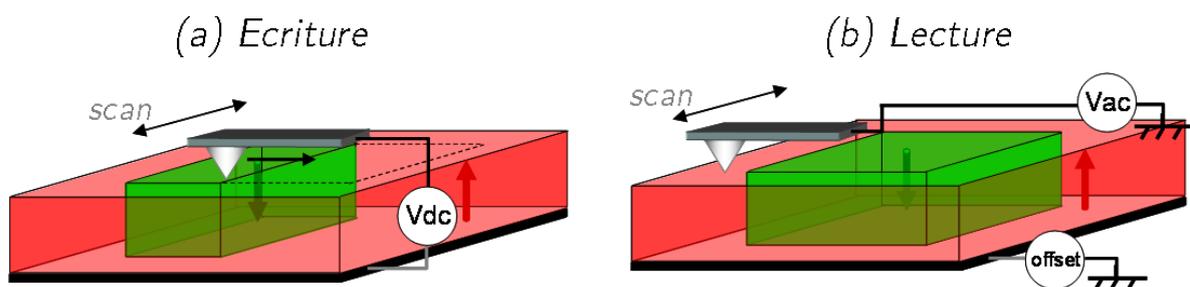


FIGURE 7.1 – Schéma de la formation et de l'observation des domaines $-Z$ par PFM.

L'étude s'est portée sur l'échantillon poli-recuit PR2 (voir Tableau 1.2 page 32) et ce pour plusieurs raisons. D'une part, la relaxation des domaines s'est davantage observée sur cet échantillon comparé à l'échantillon recuit R1. D'autre part, sa plus faible épaisseur permet d'appliquer des tensions assez fortes vis-à-vis de sa tension coercitive et ainsi de s'assurer du retournement de la polarisation. Enfin, cet échantillon correspond au procédé complet de fabrication.

Les expériences de formation et d'observation des domaines ont été réalisées sous atmosphère ambiante : $RH \sim 40 - 50\%$ et $T = 22^\circ\text{C}$.

7.2 Observation de la relaxation des domaines par PFM

7.2.1 Décroissance du domaine

Les images PFM des différents domaines formés (allant de $0.1 \mu\text{m}^2$ à près de $200 \mu\text{m}^2$) montrent une relaxation progressive de ces derniers, procédant comme une décroissance depuis leur paroi (voir Fig. 7.2). Cette relaxation débute dès les premières observations et se termine systématiquement par la disparition complète du domaine. Cette caractéristique est assez singulière, puisque la plupart des études traitant de la relaxation des domaines montrent l'existence d'un certain délai avant relaxation et/ou d'une taille stable des domaines [Kan *et al.*, 2006, Ganpule *et al.*, 2000b, Fu *et al.*, 2003, Cho *et al.*, 2008].

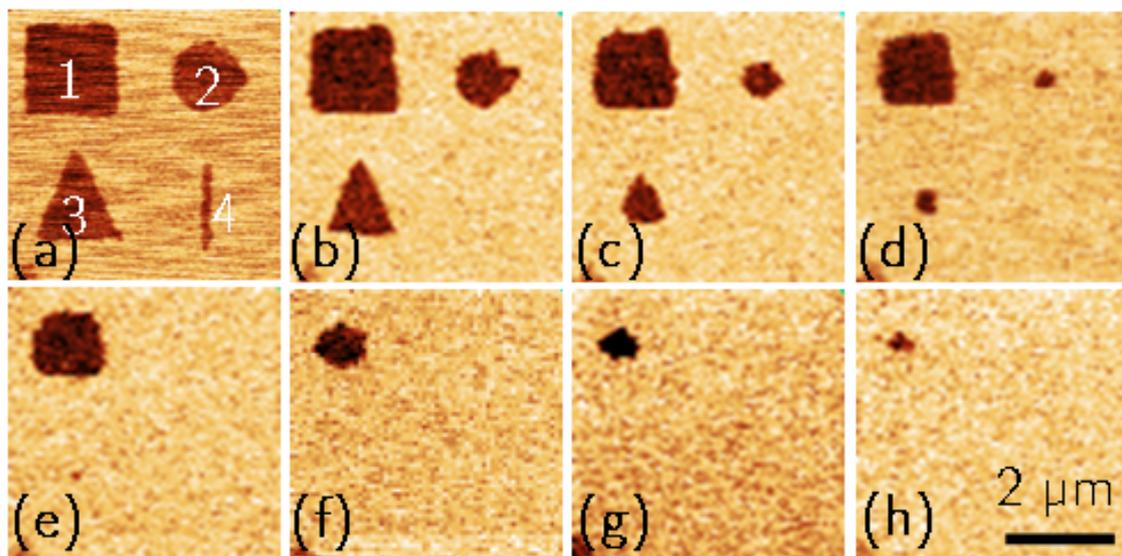


FIGURE 7.2 – Images PFM de la relaxation de domaines pour différentes tailles initiales (1 : $2.8 \mu\text{m}^2$; 2 : $1.3 \mu\text{m}^2$; 3 : $1.4 \mu\text{m}^2$; 4 : $0.2 \mu\text{m}^2$). (a-h) images $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ faites à différents temps suivant l'observation initiale (a) : 2.4×10^2 (b), 6.6×10^2 (c), 1.1×10^3 (d), 1.6×10^3 (e), 3.6×10^3 (f), 4.8×10^3 (g) et 6.0×10^3 s (h).

L'évolution de la taille du domaine (son aire) en fonction du temps montre un comportement similaire pour les différentes tailles de domaines étudiées (voir Fig. 7.3(a)). Ceci est confirmé par la superposition des points sur les courbes normalisées, A/A_0 en fonction de t/τ , avec A_0 la taille initiale du domaine et τ le temps nécessaire pour atteindre 36% de A_0 . Une relaxation complète est généralement obtenue au bout d'environ $3 \times \tau$.

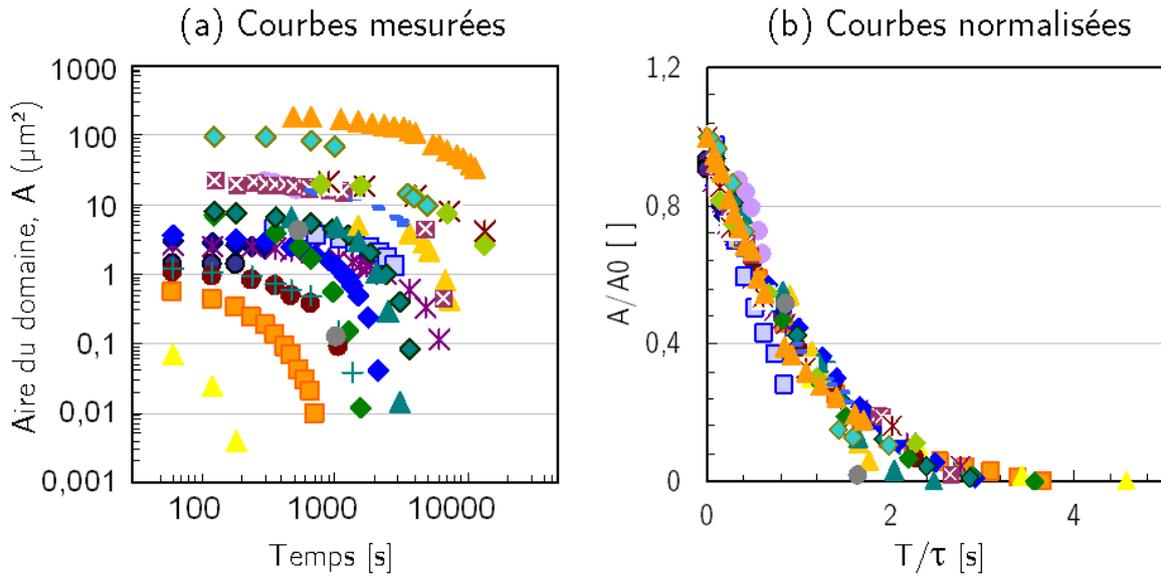


FIGURE 7.3 – Evolution de l’aire du domaine en fonction du temps, (a) mesurée et (b) normalisée, montrant le même comportement pour différentes tailles allant de $0.1 \mu\text{m}^2$ à $200 \mu\text{m}^2$. Les courbes normalisées tracent A/A_0 en fonction de t/τ , avec A_0 la taille initiale du domaine et τ le temps nécessaire pour atteindre 36% de A_0 .

Cette constante de temps évolue logiquement avec la taille initiale du domaine. Plus ce dernier est grand, plus τ est élevé. La Figure 7.4 en montre la dépendance. Sur ce tracé, on distingue trois points pour lesquels la constante de temps est relativement faible comparée aux valeurs pour les domaines de tailles similaires ou inférieures. Ces points correspondent à des domaines dont la relaxation a procédé en partie par la nucléation de domaines $+Z$ à l’intérieur, aspect que l’on décrit dans la section suivante.

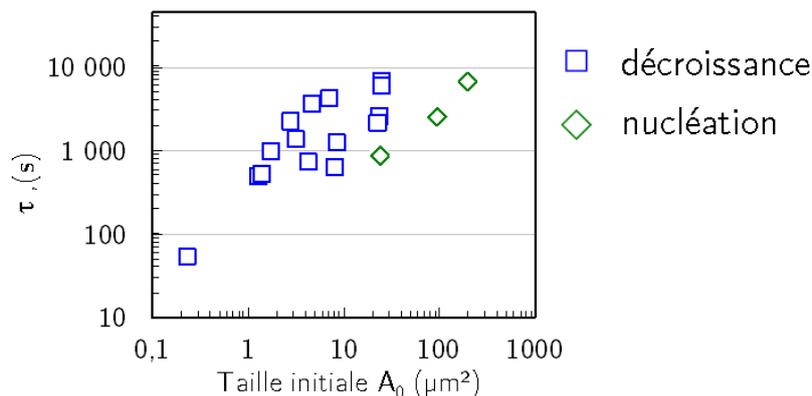


FIGURE 7.4 – Evolution de la constante de temps, en fonction de la taille initiale du domaine. On distingue trois domaines pour lesquels la relaxation s’est observée en partie depuis l’intérieur (nucléation interne).

7.2.2 Nucléation de domaines inverses

Dans quelques cas, nous avons observé le retournement de la polarisation à l’intérieur du domaine $-Z$ formé, c’est-à-dire la nucléation de domaines inverses ($+Z$). Ces domaines $+Z$

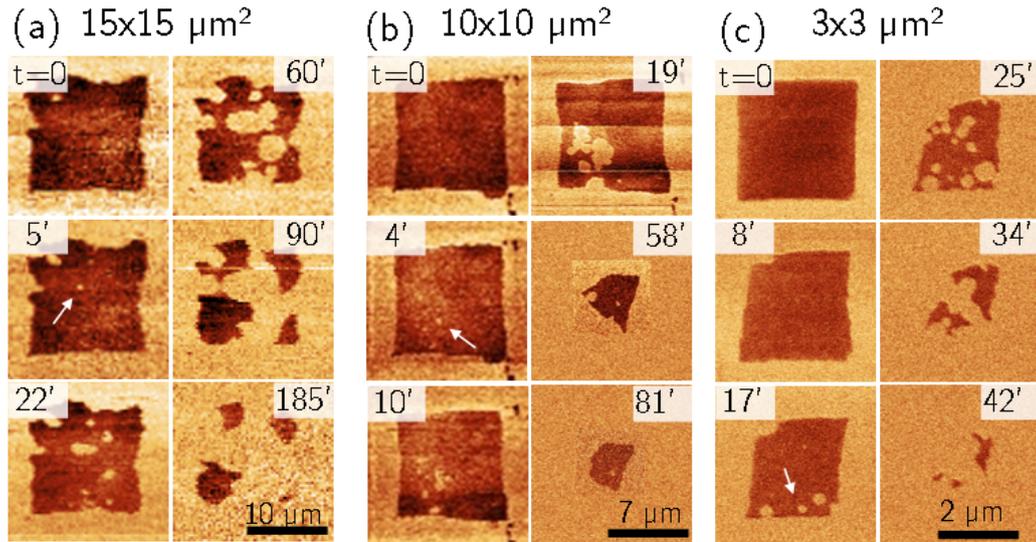


FIGURE 7.5 – Relaxation des domaines avec nucléation de domaines $+Z$ observée pour quelques domaines de tailles initiales (a) $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, (b) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et (c) $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

croient à l’intérieur du domaine $-Z$ et accélèrent ainsi sa relaxation, d’où la diminution de la constante de temps. Eventuellement, le domaine finit par se fragmenter en plusieurs morceaux, et sa relaxation retrouve une allure semblable au cas “normal”.

La Figure 7.5 montre la relaxation de différents domaines pour lesquels on observe la nucléation de domaines $+Z$ (indiqués par une flèche blanche sur les images PFM). Les nuclei apparaissent quelques minutes après la formation du domaine, environ 5 minutes pour les domaines de 10×10 et $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. A titre de comparaison, Ganpule *et al.* mesurent un temps de nucléation de 40 minutes dans des films minces de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ epitaxiés [Ganpule *et al.*, 2000b]. Pendant ces 40 minutes, aucune relaxation n’est observée, ce qui diffère des échantillons LTMOI où la relaxation procède également depuis les bords du domaine. Ainsi, dans le cas de Ganpule *et al.*, la nucléation initie la relaxation du domaine alors que pour le LTMOI, elle s’ajoute à la disparition qui se fait essentiellement aux frontières externes et ce dès sa formation.

Les sites de nucléation ne sont a priori pas reliés à une densité homogène de défauts surfaciques puisqu’on compte environ 5 à 10 nuclei pour chaque domaine alors que leur taille varie de $9 \mu\text{m}^2$ à plus de $200 \mu\text{m}^2$. De même, on constate que les sous-domaines issus du domaine $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ne montrent pas de relaxation interne bien que leur taille soit de l’ordre de $10 \mu\text{m}^2$. Dans leurs travaux, Ganpule *et al.* relient les sites de nucléations à la présence d’hétérogénéités, ce qui dans leur cas correspond aux parois des domaines à 90° formant une grille 2D uniforme dans leurs échantillons (voir Fig. 2 dans [Ganpule *et al.*, 2000b]). Gruverman sur PZT polycristallin identifie le point de départ de la relaxation au niveau des frontières de grains [Gruverman *et al.*, 1997]. Pour nos films de LiTaO_3 , nous pouvons attribuer ces hétérogénéités à des contaminants présents en surface, puisque les mesures PFM sont faites sous atmosphère ambiante et que les échantillons ne sont pas conservés en salle blanche. Il est possible aussi que les domaines aient été mal formés, ce qui peut être le cas si le temps d’application de la tension est trop court ou si le contact de pointe n’est pas optimal. La formation de grands domaines est donc plus risquée à ce sujet puisque la pointe parcourt la surface à une vitesse plus importante. Pour exemple, la zone de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ du domaine Figure 7.5 a été balayée à 0.5 Hz avec une résolution de 256×256 points,

soit une vitesse de pointe de $15 \mu\text{m/s}$ et un pixel de 60 nm parcouru en 4 ms .

Aussi, la disparition du domaine par nucléation reste marginale. Le mécanisme de relaxation pertinent est plutôt un retournement de la polarisation à l'interface entre les deux états $+Z$ et $-Z$, i.e. à la paroi de domaine. Cette paroi, poussé par le champ interne, se déplace dans le sens d'un retrécissement de la taille du domaine. La dynamique de déplacement de cette paroi est donc essentielle. On constate notamment qu'elle est influencée par différents facteurs.

7.2.3 Défauts du matériau

Alors que le domaine relaxe, on observe que les parois de domaines adoptent une configuration irrégulière, caractérisée par des méandres. Cette rugosité de la paroi révèle les mécanismes d'accrochages ("pinning") agissant sur la mobilité des domaines, comme il est évoqué par Paruch *et al.* [Paruch *et al.*, 2005]. En effet un méandre est le résultat d'un enroulement de la paroi autour d'un défaut. Or la composition congruente du LiTaO_3 est caractérisée par la présence de défauts ponctuels qui pourraient effectivement influencer le déplacement des parois de domaines [Kim *et al.*, 2001].

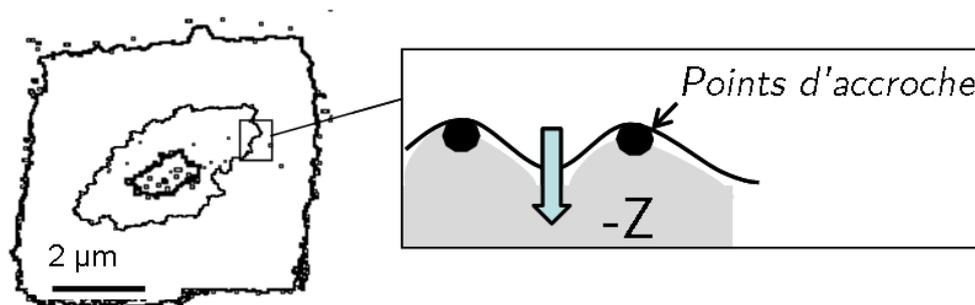


FIGURE 7.6 – Contours de la paroi extraits depuis l'évolution d'un domaine de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, 7 min , 14 min et 390 min après sa formation. Ces méandres peuvent s'expliquer par l'enroulement de la paroi autour de points d'accroche.

Pour quantifier cette rugosité il est nécessaire d'avoir une géométrie de domaine de référence pour laquelle les parois sont "plates". Le groupe de Paruch l'étudie sur des bandes de domaines stables en calculant l'écart entre la paroi réelle et la paroi idéalement plane. Dans notre cas, les domaines évoluent vers une forme quelconque. Un tel calcul devient donc difficile voire impossible. Pour contourner le problème, une solution possible serait de calculer une géométrie idéale en considérant le périmètre le plus court possible pour une même surface de domaine, comme schématisé Fig. 7.7. Il serait très intéressant d'étudier cet aspect car la caractérisation de la rugosité des parois de domaines intervient dans la dynamique de formation des domaines [Paruch *et al.*, 2005].

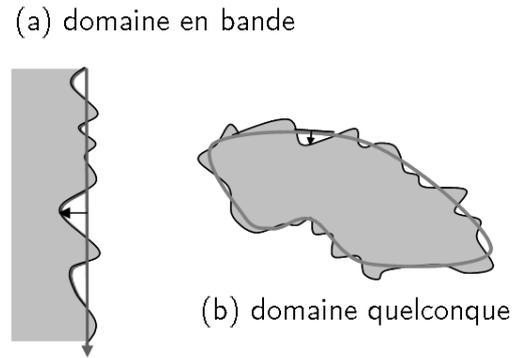


FIGURE 7.7 – Calcul de la rugosité de paroi à partir d'une géométrie de référence.

7.2.4 Influence de la rugosité

Parmis les défauts pouvant agir comme des points d'accroches, la rugosité de surface semble intervenir. Nous avons pu en observer l'impact au travers des échantillons recuits (R1). Cette rugosité provient de l'étape de fracture, caractéristique du procédé Smart Cut™. Elle est d'environ 10 nm rms pour un écart pic-vallée de 100 nm, comme on peut le voir sur la Figure 7.8. En comparaison, la rugosité de l'échantillon poli-recuit PR2 est inférieure au nanomètre. La topographie des échantillons recuits montre des sortes d'amas faisant penser aux grains des films polycristallins (cf Figure 7.8(c)). Il n'est évidemment pas question de véritables grains ici, puisque le matériau est monocristallin, mais cette structuration de la surface influence la géométrie des domaines.

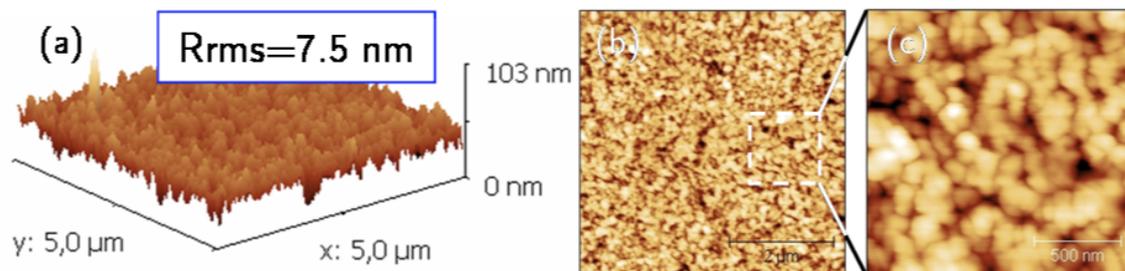


FIGURE 7.8 – Topographie de l'échantillon Recuit, R1, obtenu par imagerie AFM en mode contact (acquise en même temps que le signal PFM). Une rugosité de 7.5 nm rms est calculée sur la zone scannée de $25 \mu\text{m}^2$ (a) et (b). Le zoom en (c) fait apparaître les pseudo grains dictant les contours des domaines ferroélectriques.

En appliquant une tension continue pendant un scan ou par des impulsions en position arrêtée, nous pouvons observer que la paroi du domaine formé adopte les contours des pseudo grains observés en topographie. Les Figures 7.9 (b), (c) et (d) montrent une série de domaines obtenus sur l'échantillon R1. On y constate clairement la corrélation entre la topographie et la forme prise par la paroi, notamment en comparant l'image PFM 7.9(b) et l'image topographique 7.9(a) acquises simultanément.

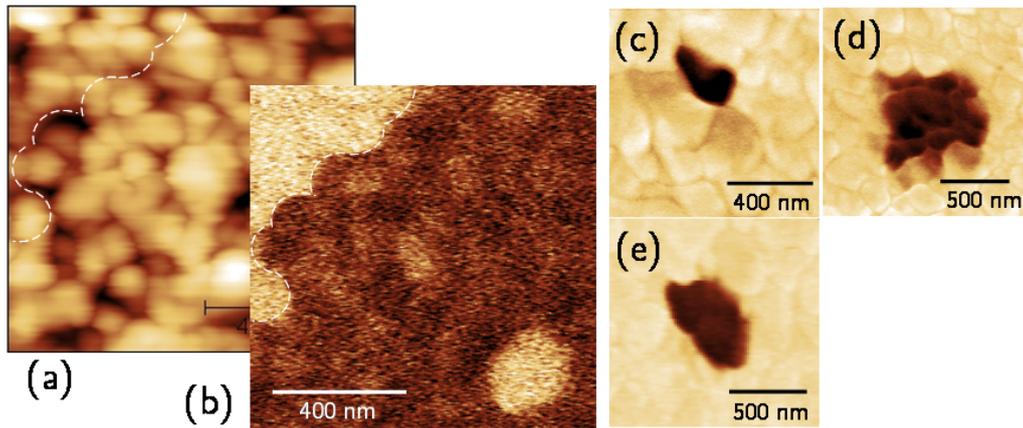


FIGURE 7.9 – Série d'images PFM (b-e) de différents domaines formés dans l'échantillon recuit R1. L'image (a) correspond à la topographie enregistrée simultanément avec l'image PFM du domaine présenté en (b).

Une fois formés, les domaines -Z relaxent, mais les expériences entreprises sur l'échantillon R1 ont donné l'impression que la relaxation était ralentie voir stoppée par la rugosité de surface. En conséquence, l'étude de la relaxation s'est davantage portée sur l'échantillon poli-recuit PR2, au détriment de l'échantillon R1. Cependant, cette observation a déjà été faite par Brice Gautier [Gautier *et al.*, 2002] et est consistante avec le mécanisme de points d'accroche évoqué plus haut.

7.2.5 Courbure des domaines

Un dernier aspect jouant un rôle dans la dynamique de relaxation est la courbure prise par les parois de domaines. La Figure 7.10 montre l'évolution d'un domaine dont l'extrémité droite, présentant une forte courbure, relaxe préférentiellement par rapport au reste. Le domaine n°3, en forme de triangle, présenté précédemment Fig. 7.2, voit également ses extrémités relaxer en premier. Cette caractéristique s'avère générale à tout système multiphasique [Bray, 1994]. Elle est attribuée à l'existence d'une tension de surface qui induit une force proportionnelle à la courbure de l'interface séparant les deux phases en question (dans notre cas l'état de polarisation + ou -Z).

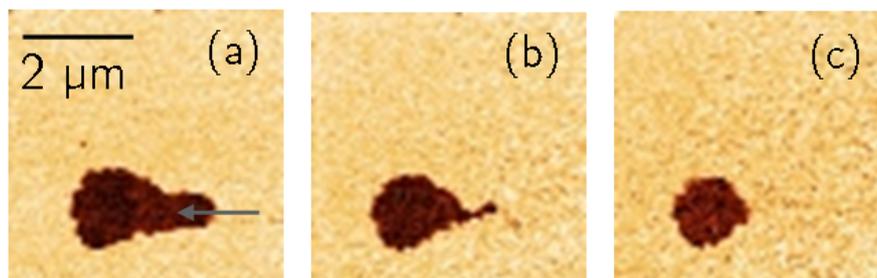


FIGURE 7.10 – Mise en évidence de la tension de surface agissant sur la relaxation d'un domaine. Les images PFM (b) et (c) sont respectivement séparées de (a) de 14 et 26 minutes.

Conséquence de cette tension de surface, les domaines tendent généralement à former des faces planes pour ainsi réduire la courbure de leur paroi [Ganpule *et al.*, 2001]. La Figure

7.11 montre effectivement la planarisation des parois d'un domaine initialement circulaire. Toutefois, ce domaine apparaît comme un cas isolé puisque cette observation ne s'est pas faite systématiquement. On peut y trouver deux raisons.

- Le mécanisme de “pinning” évoqué précédemment s'oppose à la planarisation puisqu'au contraire il tend à rendre la paroi irrégulière. D'un autre côté, c'est la tension de surface qui permet à la paroi de franchir un point d'accroche (puisque à mesure qu'elle s'enroule, sa courbure augmente et donc la force de tension augmente également).
- La relaxation totale (et relativement rapide) des domaines empêche d'observer clairement des configurations stables (ou disons stabilisantes).

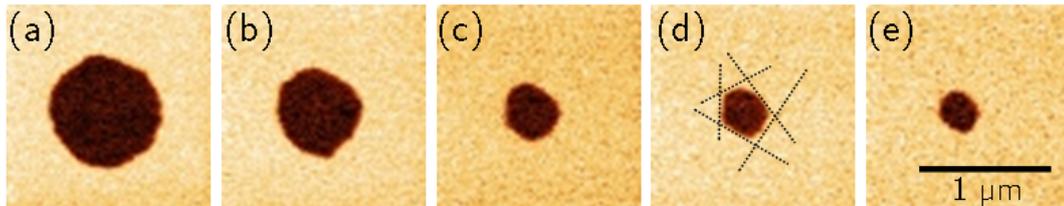


FIGURE 7.11 – Observation de la planarisation des parois d'un domaine initialement circulaire. Les images PFM (b-e) sont acquises 3, 5, 6 et 7 minutes après l'image (a).

7.3 Influence de la pointe

Avant de conclure sur les observations faites sur la relaxation des domaines, il convient de s'interroger sur l'impact de la mesure PFM. En effet, pour acquérir le signal PFM, il est nécessaire d'être en contact avec la surface, ce qui peut influencer l'observation.

7.3.1 Champ électrique créé par l'offset

L'observation de la relaxation des domaines est en partie faussée par l'influence que peut avoir la pointe sur ces derniers. En effet, les cycles d'hystérésis *in-field*, qui seront présentés Chapitre 8, montrent que la polarisation bascule vers l'état $+Z$ lorsque la tension atteint 0 V (venant de valeurs négatives). Le passage de la pointe sur un domaine lors d'un scan peut donc induire sa relaxation puisque la tension appliquée sur l'échantillon est alors de 0 V (outre la tension de lecture également appliquée lors des mesures de cycles d'hystérésis). Pour résoudre ce problème, une tension d'offset est maintenue sur l'électrode inférieure. Mais le problème est alors inverse, car en appliquant une tension d'offset sur l'échantillon, le champ électrique généré par celle-ci force le domaine à se maintenir dans cet état. Par conséquent, maintenir ou non une tension d'offset respectivement ralentit ou accélère la relaxation des domaines.

Si le rayon d'action de la tension d'offset se maintient à la zone de contact de la pointe, alors l'influence de la pointe est minimale et la dynamique de relaxation reste indépendante de la mesure. Si il est plus important, i.e. de plusieurs microns, alors l'évolution des domaines peut en être affectée. L'expérience suivante met en valeur cet aspect.

Après avoir formé un domaine de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, on scanne successivement la région en *intercallant une pause de 12 minutes entre chaque scan pendant laquelle une tension d'offset de -5 V est maintenue* sur l'électrode inférieure. Pendant cette pause, la pointe stationne

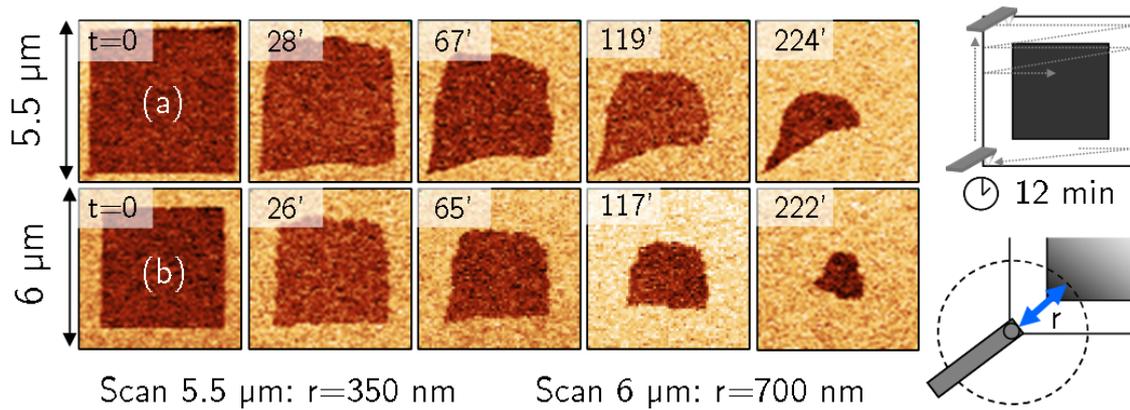


FIGURE 7.12 – Influence de la pointe et de l’offset sur la relaxation d’un domaine de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ observé sur une région de (a) $5,5 \times 5,5 \mu\text{m}^2$ et (b) $6 \times 6 \mu\text{m}^2$. Entre chaque scan, la pointe est stoppée en bas à gauche de l’image, avec la tension d’offset toujours maintenue à -5 V .

dans le coin inférieur gauche de sa fenêtre de balayage, toujours en contact avec l’échantillon. On répète cette expérience pour deux tailles de scans différentes : (a) $5,5 \times 5,5 \mu\text{m}^2$ et (b) $6 \times 6 \mu\text{m}^2$. La Figure 7.12 montre les images PFM du dit domaine prises à différents intervalles de temps. On observe clairement l’impact de l’offset sur le scan (a), avec un domaine qui tend à se maintenir près de la zone de stationnement de la pointe. Par contre, pour le scan (b), la pointe étant plus loin du domaine, l’effet se fait moins sentir et le domaine relaxe davantage. La distance entre la pointe en position d’arrêt et le coin inférieur gauche du domaine est de $r = 0,45$ et $r = 1,1 \mu\text{m}$ pour les scans de $5,5 \times 5,5 \mu\text{m}^2$ et $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, respectivement. Dans les conditions de cette expérience, le rayon d’action de l’offset était donc de l’ordre du micron. Au delà le champ électrique de la pointe n’est plus suffisant pour maintenir le domaine. On peut toutefois s’attendre à ce que cette valeur dépende des conditions expérimentales, en particulier de la conductivité de surface, de la qualité du contact électrique et de la vitesse à laquelle la pointe se déplace. La valeur de $1 \mu\text{m}$ donne alors une premier ordre de grandeur.

7.3.2 Présence de la pointe

Si l’ajout de la tension d’offset influence la relaxation, celle-ci a tout de même lieu puisqu’on observe le domaine disparaître. Nous pouvons alors demander si la relaxation n’est pas causée par la pointe elle même, qu’il y ait ou non d’offset appliquée. En effet, toutes nos mesures nécessitent de venir contacter la surface du ferroélectrique, imposant ainsi un certain potentiel sur l’échantillon. Mais qu’en est-il de l’évolution du domaine lorsqu’il est laissé à l’air libre ?

Pourvoir imager les domaines sans contact aurait sans doute permis de répondre à cette question, ce qui n’a malheureusement pas pu être fait. Par contre, nous pouvons mesurer un même domaine à plusieurs minutes d’intervalles après avoir déplacé la pointe hors du rayon d’action de l’offset. On constate alors que ce dernier a largement relaxé, relaxation qui n’a pas pu être causée par les deux passages de la pointe.

En conclusion, l’influence de la pointe est réelle mais n’est pas à l’origine du renversement de la polarisation. Par contre, elle peut modifier la forme prise par le domaine au cours de la relaxation.

7.4 Modèle pour expliquer la dynamique de relaxation

La dynamique de relaxation est entièrement reliée à la mobilité de la paroi du domaine. Ainsi, la décroissance de ce dernier est équivalente à la croissance du domaine inverse que représente le reste de l'échantillon, l'élément commun étant le déplacement de la paroi.

Dans cet esprit, Ganpule *et al.* ont développé un modèle basé sur la mobilité de la paroi de domaine, dictée par le gain en énergie que représente la relaxation du domaine [Ganpule *et al.*, 2001]. En comparaison du modèle développé au Chapitre 5, cette approche se justifie par la faible valeur du champ électrique interne. Inversement, la relaxation progressive des domaines justifie le caractère thermodynamique du processus.

La différence d'énergie libre induite par la réduction du domaine est,

$$\Delta G = \sigma_w dS - Ps.E dV \quad (7.1)$$

avec σ_w l'énergie surfacique de paroi, $Ps.E$ (produit de la polarisation et du champ électrique vu par le domaine) l'énergie électrostatique volumique et dS et dV la variation de surface et de volume, respectivement, du domaine. Il s'en suit une force thermodynamique dérivée de cette variation d'énergie donnée par,

$$\vec{f}_T = \frac{1}{S} \frac{\partial \Delta G}{\partial \vec{n}} \quad (7.2)$$

avec \vec{n} la normale à la paroi de domaine au point considéré. En considérant un domaine circulaire, on obtient une évolution du rayon telle que $dR/dt = K (\sigma_w/R - Ps E)$, avec K le coefficient cinétique. Le premier terme rend compte de l'impact de la courbure : il est important quand R est faible. Le second correspond à l'énergie électrostatique apporté au système avec E le champ électrique au niveau de la paroi. L'énergie de paroi du LiTaO₃ étant de $\sigma_w = 10$ mJ/m², le premier terme n'est pertinent que pour un rayon $R < 2$ nm, ce qui permet de simplifier l'expression de la vitesse de paroi en,

$$\frac{dR}{dt} \approx -K Ps E \quad (7.3)$$

En prenant comme champ électrique, le champ interne constant, nous devrions donc obtenir une vitesse constante de la paroi de domaine. La Figure 7.13 trace l'évolution temporelle du rayon équivalent des domaines créés, de sorte que l'air de domaine vaut $A = \pi R^2$. On constate effectivement qu'on obtient une dépendance linéaire, preuve d'une vitesse constante de déplacement de la paroi. La pente des droites obtenues est comprise entre 0,2 et 0,4 nm/s.

Avec $Ps=0,5$ μC/cm² et $E=130$ kV/cm (valeur du champ interne), il vient une valeur de K comprise entre 0,4 et $1,2 \times 10^{-17}$ m⁴/Js. Ces valeurs sont très similaires à celles obtenues par Ganpule *et al.* sur PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O₃ épitaxié avec K comprises entre 0,2 et $2,4 \times 10^{-17}$ m⁴/Js.

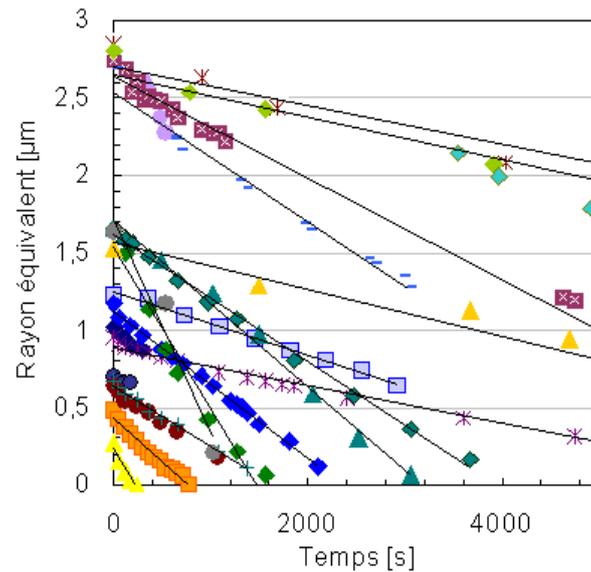


FIGURE 7.13 – Evolution en fonction du temps du rayon équivalent des domaines donné par $A = \pi R^2$.

Le bon accord avec les mesures expérimentales montrent que le champ interne joue effectivement un rôle prépondérant. Il définit l'évolution globale, quand la courbure des domaines et la présence des défauts influe sur le comportement local, expliquant notamment la forme des domaines. Ce comportement local explique probablement les pentes différentes obtenues sur les courbes de la Figure 7.13.

7.5 Conclusion

En raison du champ interne, les domaines -Z artificiellement formés relaxent au cours du temps. Ces derniers rétrécissent jusqu'à disparaître totalement. En aucun cas, un domaine stable n'a été obtenu, et ce malgré la tension d'offset appliquée pendant la lecture. Modifier la taille du domaine n'a pas non plus d'effet, puisque les différentes tailles de domaines formés (entre 0,1 et 200 μm^2) ont montré un comportement similaire, indiquant que la vitesse de relaxation est indépendante (ou peu influencée) de la taille du domaine.

Le point essentiel que nous avons observé est que le basculement de la polarisation (vers l'état +Z) procède uniquement au niveau de la paroi de domaine, i.e. à l'interface entre les deux états de polarisation. Ainsi, bien que le champ interne soit égal au champ coercitif, la polarisation ne bascule pas de manière homogène sur tout le domaine. Cet aspect reflète le caractère thermodynamique du basculement qui se produit aux lieux de minimum d'énergie, i.e. à la paroi de domaine plutôt qu'en surface.

La relaxation témoigne donc de la mobilité de la paroi de domaine. Nous avons pu déduire que cette mobilité s'avère constante, comprise entre 0,2 et 0,4 nm/s, d'après l'évolution du rayon équivalent de chacun des domaines observés. Ces valeurs sont faibles en comparaison de la vitesse de croissance des domaines sous pointe, de pratiquement 1000 nm/s sous la pointe à quelques nm/s à 200-300 nm de la pointe. Nous retrouvons ainsi l'hypothèse faite au Chapitre 5 sur les deux régimes de croissance (thermodynamique ou non) des domaines, suivant l'intensité du champ électrique. En effet, relaxation et croissance sont les deux volets d'un même mécanisme conduisant au déplacement des parois de domaines.

La comparaison de la croissance sous pointe et de la relaxation des domaines permet ainsi d'offrir une image globale de la dynamique des domaines ferroélectriques : Alors qu'on observe des domaines cylindriques lorsqu'ils sont formés par le champ électrique intense de la pointe, ils adoptent, au travers de leur relaxation, une forme irrégulière témoignant d'interactions plus faibles, comme celle des défauts ou de la tension de surface.

La relaxation des domaines permet également d'interpréter les mesures de cycles d'hystérésis par PFM, ce que nous traitons dans le chapitre suivant.

Chapitre 8

Mesure de cycles d'hystérésis piezoresponse : Impact d'un champ interne dans la structure

Sommaire

8.1	Cycles d'Hystérésis <i>In-Field</i>	167
8.1.1	L'imprint	167
8.1.2	Tension de basculement	170
8.1.3	Conclusion	171
8.2	Cycles d'Hystérésis <i>Remanents</i>	172
8.2.1	Évolution des cycles avec la tension d'offset	172
8.2.2	Mécanisme de formation des cycles rémanents	174
8.3	Origine du champ interne	179
8.3.1	Causes d'instabilité	179
8.3.2	Présence d'une couche de polarisation bloquée	182
8.3.3	Résoudre l'instabilité	183
8.4	Conclusion	183

Avant d'en observer les conséquences sur la stabilité des domaines, le champ interne présent dans les échantillons obtenus par Smart CutTM (LTMOI), peut s'étudier au travers des mesures de cycles d'hystérésis, caractérisées par un *imprint*. Ces mesures peuvent être globales, via des méthodes macroscopiques de mesure sur électrodes supérieures, ou locales, via les cycles d'hystérésis piezoreponse. Inversement, sachant sa présence, nous pouvons évaluer l'impact du champ interne sur la mesure PFM.

8.1 Cycles d'Hystérésis *In-Field*

Nous avons vu que la mesure de cycles d'hystérésis par PFM peut se faire suivant deux méthodes dites *In-Field* et *Remanent*. Dans cette section nous nous intéressons à la première méthode, qui nous renseigne directement sur l'*imprint* et permet la comparaison avec les observations faites par des mesures macroscopiques sur électrodes supérieures.

8.1.1 L'imprint

8.1.1.1 Définition de l'*imprint*

On dit qu'on observe un *imprint* (sous entendu en champ, i.e. latéral) sur un cycle d'hystérésis lorsque le champ électrique de basculement de la polarisation diffère d'un état à l'autre. Pour les cycles piezoreponse, on parle plutôt de la tension de basculement $V_c (\pm Z)$ (puisque c'est la quantité qu'on contrôle, contrairement au champ électrique appliqué), correspondant à la tension à partir de laquelle commence le basculement vers $\pm Z$. On définit alors l'*imprint* comme,

$$imprint = \frac{1}{2} (V_c(+Z) + V_c(-Z)) \quad (8.1)$$

ce qui indique de combien le cycle est décalé. La Figure 8.1 schématise cette définition.

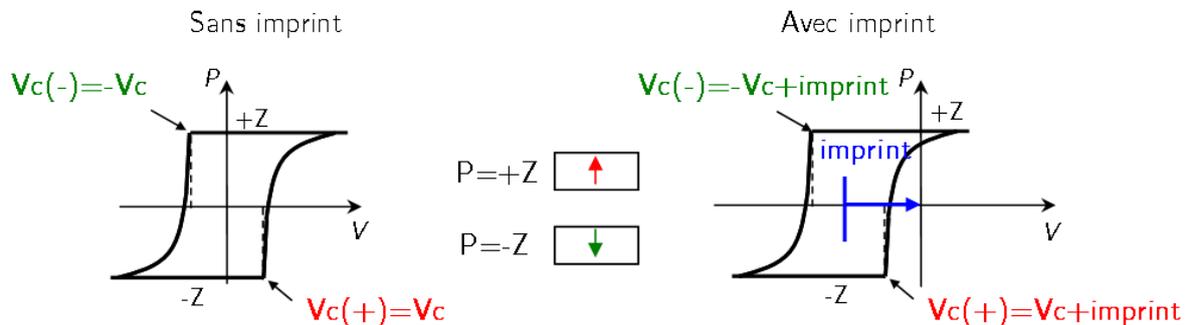


FIGURE 8.1 – Définition de l'*imprint*, équivalent à un champ interne dans la structure.

La présence d'un *imprint* fait que, pour basculer la polarisation, il faut appliquer un champ électrique différent du champ électrique coercitif (intrinsèque au matériau, et donné par la demi-largeur du cycle hystérésis). On peut donc voir l'imprint comme la conséquence d'un champ électrique interne qui s'ajoute ou s'oppose au champ électrique appliqué.

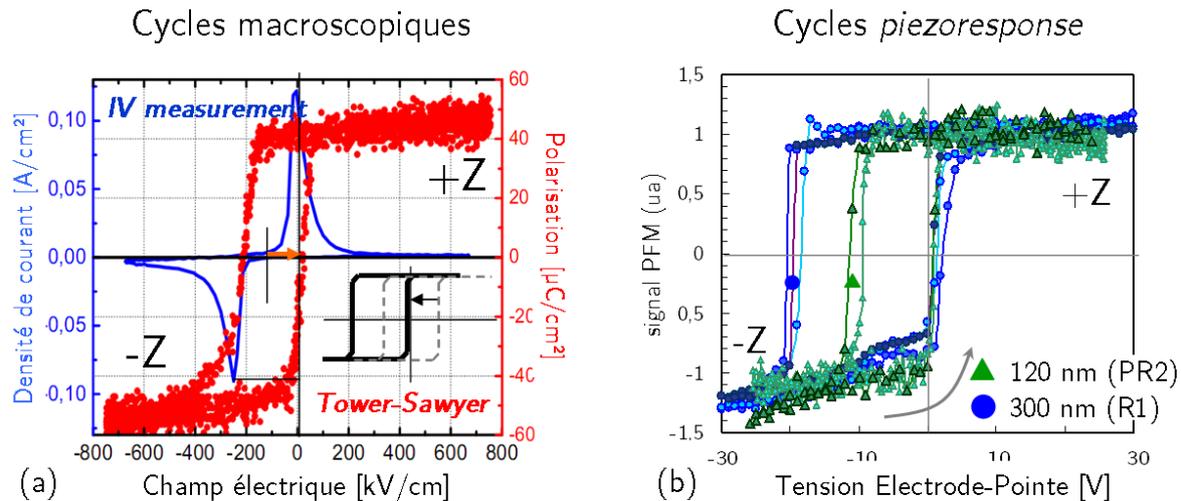


FIGURE 8.2 – (a) Cycle d'hystérésis macroscopique de la polarisation en fonction du champ électrique obtenu par mesure Sawyer-Tower et complété par une mesure de la densité de courant, faites sur un film de LiTaO_3 transféré de type Recuit. (b) Cycles d'hystérésis piézoélectriques *in-field* obtenus sur les échantillons PR2 (poli et recuit) et R1 (recuit), d'épaisseur respective 120 et 300 nm. On observe le décalage des cycles par rapport à l'axe des tensions (ou du champ électrique) qu'on appelle l'*imprint*.

8.1.1.2 Observations et comparaison

Les cycles hystérésis piézoélectriques obtenus par PFM dans le mode *in-field* sont présentés Figure 8.2(b). Comparés aux mesures macroscopiques, Figure 8.2(a), ils montrent le même *imprint*, avec un basculement de l'état de polarisation $-Z$ à 0 V. Les cycles sont décalés vers les tensions négatives, ce qui implique un champ interne équivalent à une tension positive appliquée sur l'électrode inférieure et donc dirigé dans la direction $+Z$.

Les mesures macroscopiques ont été réalisées sur un échantillon de type Recuit, après déposition d'électrodes supérieures de platine. Elles ont consisté d'une part en une mesure de courant I-V, qui permet d'observer le basculement de la polarisation au travers du courant de déplacement, et d'autre part, en une mesure dite Sawyer-Tower (ST), qui permet de remonter directement à la polarisation en fonction de la tension appliquée, via la variation de charge aux bornes d'une capacité référence mise en série avec la couche ferroélectrique [Sawyer et Tower, 1930].

L'observation de l'imprint en PFM aussi bien qu'en ST et I-V indique que le champ interne n'est pas causé par la présence ou l'absence d'une électrode supérieure. Cela indique également que le champ interne est propre au matériau et non aux méthodes de caractérisation, puisque basées sur des principes différents. Enfin, puisque les mesure TS et I-V sont faites respectivement à 1 kHz et 50 Hz alors que les cycles PFM sont acquis à une fréquence de 40 mHz, cela indique que le champ interne est indépendant de la fréquence d'application de la tension dans la gamme [40 mHz-1 kHz].

Cette dernière remarque est particulièrement intéressante puisqu'on a également observé sur les échantillons de LiTaO_3 obtenus par amincissement mécanique la présence d'un imprint mais qui se distingue par une dépendance en fréquence. Nous avons vu au Chapitre 6 que ce dernier reflétait les variations de la tension de basculement vers l'état $-Z$,

attribuées à de l'injection de charges sous la pointe générant un champ électrique opposé à celui appliqué. La constance de l'*imprint* dans les échantillons obtenus par Smart Cut™ indiquent donc que ce dernier n'est pas causé par un tel mécanisme.

8.1.1.3 Amplitude de l'imprint

Échantillon	Tension coercitive, V_c	Imprint
PR1	4,75	4,75
PR2	$6,49 \pm 1,04$	$4,60 \pm 1,04$
R1	$10,67 \pm 0,62$	$8,93 \pm 0,53$
R2	6,50	5,50

TABLE 8.1 – Tension coercitive et imprint extrait des cycles hystérésis PFM In-Field, avec $V_c = (V_c(+Z) - V_c(-Z)) / 2$ et $imprint = (V_c(+Z) + V_c(-Z)) / 2$. Les échantillons PR1 et R2 n'ont été caractérisés par cycles hystérésis PFM qu'une seule fois, ce qui explique l'absence de barre d'erreur.

La Figure 8.2(b) présente également les cycles *in-field* pour les deux types d'échantillons, poli-recuit (PR2) et recuit (R1), qui se distinguent par leur épaisseur et leur rugosité de surface. Le Tableau 8.1 résume les tensions coercitives et tensions d'imprint extraites des différents cycles hystérésis *in-field*, avec l'imprint défini par l'équation 8.1 et,

$$V_c = \frac{1}{2} (V_c(+Z) - V_c(-Z)) \quad (8.2)$$

On constate logiquement que les échantillons poli-recuits, plus fins, montrent une largeur de cycles plus faible que les échantillons recuits. Le ratio des tensions coercitives est dans les mêmes proportions que la différence d'épaisseur, avec $V_c(R1)/V_c(PR2) = 1.94$ contre $Epaisseur(R1)/Epaisseur(PR2) = 2.1 - 2.5$. Par conséquent, le champ coercitif est similaire pour les deux échantillons, avec au premier ordre

$$Ec \sim \frac{V_c(R1)}{Epaisseur(R1)} \simeq \frac{V_c(PR2)}{Epaisseur(PR2)} = 6 - 8 \times 10^7 \text{ V/m} \quad (8.3)$$

Or on remarque le fait que l'*imprint* est à chaque fois du même ordre de grandeur que la tension coercitive puisque le basculement de la polarisation vers l'état $+Z$ se fait autour de 0 V. Le champ interne dérivé de l'*imprint* est donc également similaire pour les deux échantillons, ce qui signifie qu'il est indépendant de l'épaisseur du film ferroélectrique (et également de la rugosité de surface).

D'après la Figure 8.2(a), le champ interne issu des mesures macroscopiques a pour valeur $1,3 \times 10^7 \text{ V/m}$, et est égal au champ coercitif. Cette valeur est simplement calculée à partir des tensions appliquées en considérant que le champ est uniforme entre les électrodes supérieure et inférieure. Cette hypothèse est justifiée puisque l'électrode supérieure possède une taille très importante devant l'épaisseur du film (une pastille de 100 μm de diamètre alors que le film fait 250-300 nm d'épaisseur). En terme de tensions, cela correspond à un imprint de 3 V contre 10 V et 5 V pour la mesure piézoélectrique sur les échantillons R1 et PR2, respectivement. Cependant, il faut s'attarder sur les tensions de basculement et non sur l'imprint. On aborde ces différences dans la section suivante.

8.1.2 Tension de basculement

La valeur de l'imprint dépend des tensions de basculement vers les états $+Z$ et $-Z$. Or, le point commun à toutes les mesures est le basculement vers l'état $+Z$ à 0 V. En conséquence, la seule variable qui évolue entre les différents cycles est la tension de basculement vers l'état $-Z$ i.e la tension nécessaire à appliquer pour faire germer un domaine $-Z$.

Pour comparer les tensions de basculement entre mesures sous pointe (PFM) et avec électrode supérieure (ST et I-V), il est nécessaire de raisonner en termes de tensions appliquées, et ce du fait que le champ électrique créé par la pointe n'est pas uniforme. Les valeurs caractéristiques issues des mesures macroscopiques sont les suivantes :

- Tension coercitive et imprint : Sawyer-Tower $\simeq 3$ V (PFM $\simeq 10$ V)
- Tension de basculement $-Z$: Sawyer-Tower $Vc(-Z) \simeq -6$ V (PFM $\simeq -20$ V)
- Tension de basculement $+Z$: Sawyer-Tower $Vc(+Z) \simeq 0$ V (PFM $\simeq 0$ V)

Ces valeurs sont comparées avec celles de l'échantillon R1 car il est similaire à celui utilisé pour les caractérisations macroscopiques. On constate qu'elles sont bien plus importantes sur les cycles PFM : il faut -20 V pour inverser la polarisation sous la pointe contre -6 V en ST et I-V. Pourtant à tension égale, le champ électrique créé par la pointe est supérieure à celui présent sous les électrodes de platine utilisées pour les mesures ST. A titre d'exemple, un calcul sous Comsol MultiphysicsTM (voir Annexe A.2) donne une valeur de 5×10^8 V/m sous la pointe pour une tension de -20 V appliquée sur un échantillon de 250 nm d'épaisseur alors qu'elle est de 8×10^7 V/m avec une électrode supérieure.

Différents facteurs peuvent expliquer la tension coercitive plus importante sous pointe.

- Les échantillons

Une première cause possible d'écart est tout simplement la différence entre les deux échantillons supposés similaires. L'échantillon recuit R2 montre notamment une largeur de cycle piézoélectrique (environ 12 V) plus faible que celui de R1 (voir Figure 8.3). Cette valeur reste toutefois supérieure à la valeur obtenue sous électrode, indiquant que l'effet est en partie dû à la pointe.

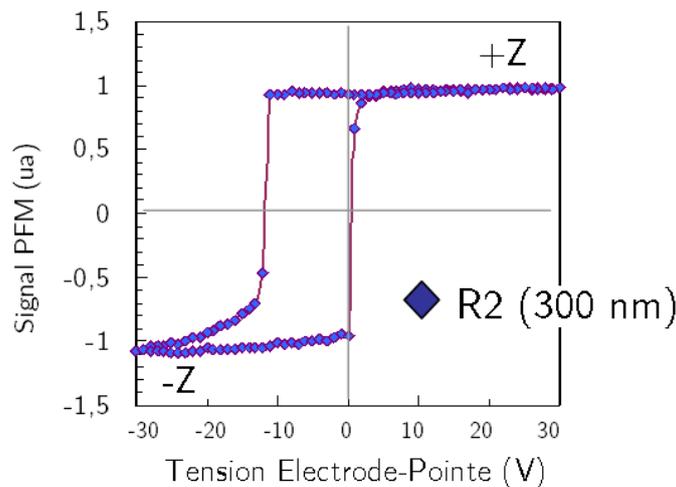
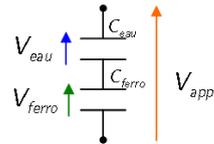


FIGURE 8.3 – Cycle hystérésis in-field obtenu sur l'échantillon recuit R2

- Le contact électrique.

La qualité des contacts électriques, leur nature ainsi que le schéma électrique peut entraîner une déviation entre la tension en sortie du générateur et la tension appliquée aux bornes du ferroélectrique. En particulier, le contact entre la pointe et l'échantillon est dépendant de l'environnement et de l'état de surface de la pointe, ce qui peut modifier le champ électrique induit dans le matériau [Morozovska *et al.*, 2007]. Cependant, il est difficile d'en avoir une approximation chiffrée. Si l'on considère le schéma simplifié de deux capacités-séries (voir schéma adjacent à l'équation 8.1.2), la présence d'une couche d'eau de $t_{eau} = 10$ nm, de constante diélectrique $\varepsilon_{eau} = 80$, induirait une chute de potentiel aux bornes du ferroélectrique de seulement,



$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{appliqué}} - V_{\text{ferro}}}{V_{\text{appliqué}}} &= 1 - \frac{C_{eau}}{C_{eau} + C_{ferro}} \\ &= 1 - \frac{\frac{t_{eau}}{\varepsilon_{eau}}}{\frac{t_{eau}}{\varepsilon_{eau}} + \frac{\varepsilon_{ferro}}{t_{ferro}}} \\ &= 2\% \end{aligned}$$

en prenant $\varepsilon_{ferro} = 45$ et $t_{ferro} = 300$ nm. La valeur est faible car la constante diélectrique du LiTaO_3 est faible devant celle de l'eau (en comparaison de la différence d'épaisseur). Par contre, quand sa polarisation s'inverse, un ferroélectrique voit sa constante diélectrique fortement augmenter (cette dernière reflétant la mobilité des charges liées), ce qui pourrait avoir un effet sur la tension à ses bornes au moment du basculement. Il serait intéressant de se pencher d'avantage sur ce point.

- L'origine du champ coercitif.

En ST, et plus généralement sous une électrode, le basculement de la polarisation est initié par des défauts de surface qui abaissent l'énergie de formation des domaines. A cette énergie est associée un champ coercitif pour lequel un germe de domaine va effectivement se former. En PFM, la polarisation bascule sous la pointe, sans qu'il n'y ait besoin de défaut puisque le champ électrique intense de la pointe agit comme un site de nucléation [Molotskii *et al.*, 2003]. En conséquence, le champ coercitif associé, et plus particulièrement la tension, peuvent être différents du cas sous électrode puisque l'élément déclencheur y est différent.

- L'influence mutuelle des domaines.

Un second élément est qu'en ST, la polarisation bascule sur une très grande surface (i.e la taille de l'électrode supérieure), avec par conséquent plusieurs sites de nucléations formant chacun des micro-domaines qui ensuite croissent et fusionnent. Cet effet collectif d'interaction entre domaines pourrait être plus favorable et conduire à un basculement à plus faible tension comparé à la PFM. Il est d'ailleurs montré qu'un domaine se forme à plus faible tension lorsqu'il est créé à proximité d'un autre [Abplanalp, 2001].

8.1.3 Conclusion

Les mesures de cycles hystérésis *in-field* par PFM nous ont montré que l'imprint était toujours présent à l'échelle nanométrique. L'observation principale est le rebasculé systématique de la polarisation vers l'état +Z lorsque la tension appliquée retourne à 0 V. Bien qu'on observe des différences en terme d'amplitude de largeur de cycles, ces derniers sont tous décalés d'une demi-largeur vers les tensions négatives. Cela implique l'existence d'un champ interne orienté dans la direction +Z et d'amplitude voisine du champ coercitif.

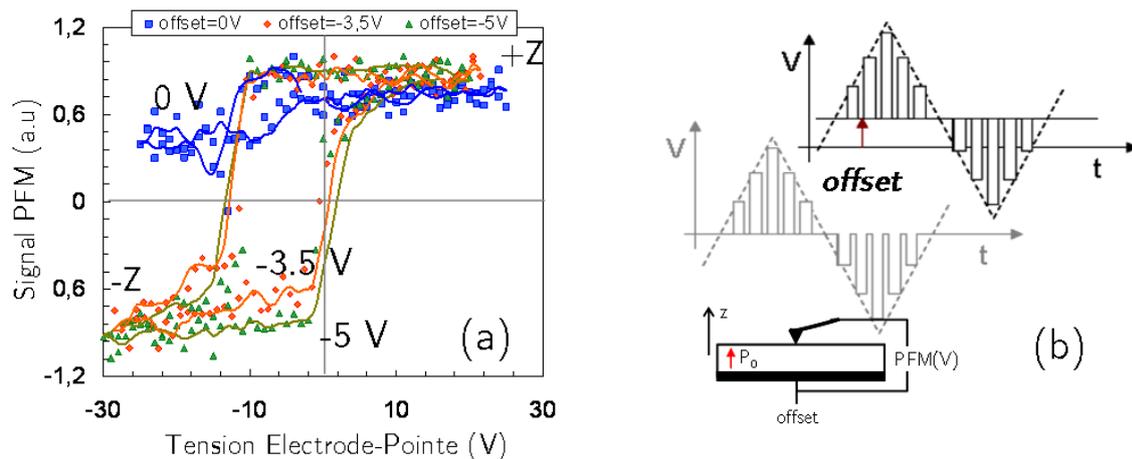


FIGURE 8.4 – (a) Cycles hystérésis rémanents obtenus pour 0, -3,5 et -5 V d'offset sur l'échantillon poli-recuit PR2. (b) Schéma de la tension appliquée avec ou sans offset. Ce dernier est appliqué sur l'électrode inférieure alors que les impulsions sont appliquées sur la pointe.

8.2 Cycles d'Hystérésis *Remanents*

Nous nous intéressons maintenant aux cycles *remanents* qui rendent compte de la stabilité des domaines. D'après les mesures *in-field*, seul l'état +Z se maintient sans champ extérieur. Le basculement vers l'état -Z (quand une impulsion d'amplitude suffisante est appliquée) ne sera donc pas détecté puisque le domaine aura disparu avant d'être mesuré. Pour contourner ce problème, nous effectuons la même procédure en ajoutant une tension d'offset négative sur l'électrode inférieure. Cela permet de créer un champ électrique dirigé selon -Z qui s'oppose au champ interne, et par conséquent stabilise le domaine -Z en formation sous la pointe (voir Figure 8.4(b)).

La Figure 8.4(a) présente les cycles *remanents* obtenus sur l'échantillon poli-recuit PR2 pour 0, -3,5 et -5 V d'offset, alors que des impulsions de 100 ms sont appliquées. On constate effectivement qu'un cycle est obtenu lorsqu'une tension négative est maintenue sur l'électrode inférieure. A noter que la tension indiquée en abscisse correspond à la différence de potentiel entre l'électrode et la pointe pendant les impulsions de tension, offset inclu. On détaille dans la section suivante les résultats obtenus à ce propos.

8.2.1 Évolution des cycles avec la tension d'offset

La Figure 8.6 montre l'influence de la tension d'offset sur les échantillons PR2, poli-recuit, et R1, recuit. Ces cycles sont obtenus en appliquant des impulsions de 100 ms et en mesurant le signal PFM 100 ms après la fin des impulsions. Ces derniers sont tracés en fonction de la tension aux bornes du ferroélectrique pendant les impulsions de tension : $V = \text{Offset} - V_{\text{tip}}$, et c'est pourquoi les cycles sont toujours décalés vers les tensions négatives. En conséquence, cela montre que l'*imprint* n'est pas influencé par le maintien de la tension d'offset, puisque le basculement de la polarisation vers l'état +Z se fait toujours lorsque la tension aux bornes du ferroélectrique est supérieure ou égale à 0 V. Par contre, on constate que l'offset influence la forme des cycles.

La Figure 8.6 montre que la hauteur des cycles (signal PFM (+Z) - signal PFM (-Z)) augmente avec l'amplitude de l'offset, mais de manière dissymétrique. Seule l'amplitude de la branche -Z augmente alors que la branche +Z reste au même niveau (et ceci indépendamment de l'étape de normalisation). Ainsi, si l'on prend pour départ le point de coordonnée PFM=1 et $V=V_c(-Z)$, comme indiqué sur la Figure 8.5(a), alors il apparaît que l'oeil du cycle se forme et grandit en direction du point PFM=-1 et $V=0$ V, à mesure que l'amplitude d'offset est augmenté. Cette observation générale s'est faite pour tous les échantillons.

En observant plus en détail l'évolution du signal PFM pour l'état de polarisation -Z, on constate que la branche -Z prend grossièrement une forme de "S" centrée sur la tension de basculement $V_c(-Z)$ (voir schéma Figure 8.5 (b)). Nous distinguons alors deux niveaux de réponse :

- la réponse rémanente R, environ constante, pour $V_c(-Z) < V < 0$.
- la réponse à saturation S, qui augmente plus ou moins avec V, pour $V < V_c(-Z)$.

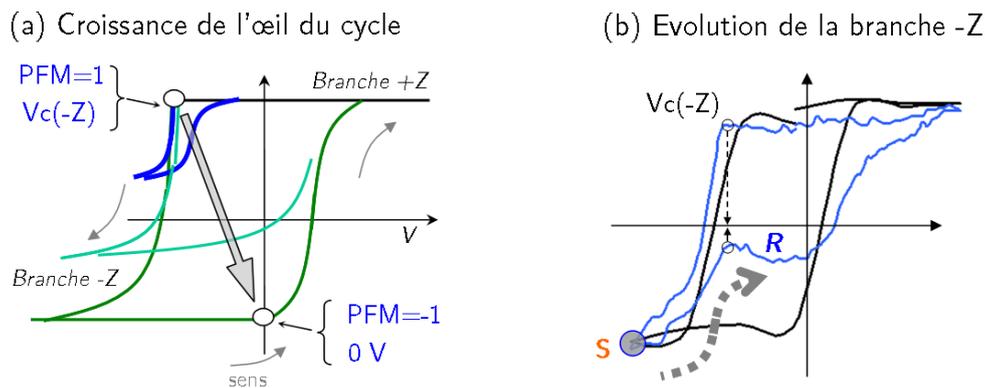


FIGURE 8.5 – Schématisation de l'évolution des cycles hystérésis *remanents* avec l'augmentation de l'amplitude d'offset. (a) L'oeil du cycle s'ouvre à mesure que l'offset est augmenté et (b) la branche rémanente -Z décrit une forme de "S" avec une réponse noté R qui tend vers la valeur de saturation, noté S.

Le point particulier est que, pour un offset donné, l'amplitude PFM reste constante lorsque la tension est comprise entre $V_c(-Z) < V < 0$ (i.e la réponse rémanente). Cet effet s'observe davantage sur l'échantillon R1 puisqu'il est plus épais et que le champ électrique appliqué est donc plus faible (on verra que l'effet est lié à la croissance du domaine). Ensuite, à mesure que l'offset est augmenté, on constate que la réponse rémanente tend vers la valeur à saturation. A partir d'un certain offset, on observe un cycle carré. Pour les cycles *remanents* obtenus avec des impulsions de 100 ms, cette valeur est de -4 V pour l'échantillon PR2 et de -8 ou -10 V pour l'échantillon R1.

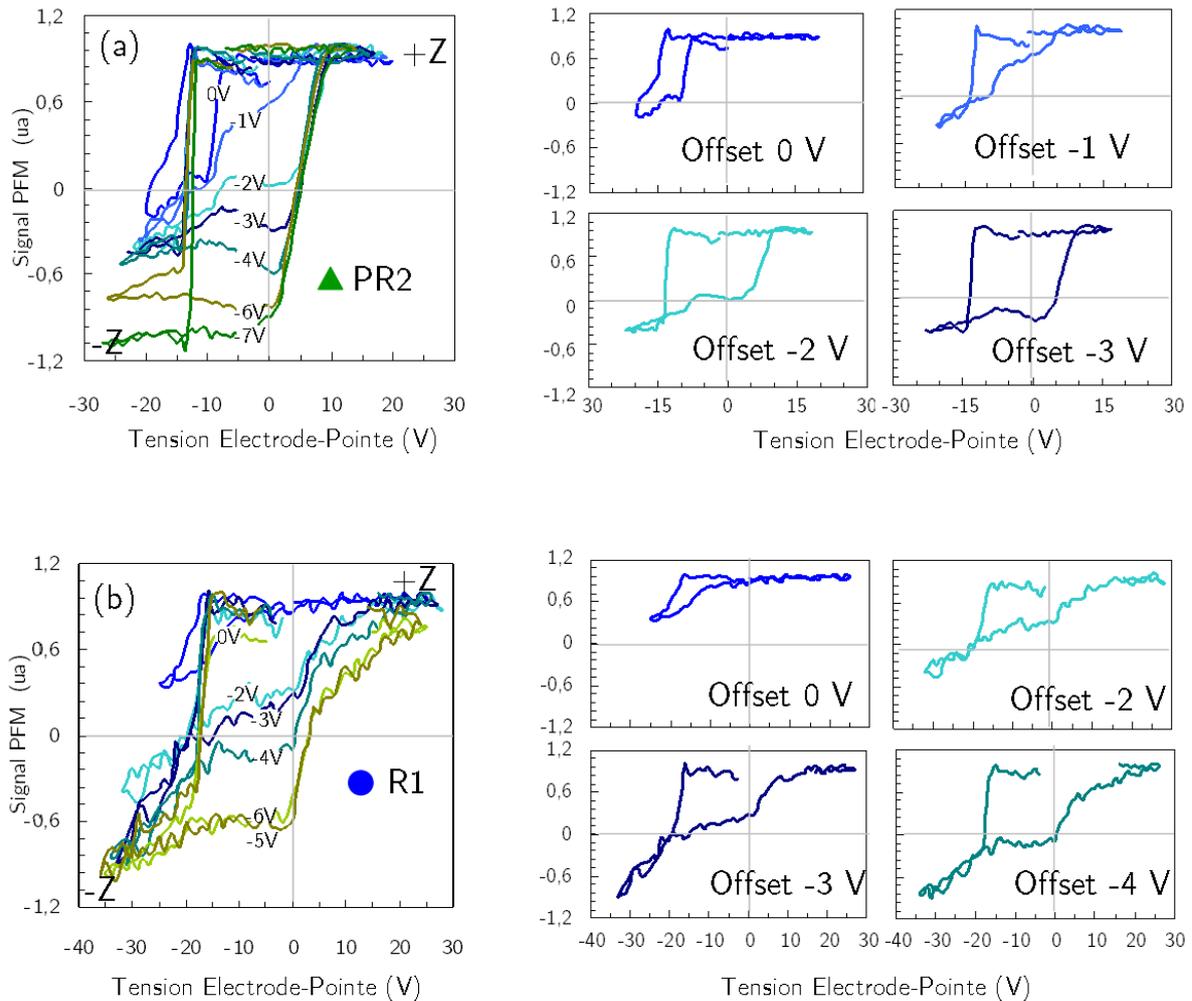


FIGURE 8.6 – Influence de l’offset sur les cycles d’hystérésis *remanents* mesurés sur l’échantillon (a) PR2 et (b) R1. Certains des cycles présentés figure (a) et (b) sont retracés à droite pour être correctement observés.

8.2.2 Mécanisme de formation des cycles rémanents

Dans cette section, nous proposons un mécanisme expliquant la formation des cycles *remanents*. Pour cela, nous nous appuyons sur d’autres observations expérimentales, en particulier l’impact des paramètres temporels de mesure des cycles.

8.2.2.1 Influence de la durée d’impulsion

Le principal paramètre en mesure de cycles *remanents* est la durée d’impulsion (qu’on note T_p) puisque la taille du domaine dépend directement de la durée d’application de la tension. La Figure 8.7 montre les cycles *remanents* obtenus sur les échantillons PR2 et R1 pour différentes durées d’impulsion. En complément, un offset de $-3,5$ V et -5 V, respectivement, est ajouté pour chaque cycle.

On observe la même évolution des cycles que pour la tension d’offset, avec une amplitude de réponse $-Z$ qui augmente à mesure que la durée d’impulsion est augmentée. Puisqu’elle est directement liée à la taille du domaine, cela indique que l’évolution des cycles rend

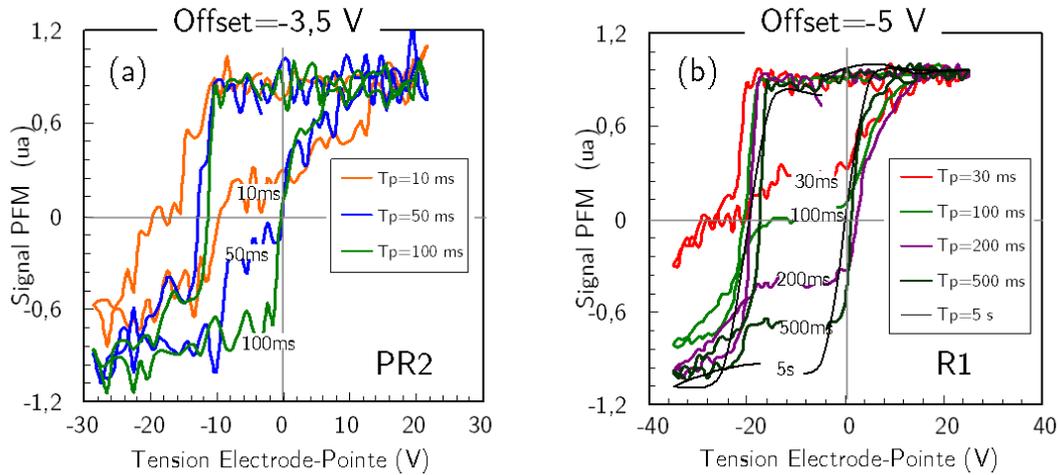


FIGURE 8.7 – Impact de la durée d'impulsion sur les cycles *remanents* des échantillons (a) PR2 et (b) R1 pour lesquels un offset de -3,5 et -5 V, respectivement, est maintenu.

compte de l'évolution de la taille du domaine sous la pointe. En admettant qu'une même observation est le résultat d'une même cause, cela montre que l'évolution des cycles *remanents* en fonction de la tension d'offset est due à la taille plus ou moins grande du domaine sous la pointe.

Cependant, on peut se demander comment ces derniers évoluent. Sont-ils stables ? Dans la section suivante, on s'attarde sur un dernier paramètre à prendre en compte : le délai d'attente avant la mesure PFM.

8.2.2.2 Influence du délai d'attente

On appelle délai d'attente le temps séparant la fin de l'impulsion du début de la mesure PFM (cette dernière s'effectuant sur une certaine durée (200 ms dans notre cas)). La Figure 8.8 schématise une séquence de mesure d'une impulsion appliquée pendant un cycle *remanent* et montre le délai d'attente, noté T_w .

La Figure 8.9 montre les cycles *remanents* des échantillons PR2 et R1 où cette fois-ci le délai d'attente a été modifié d'une mesure à l'autre. Les tensions d'offset et les durées d'impulsions sont quant à elles maintenues constantes (respectivement -3,5 V et 100 ms pour PR2 et -5 V et 100 ms pour R1). On observe alors la *même évolution de la branche rémanente -Z* !

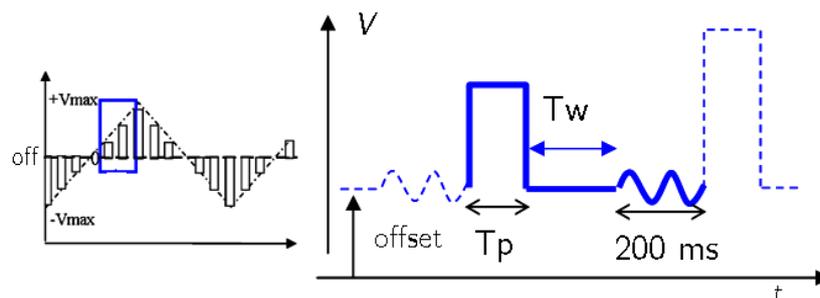


FIGURE 8.8 – Définition du délai d'attente, T_w .

Les conditions d'écriture étant constantes, on peut donc supposer que, pour une tension donnée, le domaine (-Z) possède la même taille à la fin de l'impulsion, indépendamment du temps T_w . Une diminution de l'amplitude PFM (au sens où le signal tend vers la réponse +Z) serait le fait d'un rétrécissement du domaine (-Z) entre la fin de l'impulsion et le moment où il est mesuré par PFM.

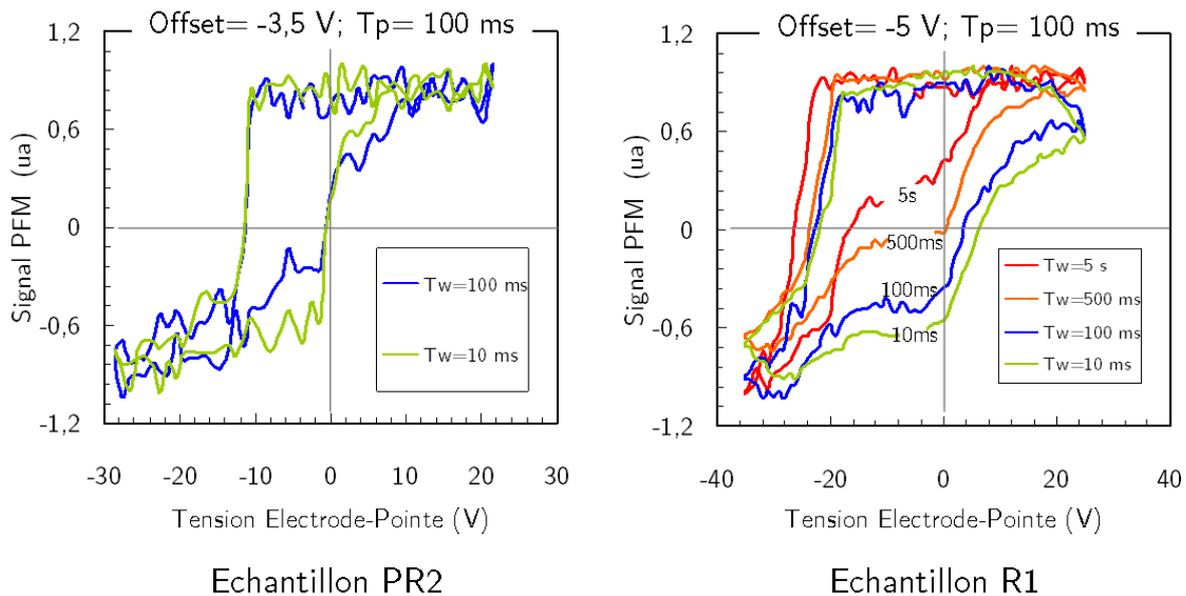


FIGURE 8.9 – Evolution des cycles hystérésis *remanents* en fonction du délai d'attente (T_w) pour les échantillons PR2 et R1.

8.2.2.3 Instabilité de l'état de polarisation -Z

On observe l'évolution de la réponse PFM pendant tout le processus de basculement de la polarisation en considérant non pas tout le profil de mesure des cycles d'hystérésis mais seulement une impulsion de tension isolée. La mesure se fait de la même manière que pour les cycles d'hystérésis, excepté qu'on applique une seule impulsion de tension et qu'on enregistre en continu le signal PFM. Ce dernier est acquis en appliquant une tension alternative de 1,4 V d'amplitude à 21 kHz et avec une constante de temps de la détection synchrone de 1 ms.

Les Figures 8.10(a) et (b) montrent l'évolution de la réponse PFM suite à des impulsions de tension où l'amplitude et la durée, respectivement, ont été modifiées. On constate qu'après l'impulsion le signal PFM se maintient pendant un certain temps dans l'état -Z puis finit par retourner vers l'état +Z. Ainsi, plus la tension est élevée et appliquée pendant longtemps et plus le domaine se maintient longtemps. Augmenter la durée d'impulsion ou son amplitude résulte en la formation d'un domaine de taille plus importante. La durée de stabilisation serait donc directement reliée au temps mis par le domaine pour disparaître, temps d'autant plus long que sa taille initiale est importante. La tension d'offset, en diminuant le champ interne présent dans la structure, ralentirait la décroissance du domaine.

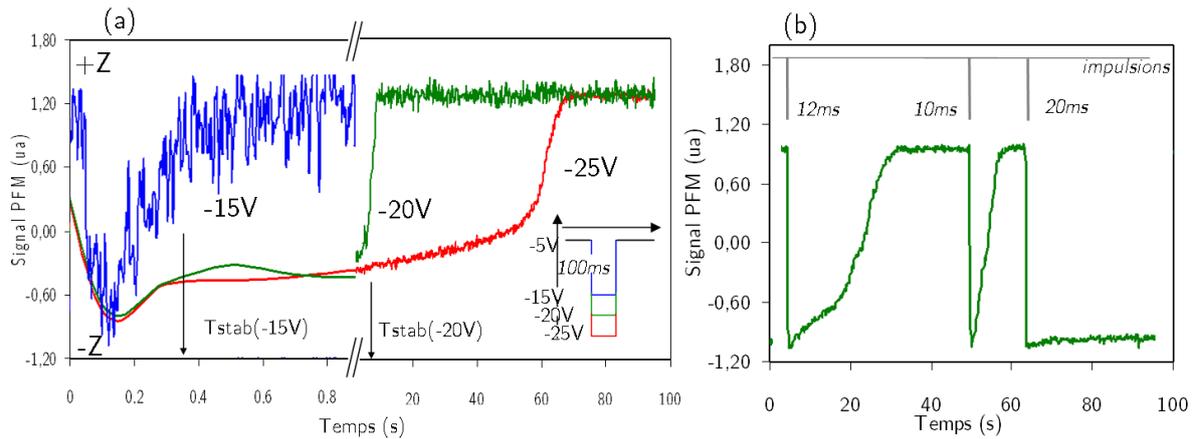


FIGURE 8.10 – (a) Evolution de la réponse PFM pour des impulsions d’amplitudes différentes (-15, -20 et -25 V), de durée 100 ms et d’offset -5 V, appliquées entre l’électrode et la pointe sur l’échantillon PR2. (b) Evolution de la réponse PFM pour des impulsions de durée différentes (10, 12 et 20 ms), d’amplitude -20 V et d’offset -5 V, appliquées entre l’électrode et la pointe sur l’échantillon PR2.

Les Figures 8.11(a) et (b) montrent l’impact de la tension d’offset sur la stabilité de l’état de polarisation +Z. La figure (a) présente l’évolution des signaux PFM pendant l’application d’impulsions sur l’échantillon PR2 d’amplitude -20 V, de durée 100 ms et d’offset 0, -5 ou -8 V. On observe qu’après l’impulsion, l’état -Z ne se maintient que lorsqu’un offset est maintenu. Par contre, on ne constate pas de différence particulière entre les courbes à -5 V et à -8 V d’offset. La figure (b) présente la même réponse PFM suite à l’impulsion avec un offset de -5 V mais vue sur une plage de temps plus importante : on observe que le signal PFM retourne à sa valeur initiale +Z au bout d’une dizaine de secondes. La même expérience avec l’offset de -8 V montre que le signal reste au contraire constant (sur la durée d’observation de quelques minutes).

La tension d’offset permet donc de stabiliser le domaine -Z pendant une certaine durée, durée d’autant plus importante que l’offset est élevé. Cette observation est importante car elle implique que même avec un offset d’amplitude égal à l’imprint, le domaine -Z finit par relaxer.

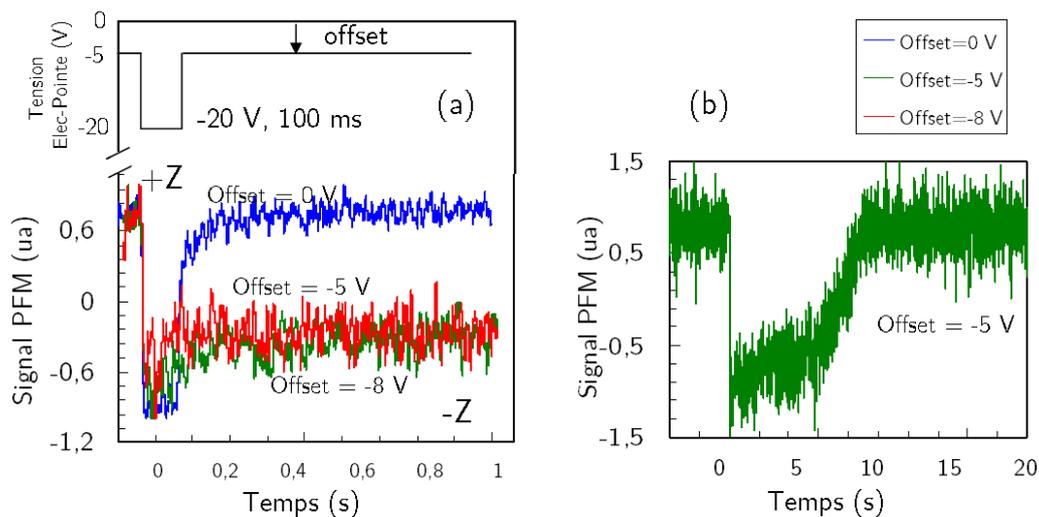


FIGURE 8.11 – (a) Evolution de la réponse PFM pendant l'application d'une impulsion de tension de 100 ms d'amplitude -20 V (entre l'électrode et la pointe) sur l'échantillon PR2, avec un offset de 0 V, -5 V ou -8 V. (b) Courbe PFM avec offset -5 V observée sur une échelle de temps plus longs (20 secondes), laissant apparaître un retour à l'état initial +Z.

8.2.2.4 Proposition de mécanisme pour la formation des cycles *remanents*

L'évolution particulière des cycles d'hystérésis *remanents* peut s'expliquer par la relaxation du domaine -Z. Bien qu'on maintienne constamment un champ électrique externe via la tension d'offset, le domaine sous la pointe tend irrémédiablement à disparaître. La Figure 8.12 schématise la formation des cycles *remanents*. On y fait référence dans les explications suivantes.

Lorsque la tension est supérieure à la tension de basculement (schéma : étape 1 à 2), un domaine se forme sous la pointe et croît, ce qui explique que le signal PFM augmente. Cependant, du fait du champ interne, le domaine n'est pas stable. Ainsi, au retour, lorsque la tension diminue, le domaine diminue également (schéma : étape 2 à 3). Ceci s'explique en supposant que la taille du domaine est directement liée à la tension appliquée (de la même manière que la polarisation d'un diélectrique dépend linéairement de la tension).

En dessous de la tension de basculement, la croissance du domaine n'est plus entretenue (schéma : étape 3 à 4). Le domaine évolue alors à partir de sa taille obtenue après la dernière impulsion contribuant à sa formation, soit celle d'amplitude $V_c(-Z)$. Augmenter la tension d'offset ou la durée d'impulsion participe à former un domaine plus grand, ce qui explique l'évolution de la réponse rémanente. Or on remarque que cette évolution est très similaire à l'allure des courbes PFM obtenues pour des impulsions isolées. Il se maintient ainsi pendant un certain temps jusqu'à finalement disparaître. Les impulsions successives, bien qu'inférieure à la tension de basculement, favorisent son maintien et augmente la durée de stabilisation. En augmentant le délai entre deux impulsions, on a effectivement constaté que le signal PFM diminuait davantage, preuve que le domaine avait relaxé.

Finalement, lorsqu'on applique une tension supérieure à 0 V aux bornes du ferroélectrique, un domaine inverse (+Z) se forme et efface définitivement le domaine -Z précédemment formé (schéma : étape 4 à 5). Ce dernier se forme en raison du champ interne. On évalue

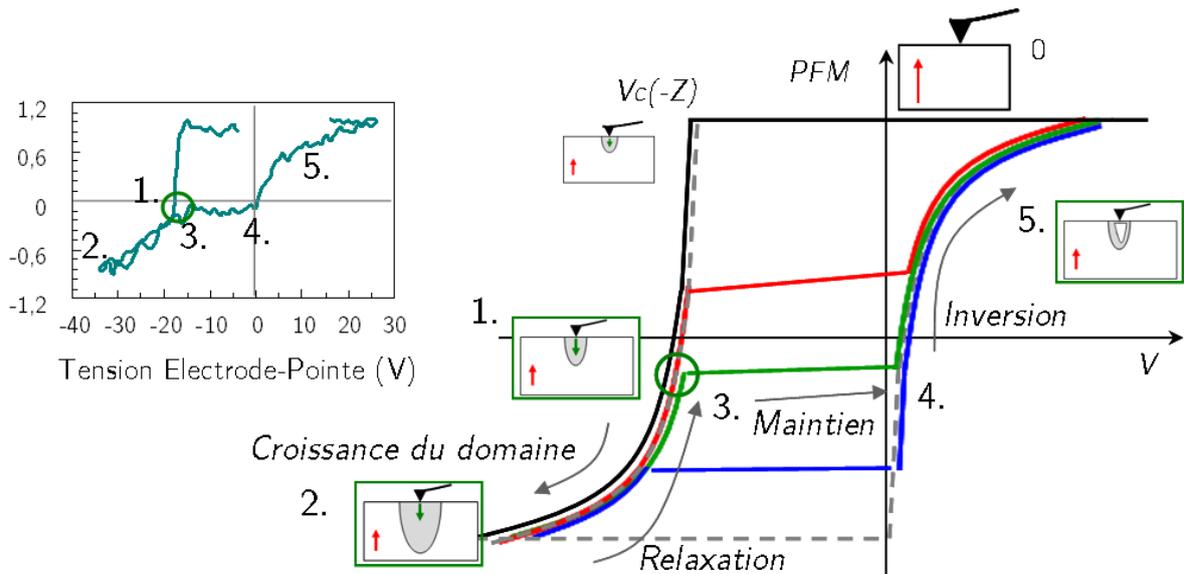


FIGURE 8.12 – Schéma explicatif de formation du cycle d’hystérésis *remanent* en fonction de l’évolution du domaine $-Z$ sous la pointe. Le cycle en haut à gauche est tiré d’un cycle d’hystérésis *remanent* obtenu sur l’échantillon R1 (voir Figure 8.6).

dans la section suivante les origines possibles de sa présence.

8.3 Origine du champ interne

8.3.1 Causes d’instabilité

Les observations faites sur les échantillons de LiTaO_3 obtenus par Smart CutTM découlent toutes de la présence d’un champ interne qui s’oppose à l’état de polarisation $-Z$. On peut dénombrer quatre origines possibles du champ interne, schématisés sur la Figure 8.14.

(a) Ecrantage partielle Par nature, la polarisation induit une densité de charge à la surface du ferroélectrique qui génère un champ dépolarisant opposé à cette même polarisation. L’absence d’électrode supérieure nécessite l’apport de charges externes pour écranter les charges de polarisation, sans quoi le domaine est instable. Lorsque l’écrantage n’est que partiel, un champ dépolarisant résiduel persiste et entraîne la relaxation du domaine. Toutefois, à mesure que le domaine rétrécit, la charge totale en surface diminue et le domaine finit par atteindre une taille stable pour laquelle le champ dépolarisant s’annule. C’est cette explication qui est proposée généralement dans la littérature [Ganpule *et al.*, 2000b]. La relaxation complète des domaines dans les échantillons de LT-MOI pourrait être dû alors à un écrantage très faible. Cependant, plusieurs observations indiquent que l’*imprint* possède une autre origine :

1. L’*imprint* ne devrait pas s’observer en mesures macroscopiques puisqu’une électrode supérieure assure la compensation des charges de polarisation.
2. L’*imprint* est identique entre mesure sous électrode et mesure sous pointe, ce qui indique que le champ dépolarisant est négligeable (sinon l’*imprint* serait plus important en mesure sous pointe).

3. L'étude des échantillons de LiTaO_3 amincis, faites dans les mêmes conditions, montre que les domaines sont stables.

(b) Défauts du matériau La présence de défauts dans le matériau peut favoriser un état de polarisation et ainsi dissymétriser le profil d'énergie libre du système. Les antisites de tantale¹ présents dans le LiTaO_3 congruent [Kim *et al.*, 2001] basculent plus difficilement dans l'état de polarisation opposé (car, plus gros que le lithium, ils sont gênés par la présence des atomes d'oxygène) et donc favorisent l'état d'énergie dans lequel ils sont initialement. Ainsi, cette dissymétrie est équivalente à un champ interne orienté dans la direction de polarisation des antisites. A ce sujet, Gopalan *et al.* ont montré que [Gopalan *et al.*, 1998] :

1. Le champ interne induit un imprint de 40 kV/cm (pour un champ coercitif de 157 kV/cm) .
2. Le temps de basculement des antisites est de l'ordre de la seconde (pour un champ appliqué $E \leq 211$ kV/cm)

Dans notre cas, l'*imprint* est de l'ordre de 130 kV/cm (égal au champ coercitif) et s'observe alors qu'on applique la tension pendant plusieurs secondes (les cycles piezoresponse sont parcourus à 40 mHz pour une amplitude de 30 V, ce qui implique que la tension est supérieure à 20 V pendant 8 s). Le champ interne causé par les défauts du LiTaO_3 peut donc contribuer au champ interne totale mais une autre contribution est nécessaire.

(c) Contraintes mécaniques Lorsqu'un cristal est contraint de manière inhomogène, la déformation de la maille cristalline peut s'opposer au déplacement des ions nécessaire au basculement de la polarisation. Un seul état se maintient alors sans champ extérieur appliqué, ce qui se traduit par un *imprint* sur les mesures de cycles d'hystérésis, comme on peut le voir sur la Figure 8.13 issue d'une étude de Gruverman *et al.* sur un film de PZT [Gruverman *et al.*, 2003]. Une telle courbure ne s'est pas observée sur les échantillons de LTMOI, par contre la diffusion de certaines espèces pourrait conduire à déformer localement la couche ferroélectrique.

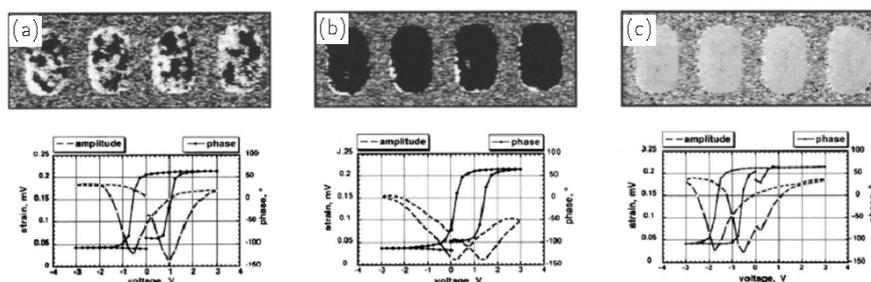


FIGURE 8.13 – Impact d'une contrainte mécanique sur la stabilité des domaines ferroélectriques : (a) sans contrainte, (b) avec une contrainte en tension et (c) avec une contrainte en compression. Tirée de [Gruverman *et al.*, 2003]

(c) Couche passive Le concept de "dead layer", notamment développé par Tagantsev [Tagantsev et Gerra, 2006], permet d'expliquer un certain nombre de phénomènes observés dans les ferroélectriques (par exemple le phénomène de fatigue [Tagantsev *et al.*, 2001]).

1. Un atome de tantale à la place d'un atome de lithium, Ta_{Li}

Il consiste à supposer l'existence d'une fine couche à l'interface entre le film ferroélectrique et l'électrode. D'après les équations de continuité de l'électromagnétisme, sa présence implique un champ électrique E_f dans la couche ferroélectrique qui s'oppose à la polarisation P_f du film telle que,

$$E_f = -\frac{d}{h} \frac{P_f}{\varepsilon_0 \varepsilon_d} \quad (8.4)$$

avec d et h , les épaisseurs respectives de la couche passive et de la couche ferroélectrique, et ε_d la constante diélectrique de la couche passive [Tagantsev et Gerra, 2006]. Les caractérisations physiques faites sur les échantillons pointent vers l'existence d'une telle couche.

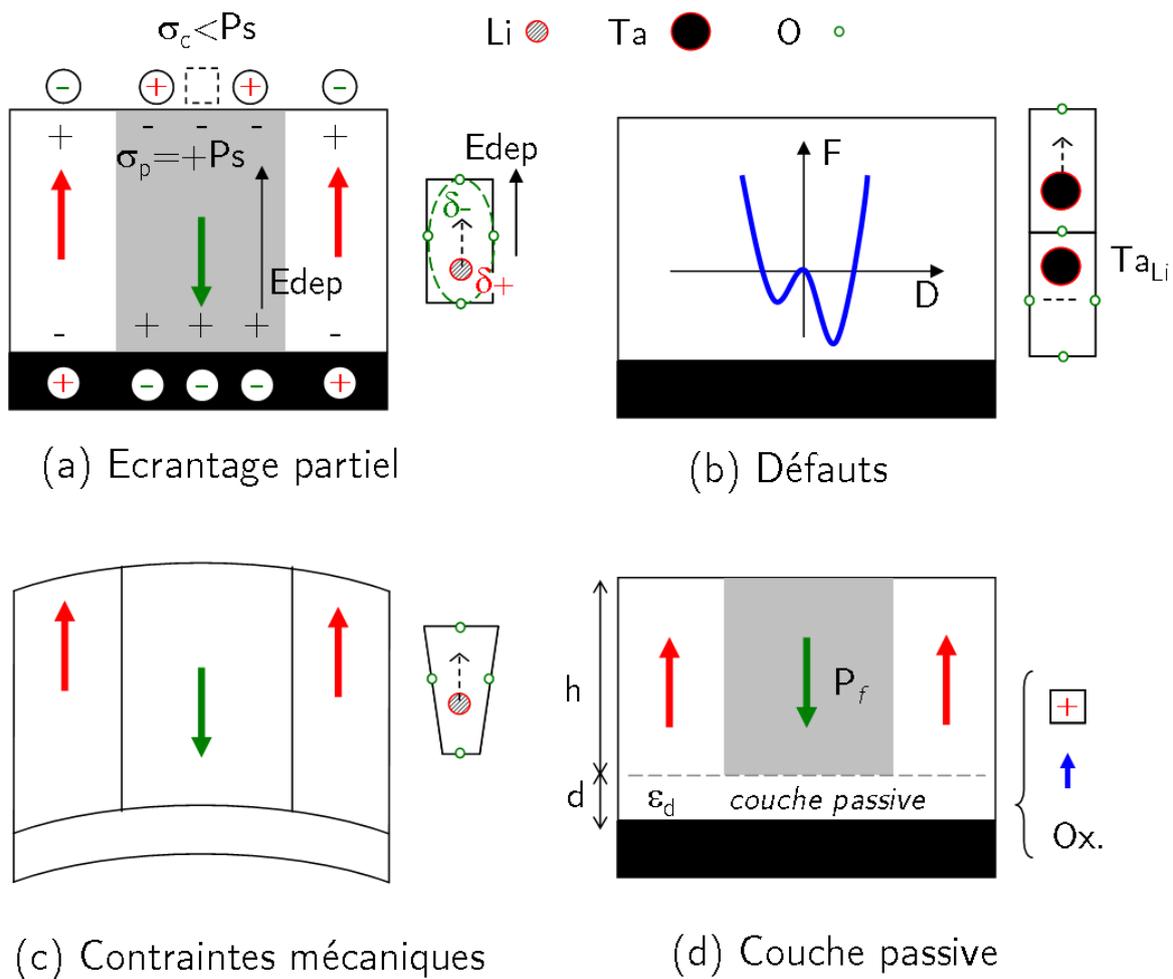


FIGURE 8.14 – Origines possibles du champ interne : (a) écrantage partiel de la surface libre, (b) défauts intrinsèques du matériau, (c) contraintes mécaniques et (d) couche passive à l'interface métal-ferroélectrique.

8.3.2 Présence d'une couche de polarisation bloquée

Les caractérisations physiques faites sur les échantillons de LTMOI indiquent une diffusion du chrome dans la couche ferroélectrique (sur 25 nm) où il se place préférentiellement dans les sites octaédriques du lithium [Loyo-Menoyo *et al.*, 2005]. Détecté par XPS sous forme oxydé, chaque atome de chrome apporte de plus 3 charges positives au matériau. Il est également observé que l'hydrogène exo-diffuse majoritairement pendant l'étape finale de recuit, permettant au matériau de retrouver ses propriétés diélectriques. Cependant une quantité résiduelle ($< 6 \times 10^{19}$ at/cm³, seuil de détection ToF-SIMS) se substitue au lithium, libérant ce dernier qui migre vers l'interface avec l'électrode (on peut supposer qu'il diffuse également vers la surface s'évaporant alors du film).

Les caractérisations physiques pointent donc vers un endommagement de la couche de LiTaO₃ à l'interface avec l'électrode. Or Abe *et al.* montre une corrélation entre la dissymétrie des cycles d'hystérésis et la déformation de l'interface Ferro-électrode (via l'écart de paramètre de maille entre leur film de BaTiO₃ et l'électrode) [Abe *et al.*, 1997]. La Figure 8.15 montre les cycles d'hystérésis qu'ils ont obtenus (par mesure ST (a) et de capacité C-V (b)) [Abe *et al.*, 1997, Abe *et al.*, 2002]. On retrouve le même comportement que celui observé dans nos échantillons. Notamment la figure 8.15(a) montre que le cycle se décale si un offset est ajouté pour stabiliser l'état -Z, alors que la figure 8.15(b) montre le rebasculé systématique à 0 V (identifié par le pic de capacité), indépendamment de l'épaisseur du film de BaTiO₃.

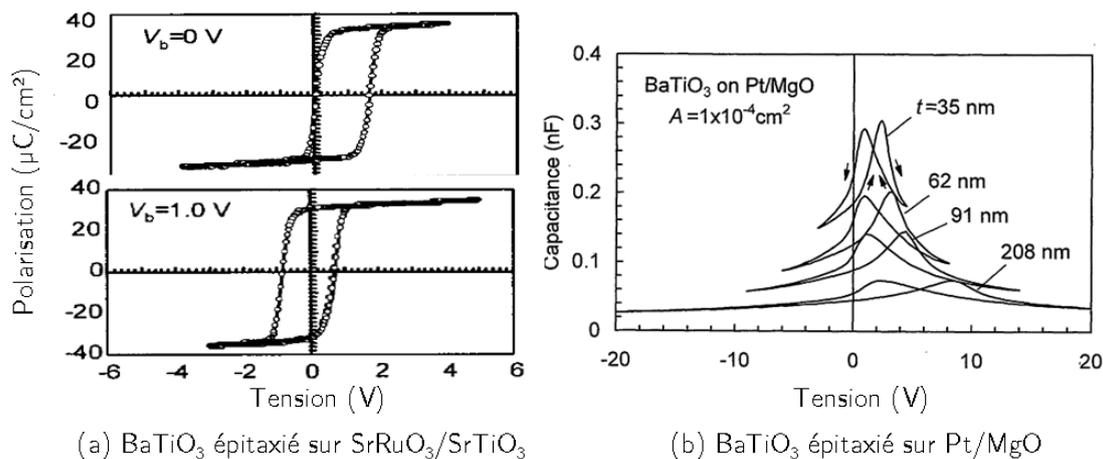


FIGURE 8.15 – (a) Cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction de la tension appliquée, sans et avec un offset de 1 V, mesurée par Sawyer-Tower sur un film de BaTiO₃ épitaxié sur un substrat de SrRuO₃/SrTiO₃. Tiré de [Abe *et al.*, 2002]. (b) Mesure C-V sur des films de BaTiO₃ de différentes épaisseurs épitaxiés sur un substrat de Pt/MgO. Tiré de [Abe *et al.*, 1997].

Ces deux aspects peuvent s'expliquer par la présence d'une couche de polarisation bloquée, en considérant de plus la possibilité que des charges viennent se positionner à l'interface entre la couche bloquée et la couche ferroélectrique (cf Figure 8.16). Aussi, nous supposons que le même phénomène est à l'oeuvre dans nos échantillons de LTMOI.

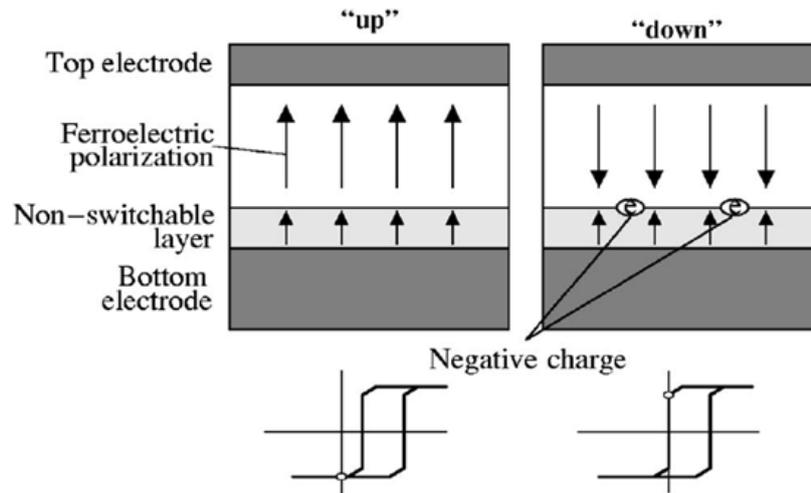


FIGURE 8.16 – Schéma de l’empilement ferroélectrique avec une couche de polarisation figée. L’injection de charges de compensation à l’interface permet d’expliquer la stabilisation partielle de l’état de polarisation opposé à celui de la couche figée (ici $-Z$). D’après [Tagantsev et Gerra, 2006]

8.3.3 Résoudre l’instabilité

Si la présence d’un champ interne dans un échantillon ferroélectrique peut susciter un intérêt scientifique, elle reste néanmoins très gênante pour une application mémoire.

Plusieurs solutions sont envisageable pour modifier l’interface LTO-métal. On peut d’une part utiliser un nouveau métal, tel que le platine par exemple car inerte chimiquement. Cependant ce dernier n’adhère pas très bien au LiTaO_3 . Une autre possibilité serait d’utiliser une électrode de type oxyde de ruthénium (RuO_2), régulièrement utilisée avec le PZT. Cette dernière a la particularité d’être conductrice bien que sous forme d’oxyde. On s’assure ainsi d’avoir toujours un contact électrique avec la couche ferroélectrique. Cubique, le RuO_2 ne serait cependant pas optimal pour le LiTaO_3 qui possède une symétrie hexagonale. En ce sens, le LaNiO_3 pourrait davantage convenir. Une seconde possibilité consiste à optimiser le recuit final. La diffusion est un phénomène thermiquement activé, dont l’amplitude varie exponentiellement avec la température. Une faible variation pourrait réduire drastiquement la migration de l’électrode.

8.4 Conclusion

Les cycles d’hystérésis *piezoresponse* permettent une caractérisation locale d’un film ferroélectrique, alors que des mesures macroscopiques, obtenues sur électrodes supérieures, fournissent une réponse globale i.e. moyennée. Appliqués aux échantillons de LTMOI, nous avons pu observer l’impact d’un champ interne sur les mesures PFM. Les cycles *in-field* nous ont montré que l’imprint présentait les mêmes caractéristiques que celles déduites des mesures macroscopiques, indiquant l’origine local du champ interne. Origine que nous attribuons à l’existence d’une couche d’interface entre l’électrode et la couche ferroélectrique, caractérisée par une polarisation bloquée dans la direction $+Z$. Cette hypothèse se justifie par le basculement systématique de la polarisation lorsque la tension

atteint 0 V. De cette observation, nous avons également déduit que le champ interne était constant, égal au champ coercitif, en accord avec les observations du Chapitre 7 et la vitesse constante de relaxation des domaines.

Cette relaxation s'est également illustrée au travers des cycles *remanents*, avec notamment l'impossibilité d'acquérir des cycles, à moins d'ajouter une tension d'offset négative (appliquée sur l'électrode inférieure). Cet offset crée un champ électrique externe qui s'oppose au champ interne et tend à stabiliser le domaine $-Z$. Cependant, même avec un offset d'amplitude égal à l'*imprint*, la stabilisation n'est que temporaire. Le temps de stabilisation s'est vu dépendre des conditions d'application de la tension, dépendance attribuée à la taille du domaine formé. En conséquence, l'évolution particulière des cycles *remanents* est reliée à la relaxation du domaine. Ainsi, l'étude des cycles *remanents* a mis en valeur l'importance de la dynamique des domaines dans l'interprétation des mesures. Ces derniers ne rendent pas seulement compte du caractère ferroélectrique d'un échantillon mais témoignent également des propriétés de croissance et de stabilité des domaines.

Les résultats des caractérisations sur les échantillons LTMOI, présentés dans ce chapitre et au Chapitre 7, ont fait l'objet d'une communication orale et d'un *proceeding* à l'occasion du congrès ISAF10, *International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, qui a eu lieu du 9 au 12 Août 2010 à Edinburgh.

Conclusions et Perspectives

Bien qu'étudiée depuis plusieurs années, les domaines ferroélectriques restent un sujet très vaste. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons étudié leur formation par une technique de microscopie à force atomique, la PFM pour Piezoresponse Force Microscopy. Notre étude s'est portée sur le LiTaO_3 sous forme de films minces monocristallins. Ces derniers ont été obtenus par deux procédés différents conduisant à des structures et des propriétés différentes. Les films obtenus par la technologie Smart CutTM, dans le cadre d'un travail de recherche entrepris par le CEA-Leti en collaboration avec SOITEC, présentaient une faible épaisseur (de l'ordre de 100-200 nm) mais un champ interne à l'origine d'une instabilité des domaines. Ces derniers nous ont permis de mettre en valeur la dynamique de relaxation des domaines et son impact sur la mesure PFM. Les films obtenus par amincissement mécanique, à l'inverse, ne présentaient pas de champ interne mais étaient caractérisés par une épaisseur beaucoup plus importante, de l'ordre du micron. Ces échantillons nous ont permis d'étudier la croissance des domaines et ont servi de référence pour interpréter les mesures PFM.

Notre objectif a été de comprendre via la PFM les mécanismes de formation du domaine dans le champ électrique d'une pointe nanométrique. Sujet enrichissant d'un point de vue fondamental mais également nécessaire pour une application technologique. Mais l'étude des domaines ferroélectriques implique nécessairement la compréhension de l'origine du signal PFM. Cette conclusion, évidente aujourd'hui, ne l'était pas au début de ces travaux de thèse. Il était en effet tentant de considérer la PFM comme un simple outil de mesure alors qu'elle est véritablement un objet d'étude à part entière. Le travail s'est donc fait de manière complémentaire, la PFM permettant d'étudier la formation des domaines, et les domaines servant d'objets de référence pour comprendre la PFM.

L'étude de la PFM s'est faite autour de deux axes. D'une part, nous avons vu au Chapitre 2 que la vibration de la pointe, détectée par la photodiode, n'était pas uniquement causée par la déformation piézoélectrique de la surface. Sensible à la force électrostatique, le levier supportant la pointe oscille également à la fréquence d'excitation électrique, ajoutant une composante au signal PFM mesuré. Par conséquent, cette contribution non piézoélectrique dépend des caractéristiques mécaniques du levier, expliquant l'impact de la fréquence d'oscillation et de la constante de raideur. Nous avons ainsi mis en valeur la nécessité d'utiliser des leviers relativement raides pour améliorer le contraste de la réponse PFM. Dans le cas d'un matériau uniaxial tel que le LiTaO_3 , nous avons vu également qu'il était possible d'extraire le signal purement piézoélectrique en mesurant les deux réponses $+Z$ et $-Z$ d'un domaine.

D'autre part, nous avons observé au Chapitre 3 que l'amplitude du signal PFM pouvait varier suivant la taille du domaine observé. Contradictoire avec la relation classiquement

employée, $\Delta z = d_{33}^{eff} V$, cet effet s'explique par l'influence mutuelle des différents domaines soumis au champ électrique sur la déformation finale de la surface. On parle de l'effet de *clamping*. Expérimentalement, nous avons observé que cette dépendance de l'amplitude PFM prend l'allure d'une fonction croissante en fonction du rayon de domaine, atteignant un plateau à partir d'un rayon critique du domaine. Par conséquent, c'est cette réponse à saturation qui doit être utilisée pour corriger la réponse PFM. A l'aide d'un modèle développé sur le logiciel Comsol MultiphysicsTM, nous avons pu retrouver cette dépendance, et le rayon critique observé de 200 nm, en considérant le potentiel électrique en surface créé par une sphère de rayon 30 nm. Fort de ce résultat, le modèle a ensuite été utilisé pour interpréter les images PFM obtenues d'une géométrie particulière de domaines, en forme d'anneau. Nous avons pu déduire du modèle que la décroissance apparente du domaine interne de l'anneau s'expliquait par un effet de *clamping* causé par la croissance du domaine externe alors que le domaine interne serait en réalité constant. L'effet de *clamping* a permis enfin de remonter à la dynamique de formation des domaines sous pointe lors des mesures de cycles d'hystérésis *piezoresponse*, détaillées au Chapitre 8. Ces derniers illustrent directement le lien entre la mesure PFM et le domaine sous la pointe. Il est ainsi essentiel de garder à l'esprit qu'un cycle d'hystérésis *piezoresponse* est une mesure dynamique complexe.

L'étude de la formation des domaines sous pointe a constitué le deuxième volet de ces travaux de thèse. L'objectif initial a été de former les plus petits domaines possibles, en vue d'une application mémoire de type micro-pointes. La densité atteignable, et donc la taille des domaines, étant en effet le critère numéro un de ces mémoires. Ces domaines sont formés par application d'une impulsion de tension sur la pointe créant un champ électrique local dans la couche ferroélectrique. La taille du domaine apparaît alors d'autant plus petite que la durée d'impulsion est courte. Nous avons mis en valeur au Chapitre 4, l'existence d'une taille minimale de domaine associée à une durée minimale d'application de la tension. A l'aide d'un modèle simulant une couche ferroélectrique soumise au champ électrique d'une pointe, présenté au Chapitre 5, nous avons pu montrer que cette taille et cette durée minimales correspondaient respectivement, à la taille du contact de pointe et au temps nécessaire au domaine pour traverser l'épaisseur de la couche. Pour des durées d'application inférieures, le modèle montre que le domaine, en forme d'aiguille, est soumis au champ dépolarisant, causé par la frontière chargée séparant le domaine en formation du reste de la couche. Ce champ dépolarisant conduit à la disparition du domaine, expliquant son absence *in fine*. La taille minimale du domaine reliée à la taille du contact apparaît cependant comme une conséquence de la pénétration du domaine. En effet, en appliquant le modèle à une couche d'épaisseur très faible (de l'ordre du rayon de la pointe), un domaine traversant est obtenu pour une taille inférieure à la taille du contact de pointe. Ce résultat explique les observations rapportées dans la littérature, de domaines de seulement 3 nm de diamètre, formés dans des films ultra-minces de LiTaO₃. Ainsi une première conclusion que nous pouvons tirer de cette étude concerne la nécessité d'employer des films minces, typiquement de l'ordre du contact de pointe i.e inférieur à 50 nm d'épaisseur. L'emploi de films minces permet également d'éviter les conséquences néfastes de l'application d'une tension élevée sur la pointe. Nous avons en effet observé au Chapitre 6 des phénomènes d'injection de charges dans la couche ferroélectrique, conduisant au basculement antiparallèle de la polarisation sous la pointe. Dans une optique de mémoire à micro-pointes, il apparaît ainsi essentiel de pouvoir maîtriser l'élaboration de la couche ferroélectrique.

Le modèle développée au Chapitre 5 a également mis en valeur une approche complé-

mentaire de celle thermodynamique du processus de basculement de la polarisation. En effet, nous avons pris le parti d'une description purement électrique où l'inversion de la polarisation n'a lieu que lorsque le champ électrique atteint le champ coercitif. Ce mécanisme, non thermodynamiquement activé, est justifié en raison des valeurs élevées du champ électrique sous la pointe. La capacité du modèle à décrire la formation du domaine de manière similaire à l'expérience témoigne alors de la validité de cette approche. À l'inverse la relaxation des domaines, observée au Chapitre 7, a mis en valeur un processus thermodynamiquement activé, expliquant le caractère progressif de la relaxation. Ainsi, il est fort probable que la croissance des domaines sous pointe soit le résultat des deux contributions, fonction de l'intensité du champ électrique.

Un autre aspect développé durant ces travaux de thèse concerne l'impact de l'humidité sur la croissance des domaines. En effet, l'exposition à l'air libre de la surface du ferroélectrique conduit à l'adsorption d'un film d'eau. Des études ont montré que ce dernier participait à la compensation des charges de polarisation, mécanisme indispensable à la stabilisation des domaines. Nos observations PFM sous atmosphère sèche, présentées au Chapitre 5, ont montré que l'humidité participait également dans la croissance des domaines au delà du contact de pointe. Nous avons émis l'hypothèse que la propagation du domaine au delà du contact de pointe est le résultat d'une conduction de surface supportée par le film d'eau. Le modèle développé a permis de retrouver une dépendance similaire du rayon de domaine en fonction de la durée et de l'amplitude de la tension appliquée sur la pointe. Ce résultat indique ainsi que l'eau joue probablement un rôle important dans la propagation du domaine. Le modèle a également mis en valeur la notion dynamique du champ électrique ainsi que l'impact du basculement de la polarisation sur celui-ci. Nous avons vu en effet que la distribution du champ électrique dans la couche ferroélectrique différait totalement du cas d'une couche diélectrique.

Dans la continuité de ces travaux de thèse, nous pouvons alors évoquer un certain nombre de **perspectives qu'il serait intéressant d'explorer**.

Expérimental De nombreuses expériences pourraient encore être menées sur les échantillons que nous avons étudiés. Il serait intéressant par exemple d'étudier davantage la rugosité des parois de domaines observée au Chapitre 7, via les expériences de relaxation des domaines. La contribution d'une couche d'interface serait également un axe d'étude possible. Le dépôt d'une couche supérieure adéquate pourrait en effet améliorer le contact électrique et éventuellement prévenir l'usure de la pointe, aspect que nous avons insuffisamment évoqué. Enfin, l'étude du phénomène de fatigue, i.e. la perte des propriétés d'inversion de la polarisation, reste un autre grand pan de la physique des ferroélectrique à explorer.

De manière plus générale, il serait intéressant de comparer davantage les mesures nanoscopiques sous pointe et macroscopiques à partir d'une électrode supérieure. Nous avons pu mettre en valeur au Chapitre 8 des différences et des similarités dans les cycles d'hystérésis mesurés. Il serait nécessaire de pouvoir tirer au clair l'origine de ces observations.

Enfin, un aspect que nous avons à peine commencé à explorer, l'impact de l'humidité sur la croissance des domaines, mérite amplement d'être davantage étudié. En particulier, effectuer des expériences PFM sous vide apporterait un éclairage certain sur ce que nous avons observés durant ces travaux de thèse. L'acquisition prochaine par l'INL d'un microscope permettant de telles caractérisations pourra ainsi répondre à ces questions.

Simulation Une partie de nos travaux de simulation s’est également penchée sur l’humidité. Ainsi, il serait intéressant d’affiner la description du film d’eau, en considérant par exemple une couche d’eau d’épaisseur non uniforme et de conductivité variable (notamment dépendante du champ électrique). En effet, le modèle se base sur des mesures faites dans des volumes importants d’eau, de plusieurs μm^2 , alors que l’épaisseur du film d’eau en surface du ferroélectrique ne mesure que quelques Å.

La modélisation du processus d’injection de charges sous la pointe serait également un chantier à terminer. Nous avons eu l’occasion de réaliser des premières modélisations en considérant une conductivité non linéaire de la couche ferroélectrique. Les premiers résultats étaient prometteurs mais insuffisamment aboutis pour apparaître dans le manuscrit. Plus généralement, intégrer des “imperfections” dans notre modèle de formation de domaines permettrait d’étendre la compréhension des phénomènes observés. Le cas de la *dead layer* notamment, évoqués en introduction, ou la présence d’une rugosité de surface, comme nous l’avons vu au Chapitre 7.

Le travail présenté sur l’effet de *clamping* mériterait également d’être approfondi. Une étude poussée de l’influence des différents paramètres tels que la taille de la pointe, l’épaisseur de la couche, la forme des domaines, la description du champ électrique, permettrait une meilleure compréhension du signal PFM. La simulation ultime consisterait alors à proposer un système tout-en-un, modélisant le basculement de la polarisation couplé à la déformation piézoélectrique de la surface. Il serait alors possible de recréer la mesure d’un cycle d’hystérésis, offrant ainsi une vue complète du processus.

Application Côté application, nous avons vu que l’élaboration de films minces était la clé pour obtenir des domaines de faibles tailles. La maîtrise du procédé de fabrication est donc essentiel pour être pertinent dans une approche de recherche appliquée. Les résultats obtenus par le CEA-Leti en collaboration avec SOITEC sont très prometteurs et offrent une technologie en rupture avec les procédés habituellement rencontrés dans la fabrication des couches minces ferroélectriques. Il serait donc plus que souhaitable que cette voie soit valorisée.

Une autre approche que nous aurions pu avoir concerne la méthode de lecture des domaines ferroélectriques. Il est clair qu’une technique toute électrique est plus que souhaitable. Au début de ces travaux de thèse, nous avons exploré des solutions de mesure de capacité, en considérant notamment un porte-pointe adapté, permettant la réduction de la capacité parasite. Par manque de temps, nous n’avons pas pu aboutir à des résultats présentables. Reprendre ces travaux pourrait constituer une première étape dans l’étude d’une nouvelle méthode de lecture des domaines ferroélectriques.

La PFM n’en reste pas moins essentielle dans l’étude de dispositifs ferroélectriques. En effet, nous avons axé nos travaux sur l’application d’une mémoire à micro-pointe pour justifier de la formation des domaines sous la pointe. Cependant, ce que nous observons sous pointe peut se retrouver dans des dispositifs électroniques classiques, en bord d’électrode par exemple où un effet de pointe similaire peut s’observer. Ainsi, il serait intéressant d’inclure davantage nos études PFM dans un contexte de caractérisation de dispositifs.

Bibliographie

- [IBM,] The millipede project-A nanomechanical AFM-based data storage system. <http://www.zurich.ibm.com/st/storage/concept.html>.
- [IEE, 1986] (1986). Ieee standard definitions of primary ferroelectric terms. *ANSI/IEEE Std 180-1986*.
- [Abe *et al.*, 1997] ABE, K., KOMATSU, S., YANASE, N., SANO, K. et KAWAKUBO, T. (1997). Asymmetric ferroelectricity and anomalous current conduction in heteroepitaxial **batio₃** thin films. *Jpn J. Appl. Phys.*, 36(Part 1, No. 9B):5846–5853.
- [Abe *et al.*, 2002] ABE, K., YANASE, N., YASUMOTO, T. et KAWAKUBO, T. (2002). Voltage shift phenomena in a heteroepitaxial *batio₃* thin film capacitor. *J. Appl. Phys.*, 91(1):323–330.
- [Abplanalp, 2001] ABPLANALP, M. (2001). *Piezoresponse scanning force microscopy of ferroelectric domains*. Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology Zürich.
- [Abplanalp *et al.*, 2001] ABPLANALP, M., FOUSEK, J. et GUNTER, P. (2001). Higher order ferroic switching induced by Scanning Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86(25):5799–5802.
- [Abrahams, 1989] ABRAHAMS, S. (1989). Structurally based predictions of ferroelectricity in 7 inorganic materials with space group *p6₃mc* and 2 experimental confirmations. *Acta Crystallographica B*, 45(Part 3):228–232.
- [Abrahams *et al.*, 1973] ABRAHAMS, S. C., BUEHLER, E., HAMILTON, W. C. et LAPLACA, S. J. (1973). Ferroelectric lithium tantalate–III. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the para-electric structure at 940°K. *J. Phys. Chem. Solids*, 34(3):521–532.
- [Agronin *et al.*, 2005] AGRONIN, A., MOLOTSKII, M., ROSENWAKS, Y., STRASSBURG, E., BOAG, A., MUTCHNIK, S. et ROSENMAN, G. (2005). Nanoscale piezoelectric coefficient measurements in ionic conducting ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 97(8):084312.
- [Anton et Sodano, 2007] ANTON, S. R. et SODANO, H. A. (2007). A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006). *Smart Materials & Structures*, 16(3):R1–R21.
- [Avrami, 1939] AVRAMI, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.*, 7(12):1103–1112.
- [Ballandras *et al.*, 2003] BALLANDRAS, S., DANIAU, W., GAUTIER, B., HAUDEN, D., WILM, M., LAUDE, V., RUCH, V. et FLAMBART, S. (2003). A novel surface wave transducer based on periodically poled piezoelectric domain. *In Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum, 2003. Proceedings of the 2003 IEEE International*, pages 893 – 896.
- [Ballman, 1965] BALLMAN, A. A. (1965). Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by c. z. technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48:112.

- [Barry *et al.*, 1998] BARRY, I. E., ROSS, G. W., SMITH, P. G. R., EASON, R. W. et COOK, G. (1998). Microstructuring of lithium niobate using differential etch-rate between inverted and non-inverted ferroelectric domains. *Mater. Lett.*, 37(4-5):246 – 254.
- [Bas B. Van Aken et Spaldin, 2004] BAS B. VAN AKEN, Thomas T.M. Palstra, A. F. et SPALDIN, N. A. (2004). The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nat. Mater.*, 3:164.
- [Berger *et al.*, 1995] BERGER, C., VANDERWERF, K., KOOYMAN, R., DEGROOTH, B. et GREVE, J. (1995). Functional-group imaging by adhesion AFM applied to lipide monolayers. *Langmuir*, 11(11):4188–4192.
- [Bühlmann *et al.*, 2005] BÜHLMANN, S., COLLA, E. et MURALT, P. (2005). Polarization reversal due to charge injection in ferroelectric films. *Phys. Rev. B*, 72(21):214120.
- [Bhushan *et al.*, 2008] BHUSHAN, B., KWAK, K. J. et PALACIO, M. (2008). Nanotribology and nanomechanics of AFM probe-based data recording technology. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20(36):365207.
- [Binnig *et al.*, 1986] BINNIG, G., QUATE, C. F. et GERBER, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933.
- [Binnig *et al.*, 1982] BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, C. et WEIBEL, E. (1982). Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49(1):57–61.
- [Bluhm *et al.*, 1997] BLUHM, H., WADAS, A., WIESENDANGER, R., MEYER, K.-P. et SZCZES-ACUTENIAK, L. (1997). Electrostatic force microscopy on ferroelectric crystals in inert gas atmosphere. *Phys. Rev. B*, 55(1):4.
- [Bray, 1994] BRAY, A. J. (1994). Theory of phase-ordering kinetics. *Adv. Phys.*, 43:357 – 459.
- [Bruel, 1995] BRUEL, M. (1995). Silicon on insulator material technology. *Electronics Letters*, 31(14):1201 –1202.
- [Burgess, 1975] BURGESS, J. W. (1975). Thickness twist anharmonic modes in lithium tantalate and lithium niobate plate resonators. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 8:223.
- [Bursill et Lin, 1986] BURSILL, L. A. et LIN, P. J. (1986). Electron-microscopic studies of ferroelectric-crystals. *Ferroelectrics*, 70:191.
- [Busacca *et al.*, 2006] BUSACCA, A., SANTINI, C., SANSEVERINO, S., PARISI, A., CINO, A., OLIVERI, R. et ASSANTO, G. (2006). Surface periodic poling in congruent lithium tantalate. *Electronics Letters*, 42(9):546 – 547.
- [Butt *et al.*, 2005] BUTT, H., CAPPELLA, B. et KAPPL, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope : Technique, interpretation and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 59(1-6):1–152.
- [Cady, 1964] CADY, W. (1964). *Piezoelectricity : an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals*. Piezoelectricity : An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals. Dover Publications, New York.
- [Chen *et al.*, 2009] CHEN, Y. C., LIN, Q. R. et CHU, Y. H. (2009). Domain growth dynamics in single-domain-like bifeo[₃] thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 94(12):122908.
- [Cho *et al.*, 2008] CHO, S. M., NAM, H. J., PARK, B. H. et JEON, D. Y. (2008). Electrostatic Force Microscopy study on the domain switching properties of the Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films with different crystallographic orientations for the probe-based data storage. *Ultramicroscopy*, 108(10):1081 – 1085. Proceedings of the Ninth International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures.

- [Cho, 2007] CHO, Y. (2007). Scanning nonlinear dielectric microscope with super high resolution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(7B):4428–4434.
- [Cho et Hirose, 2007] CHO, Y. et HIROSE, R. (2007). Atomic dipole moment distribution of si atoms on a Si(111) – (7 × 7) surface studied using noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 99(18):186101.
- [Cho et al., 1999] CHO, Y., KAZUTA, S. et MATSUURA, K. (1999). Scanning nonlinear dielectric microscopy with nanometer resolution. *Appl. Phys. Lett.*, 75(18):2833–2835.
- [Cho et al., 1996] CHO, Y., KIRIHARA, A. et SAEKI, T. (1996). Scanning nonlinear dielectric microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 67(6):2297–2303.
- [Cho et al., 2006] CHO, Y., S., H., ODAGAWA, N., TANAKA, K. et HIRANAGA, Y. (2006). Nanodomain manipulation for ultrahigh density ferroelectric data storage. *Nanotechnology*, 17:S137.
- [Courjal et al., 2004] COURJAL, N., DUDLEY, J. et PORTE, H. (2004). Extinction-ratio-independent method for chirp measurements of Mach-Zehnder modulators. *Opt. Express*, 12(3):442–448.
- [Cunningham et al., 1998] CUNNINGHAM, S., LARKIN, I. A. et DAVIS, J. H. (1998). Non-contact scanning probe microscope potentiometry of surface charge patches : Origin and interpretation of time-dependent signals. *Appl. Phys. Lett.*, 73(1):123–125.
- [Dahan et al., 2006] DAHAN, D., MOLOTSKII, M., ROSENMAN, G. et ROSENWAKS, Y. (2006). Ferroelectric domain inversion : The role of humidity. *Appl. Phys. Lett.*, 89(15):152902.
- [Dawber et al., 2005] DAWBER, M., RABE, K. M. et SCOTT, J. F. (2005). Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 77(4):1083–1130.
- [Defaÿ, 1999] DEFAÿ, E. (1999). *Elaboration et caractérisation de couches minces piézo-électriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [Devonshire, 1949] DEVONSHIRE, A. F. (1949). Theory of barium titanate - Part I. *Philosophiae Magazine*, 40:1040.
- [Dianoux, 2004] DIANOUX, R. (2004). *Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1. <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/78/80/PDF/tel-00008831.pdf>.
- [Dorjin et Simakov, 2002] DORJIN, G. et SIMAKOV, I. (2002). Acoustic study of adsorbed liquid layers. *Acoustical Physics*, 48:436–440. 10.1134/1.1494022.
- [Ewing, 2006] EWING, G. E. (2006). Ambient thin film water on insulator surfaces. *Chemical Reviews*, 106(4):1511–1526.
- [Fedulov A.S., 1965] FEDULOV A.S., .Shapiro I.Z., L. B. (1965). *kristallografia*, 10:268.
- [Felten et al., 2004] FELTEN, F., SCHNEIDER, G. A., noz SALDAÑA, J. M. et KALININ, S. V. (2004). Modeling and measurement of surface displacements in BaTiO₃ bulk material in piezoresponse force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 96(1):563–568.
- [Fousek et Janovec, 1969] FOUSEK, J. et JANOVEC, V. (1969). The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals. *J. Appl. Phys.*, 40(1):135–142.
- [Fu et al., 2003] FU, D., SUZUKI, K., KATO, K. et SUZUKI, H. (2003). Dynamics of nanoscale polarization backswitching in tetragonal lead zirconate titanate thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 82(13):2130–2132.

- [Fujimoto et Cho, 2003] FUJIMOTO, K. et CHO, Y. (2003). High-speed switching of nanoscale ferroelectric domains in congruent single-crystal LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 83(25):5265–5267.
- [Ganpule *et al.*, 2000a] GANPULE, C. S., NAGARAJAN, V., LI, H., OGALE, A. S., STEINHAUER, D. E., AGGARWAL, S., WILLIAMS, E., RAMESH, R. et WOLF, P. D. (2000a). Role of 90° domains in lead zirconate titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 77(2):292–294.
- [Ganpule *et al.*, 2000b] GANPULE, C. S., NAGARAJAN, V., OGALE, S. B., ROYTBURD, A. L., WILLIAMS, E. D. et RAMESH, R. (2000b). Domain nucleation and relaxation kinetics in ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 77(20):3275–3277.
- [Ganpule *et al.*, 2001] GANPULE, C. S., ROYTBURD, A. L., NAGARAJAN, V., HILL, B. K., OGALE, S. B., WILLIAMS, E. D., RAMESH, R. et SCOTT, J. F. (2001). Polarization relaxation kinetics and 180° domain wall dynamics in ferroelectric thin films. *Phys. Rev. B*, 65(1):014101.
- [Gantz *et al.*, 2008] GANTZ, J. F., CHUTE, C., MANFREDIZ, A., MINTON, S., REINSEL, D., SCHLICHTING, W. et TONCHEVA, A. (2008). The Diverse and Exploding Digital Universe. IDC. [diverse-exploding-digital-universe.pdf](#).
- [Gautier, 2006] GAUTIER, B. (2006). *Contribution de la microscopie à force atomique et Techniques dérivées à la détermination à l'échelle Nanométrique des propriétés électriques des Matériaux. Application aux couches minces et Ferro-électriques et aux semiconducteurs*. Habilitation à diriger des recherches, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [Gautier *et al.*, 2002] GAUTIER, B., SOYER, C., CATTAN, E., REMIENS, D. et LABRUNE, J.-C. (2002). Influence of the microstructure and of an ion beam etching on the domain propagation in pzt thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 50:231.
- [Gidon, 2008] GIDON, S. (2008). Modeling capped ferroelectric media for probe storage recording. *J. Appl. Phys.*, 103(11):114111.
- [Günter et Huignard, 1988] GÜNTER, P. et HUIGNARD, J.-P. (1988). *Photorefractive Materials and Their Applications*, volume 61 de *Topics in Applied Physics*. Springer.
- [Goniakowski *et al.*, 2008] GONIAKOWSKI, J., FINOCCHI, F. et NOGUERA, C. (2008). Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 71(1): 016501.
- [Gopalan et Mitchell, 1998] GOPALAN, V. et MITCHELL, T. (1998). Wall velocities, switching times, and the stabilization mechanism of 180° domains in congruent LiTaO_3 crystals. *J. Appl. Phys.*, 83(2):941–954.
- [Gopalan *et al.*, 1998] GOPALAN, V., MITCHELL, T. E. et SICKAFUS, K. E. (1998). Switching kinetics of 180° domains in congruent LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals. *Solid State Commun.*, 109(2):111 – 117.
- [Gruverman *et al.*, 1996] GRUVERMAN, A., AUCIELLO, O. et TOKUMOTO, H. (1996). Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 14(2):602–605.
- [Gruverman et Kalinin, 2006] GRUVERMAN, A. et KALININ, S. V. (2006). Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics. *J. Mater. Sci.*, 16:107.
- [Gruverman *et al.*, 2003] GRUVERMAN, A., RODRIGUEZ, B. J., KINGON, A. I., NEMANICH, R. J., TAGANTSEV, A. K., CROSS, J. S. et TSUKADA, M. (2003). Mechanical

- stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 83(4):728–730.
- [Gruverman *et al.*, 1997] GRUVERMAN, A., TOKUMOTO, H., PRAKASH, A. S., AGGARWAL, S., YANG, B., WUTTIG, M., RAMESH, R., AUCIELLO, O. et VENKATESAN, T. (1997). Nanoscale imaging of domain dynamics and retention in ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 71(24):3492–3494.
- [Gualtieri *et al.*, 1994] GUALTIERI, J., KOSINSKI, J. et BALLATO, A. (1994). Piezoelectric materials for acoustic wave applications. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 41(1):53–59.
- [Harnagea *et al.*, 2003] HARNAGEA, C., ALEXE, M., HESSE, D. et PIGNOLET, A. (2003). Contact resonances in voltage-modulated force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 83(2):338–340.
- [Harnagea, 2001] HARNAGEA, C., P. A. A. M. H. D. (2001). Piezoresponse scanning force microscopy : What quantitative information can we really get out of piezoresponse measurements on ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 38:23.
- [Hatano *et al.*, 1973] HATANO, J., SUDA, F. et FUTAMA, H. (1973). Improved powder-pattern technique for delineating ferroelectric domains. *Japanese Journal of Applied Physics*, 12(10):1644–1645.
- [Hiranaga *et al.*, 2007] HIRANAGA, Y., UDA, T., KURIHASHI, Y., TANAKA, K. et CHO, Y. (2007). Novel HDD-type SNDM ferroelectric data storage system aimed at high-speed data transfer with single probe operation. *IEEE T. Ultrason. Ferr.*, 54(12):2523–2528.
- [Hiranaga *et al.*, 2004] HIRANAGA, Y., YASUO WAGATSUMA, Y. et CHO, Y. (2004). Ferroelectric single crystal recording media fabricated by polarization controlled wet etching process. *Jpn J. Appl. Phys.*, 43(4B):L569–L571.
- [Hong *et al.*, 1998] HONG, J. W., NOH, K. H., PARK, S.-i., KWUN, S. I. et KHIM, Z. G. (1998). Surface charge density and evolution of domain structure in triglycine sulfate determined by electrostatic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 58(8):5078–5084. PFM causé par surface charge.
- [Hong et Park, 2007] HONG, S. et PARK, N. (2007). *Scanning Probe Microscopy - Resistive Probe Storage : Read/Write Mechanism*, volume IV.36. Springer.
- [Hong *et al.*, 2001] HONG, S., WOO, J., SHIN, H., JEON, J. U., PAK, Y. E., COLLA, E. L., SETTER, N., KIM, E. et NO, K. (2001). Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *J. Appl. Phys.*, 89(2):1377–1386.
- [Hooton et Merz, 1955] HOOTON, J. A. et MERZ, W. J. (1955). Etch patterns and ferroelectric domains in BaTiO₃ single crystals. *Phys. Rev.*, 98(2):409–413.
- [Houe et Townsend, 1995] HOUE, M. et TOWNSEND, P. D. (1995). An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 28:1747.
- [Hu *et al.*, 1995] HU, J., XIAO, X.-D. et SALMERON, M. (1995). Scanning polarization force microscopy : A technique for imaging liquids and weakly adsorbed layers. *Appl. Phys. Lett.*, 67(4):476–478.
- [Jeong et Cho, 2009] JEONG, D.-Y. et CHO, Y. (2009). Characterization and comparison of nanoscale domain boundary in congruent and stoichiometric LiTaO₃ with scanning nonlinear dielectric microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 95(2):022908.
- [Jona et Shirane, 1962] JONA, F. et SHIRANE, G. (1962). *Ferroelectric crystals*. Pergamon Press, Oxford.

- [Joshi *et al.*, 2003] JOSHI, R., QIAN, J., KATSUKI, S., SCHOENBACH, K. et SCHAMILOGLU, E. (2003). Electrical conduction in water revisited : roles of field-enhanced dissociation and a reaction-based boundary condition. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 10(2):225 – 232.
- [Jungk *et al.*, 2006] JUNGK, T., Ákos HOFFMANN et SOERGEL, E. (2006). Quantitative analysis of ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89(16):163507.
- [Jungk *et al.*, 2007] JUNGK, T., Ákos HOFFMANN et SOERGEL, E. (2007). Challenges for the determination of piezoelectric constants with piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 91(25):253511.
- [Kaja, 2010] KAJA, K. (2010). *Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble.
- [Kalinin *et al.*, 2006a] KALININ, S., RAR, A. et JESSE, S. (2006a). A decade of piezoresponse force microscopy : progress, challenges, and opportunities. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 53(12):2226 –2252.
- [Kalinin et Bonnell, 2001] KALININ, S. V. et BONNELL, D. A. (2001). Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces. *Phys. Rev. B*, 63(12):125411.
- [Kalinin et Bonnell, 2002] KALININ, S. V. et BONNELL, D. A. (2002). Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. *Phys. Rev. B*, 65(12):125408.
- [Kalinin et Bonnell, 2004] KALININ, S. V. et BONNELL, D. A. (2004). Screening phenomena on oxide surfaces and its implications for local electrostatic and transport measurements. *Nano Lett.*, 4(4):555–560.
- [Kalinin *et al.*, 2006b] KALININ, S. V., ELISEEV, E. A. et MOROZOVSKA, A. N. (2006b). Materials contrast in piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 88(23):232904.
- [Kalinin *et al.*, 2005] KALININ, S. V., GRUVERMAN, A., RODRIGUEZ, B. J., SHIN, J., BADDORF, A. P., KARAPETIAN, E. et KACHANOV, M. (2005). Nanoelectromechanics of polarization switching in piezoresponse force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 97(7):074305.
- [Kalinin *et al.*, 2002] KALININ, S. V., JOHNSON, C. Y. et BONNELL, D. A. (2002). Domain polarity and temperature induced potential inversion on the batio[sub 3](100) surface. *J. Appl. Phys.*, 91(6):3816–3823.
- [Kalinin *et al.*, 2010] KALININ, S. V., MOROZOVSKA, A. N., CHEN, L. Q. et RODRIGUEZ, B. J. (2010). Local polarization dynamics in ferroelectric materials. *Reports on Progress in Physics*, 73(5).
- [Kan *et al.*, 2008] KAN, Y., BO, H., LU, X., CAI, W., LIU, Y. et ZHU, J. (2008). Growth evolution and decay properties of the abnormally switched domains in linbo[sub 3] crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 92(17):172910.
- [Kan *et al.*, 2006] KAN, Y., LU, X., WU, X. et ZHU, J. (2006). Domain reversal and relaxation in linbo[sub 3] single crystals studied by piezoresponse force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 89(26):262907.
- [Kato et Cho, 2004] KATO, Mirai, T. M. et CHO, Y. (2004). Observation of ring shaped domain patterns using a scanning nonlinear dielectric microscopy. *Integrated Ferroelectrics*, 68:207.
- [Kholkin *et al.*, 2007] KHOLKIN, A. L., BDIKIN, I. K., SHVARTSMAN, V. V. et PERTSEV, N. A. (2007). Anomalous polarization inversion in ferroelectrics via scanning force microscopy. *Nanotechnology*, 18(9):095502.

- [Kim *et al.*, 2001] KIM, S., GOPALAN, V., KITAMURA, K. et FURUKAWA, Y. (2001). Domain reversal and nonstoichiometry in lithium tantalate. *J. Appl. Phys.*, 90(6):2949–2963.
- [Kim *et al.*, 2000] KIM, S., GOPALAN, V. et STEINER, B. (2000). Direct x-ray synchrotron imaging of strains at 180° domain walls in congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 77(13):2051–2053.
- [Kim *et al.*, 2009] KIM, Y., BAE, C., RYU, K., KO, H., KIM, Y. K., HONG, S. et SHIN, H. (2009). Origin of surface potential change during ferroelectric switching in epitaxial PbTiO₃ thin films studied by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 94(3):032907.
- [Kim *et al.*, 2006] KIM, Y., CHO, Y., HONG, S., BÜHLMANN, S., PARK, H., MIN, D.-K., KIM, S.-H. et NO, K. (2006). Correlation between grain size and domain size distributions in ferroelectric media for probe storage applications. *Appl. Phys. Lett.*, 89(16):162907.
- [Korkishko et Fedorov, 1999] KORKISHKO, Y. N. et FEDOROV, V. A. (1999). *Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics*. Cambridge international science publishing.
- [Kryder et Kim, 2009] KRYDER, M. et KIM, C. S. (2009). After Hard Drives-What Comes Next? *Magnetics, IEEE Transactions on*, 45(10):3406–3413.
- [Kumar *et al.*, 2004] KUMAR, A. K. S., PARUCH, P., TRISCONE, J.-M., DANIAU, W., BALLANDRAS, S., PELLEGRINO, L., MARRÉ, D. et TYBELL, T. (2004). High-frequency surface acoustic wave device based on thin-film piezoelectric interdigital transducers. *Appl. Phys. Lett.*, 85(10):1757–1759.
- [Lambeck et Jonker, 1986] LAMBECK, P. et JONKER, G. (1986). The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites. *J. Phys. Chem. Solids*, 47(5):453–461.
- [Landauer, 1957] LANDAUER, R. (1957). Electrostatic considerations in BaTiO₃ domain formation during polarization reversal. *J. Appl. Phys.*, 28(2):227–234.
- [Lang et Muensit, 2006] LANG, S. B. et MUENSIT, S. (2006). Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 85(2):125–134.
- [Lee *et al.*, 2003] LEE, C. S., NAM, H.-J., KIM, Y.-S., JIN, W.-H., CHO, S.-M. et uk BU, J. (2003). Microcantilevers integrated with heaters and piezoelectric detectors for nano data-storage application. *Appl. Phys. Lett.*, 83(23):4839–4841.
- [Lehman *et al.*, 2000] LEHMAN, J. H., RADOJEVIC, A. M., OSGOOD, R. M., LEVY, M. et PANNELL, C. N. (2000). Fabrication and evaluation of a freestanding pyroelectric detector made from single-crystal LiNbO₃ film. *Opt. Lett.*, 25(22):1657–1659.
- [Lerner *et al.*, 1968] LERNER, P., LEGRAS, C. et DUMAS, J. (1968). Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *J. Cryst. Growth*, 3-4:231–235.
- [Light *et al.*, 2005] LIGHT, T. S., LICHT, S., BEVILACQUA, A. C. et MORASH, K. R. (2005). The fundamental conductivity and resistivity of water. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(1):E16–E19.
- [Lines et Glass, 1979] LINES, M. E. et GLASS, A. M. (1979). *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press.
- [Liu *et al.*, 2005] LIU, X., TERABE, K., NAKAMURA, M., TAKEKAWA, S. et KITAMURA, K. (2005). Nanoscale chemical etching of near-stoichiometric lithium tantalate. *J. Appl. Phys.*, 97(6):064308.

- [Loyo-Menoyo *et al.*, 2005] LOYO-MENOYO, M., KEEBLE, D. J., FURUKAWA, Y. et KITAMURA, K. (2005). Electron paramagnetic resonance of Cr³⁺ in near-stoichiometric LiTaO₃. *J. Appl. Phys.*, 97(12):123905.
- [Maya, 2010] MAYA, M. (2010). *Cours de Mécanique des Milieux Continus*. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre d'Enseignement et de Recherche de CLUNY. www.mmaya.fr/PDF/MMCWeb.pdf.
- [Mele, 2001] MELE, E. J. (2001). Screening of a point charge by an anisotropic medium : Anamorphoses in the method of images. *American Journal of Physics*, 69(5):557–562.
- [Merz, 1954] MERZ, W. J. (1954). Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals. *Phys. Rev.*, 95(3):690–698.
- [Merz, 1956] MERZ, W. J. (1956). Switching time in ferroelectric BaTiO₃ and its dependence on crystal thickness. *J. Appl. Phys.*, 27(8):938–943.
- [Miller et Savage, 1958] MILLER, R. C. et SAVAGE, A. (1958). Velocity of sidewise 180° domain-wall motion in BaTiO₃ as a function of the applied electric field. *Phys. Rev.*, 112(3):755–762.
- [Miller et Weinreich, 1960] MILLER, R. C. et WEINREICH, G. (1960). Mechanism for the sidewise motion of 180° domain walls in barium titanate. *Phys. Rev.*, 117(6):1460–1466.
- [Mischenko *et al.*, 2006] MISCHENKO, A. S., ZHANG, Q., SCOTT, J. F., WHATMORE, R. W. et MATHUR, N. D. (2006). Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃. *Science*, 311(5765):1270–1271.
- [Mizuuchi et Yamamoto, 1995] MIZUUCHI, K. et YAMAMOTO, K. (1995). Harmonic blue light generation in bulk periodically poled LiTaO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 66(22):2943–2945.
- [Müller M, 2003] MÜLLER M, Soergel E, B. K. (2003). Visualization of ferroelectric domains with coherent light. *Opt. Lett.*, 28:2515.
- [Molotskii, 2003] MOLOTSKII, M. (2003). Generation of ferroelectric domains in atomic force microscope. *J. Appl. Phys.*, 93(10):6234–6237.
- [Molotskii, 2005] MOLOTSKII, M. (2005). Generation of ferroelectric domains in films using atomic force microscope. *J. Appl. Phys.*, 97(1):014109.
- [Molotskii *et al.*, 2003] MOLOTSKII, M., AGRONIN, A., URENSKI, P., SHVEBELMAN, M., ROSENMAN, G. et ROSENWAKS, Y. (2003). Ferroelectric domain breakdown. *Phys. Rev. Lett.*, 90(10):107601.
- [Molotskii et Shvebelman, 2006] MOLOTSKII, M. I. et SHVEBELMAN, M. M. (2006). Domain growth as manifestation of a Coulomb instability of bound charge. *J. Appl. Phys.*, 100(5):054103.
- [Morita et Cho, 2003] MORITA, T. et CHO, Y. (2003). Observation of antiparallel polarization reversal using a scanning nonlinear dielectric microscope. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 1, No. 9B):6214–6217.
- [Morozovska *et al.*, 2009] MOROZOVSKA, A. N., ELISEEV, E. A., LI, Y., SVECHNIKOV, S. V., MAKSYMOVYCH, P., SHUR, V. Y., GOPALAN, V., CHEN, L.-Q. et KALININ, S. V. (2009). Thermodynamics of nanodomain formation and breakdown in scanning probe microscopy : Landau-Ginzburg-Devonshire approach. *Phys. Rev. B*, 80(21):214110.
- [Morozovska *et al.*, 2008] MOROZOVSKA, A. N., ELISEEV, E. A., SVECHNIKOV, G. S., GOPALAN, V. et KALININ, S. V. (2008). Effect of the intrinsic width on the piezoelectric force microscopy of a single ferroelectric domain wall. *J. Appl. Phys.*, 103(12):124110.
- [Morozovska *et al.*, 2007] MOROZOVSKA, A. N., SVECHNIKOV, S. V., ELISEEV, E. A., JESSE, S., RODRIGUEZ, B. J. et KALININ, S. V. (2007). Piezoresponse force spectroscopy of ferroelectric-semiconductor materials. *J. Appl. Phys.*, 102(11):114108.

- [Moulet, 2009] MOULET, J. S. (2009). *Transfert de couches minces de LiTaO_3 et LiNbO_3 par application de la technologie Smart Cut*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [Moulet *et al.*, 2008] MOULET, J.-S., PIJOLAT, M., DECHAMP, J., MAZEN, F., TAUZIN, A., RIEUTORD, F., REINHARDT, A., DEFAY, E., DEGUET, C., GHYSELEN, B., CLAVELIER, L., AID, M., BALLANDRAS, S. et MAZURE, C. (2008). High piezoelectric properties in LiNbO_3 transferred layer by the Smart Cut trade technology for ultra wide band baw filter applications. In *IEDM 2008. IEEE International Electron Devices Meeting. Technical Digest*, page 4 pp.
- [Mura, 1987] MURA, T. (1987). *Micromechanics of Defects in Solids*. Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- [Muralt, 2008] MURALT, P. (2008). Recent progress in materials issues for piezoelectric MEMS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(5):1385.
- [Nakagawa, 2006] NAKAGAWA, Y. (2006). *Roadmap of Scanning Probe Microscopy*. Springer, New York.
- [ning Zhu *et al.*, 1995] ning ZHU, S., yuan ZHU, Y., yong ZHANG, Z., SHU, H., feng WANG, H., fen HONG, J., zhen GE, C. et ben MING, N. (1995). LiTaO_3 crystal periodically poled by applying an external pulsed field. *J. Appl. Phys.*, 77(10):5481–5483.
- [Odagawa et Cho, 2006] ODAGAWA, N. et CHO, Y. (2006). Study of long-term-retention characteristics and wall behavior of nano-inverted domains on congruent single-crystal LiTaO_3 based on wall energy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(9B):7560–7563.
- [Ohara et Cho, 2005] OHARA, K. et CHO, Y. (2005). Non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy. *Nanotechnology*, 16:S54. doi : [10.1088/0957-4484/16/3/010](https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/3/010).
- [Olson et Sutton, 1993] OLSON, A. H. et SUTTON, S. P. (1993). The physical mechanisms leading to electrical breakdown in underwater arc sound sources. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 94(4):2226–2231.
- [Park *et al.*, 2004] PARK, H., JUNG, J., MIN, D.-K., KIM, S., HONG, S. et SHIN, H. (2004). Scanning resistive probe microscopy : Imaging ferroelectric domains. *Appl. Phys. Lett.*, 84(10):1734–1736.
- [Paruch *et al.*, 2005] PARUCH, P., GIAMARCHI, T. et TRISCONE, J.-M. (2005). Domain wall roughness in epitaxial ferroelectric $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 94(19):197601.
- [Paruch *et al.*, 2006] PARUCH, P., GIAMARCHI, T., TYBELL, T. et TRISCONE, J.-M. (2006). Nanoscale studies of domain wall motion in epitaxial ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.*, 100(5):051608.
- [Paz de Araujo *et al.*, 1995] PAZ DE ARAUJO, C. A., CUCHIARO, J. D., McMILLAN, L. D., SCOTT, M. C. et SCOTT, J. F. (1995). Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Nature*, 374:627.
- [Perez-Mato *et al.*, 2004] PEREZ-MATO, J. M., AROYO, M., GARCÍA, A., BLAHA, P., SCHWARZ, K., SCHWEIFER, J. et PARLINSKI, K. (2004). Competing structural instabilities in the ferroelectric Aurivillius compound $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Phys. Rev. B*, 70(21):214111.
- [Pertsev *et al.*, 2008] PERTSEV, N. A., PETRARU, A., KOHLSTEDT, H., WASER, R., BDIKIN, I. K., KISELEV, D. et KHOLKIN, A. L. (2008). Dynamics of ferroelectric nanodomains in BaTiO_3 epitaxial thin films via piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, 19(37).

- [Pozidis *et al.*, 2006] POZIDIS, H., BACHTOLD, P., BONAN, J., CHERUBINI, G., ELEF-
THERIOU, E., DESPONT, M., DRECHSLER, U., DURIG, U., GOTSMANN, B., HABERLE,
W., HAGLEITNER, C., JUBIN, D., KNOLL, A., LANTZ, M., PANTAZI, A., ROTHUIZEN,
H., SEBASTIAN, A., STUTZ, R. et WIESMANN, D. (2006). Scanning probes entering
data storage : From promise to reality. *Emerging Technologies - Nanoelectronics, 2006
IEEE Conference on*, pages 39 – 44.
- [Prume *et al.*, 2002] PRUME, K., ROELOFS, A., SCHMITZ, T., REICHENBERG, B.,
TIEDKE, S. et WASER, R. (2002). Compensation of the parasitic capacitance of a
scanning force microscope cantilever used for measurements on ferroelectric capacitors
of submicron size by means of finite element simulations. *Japanese Journal of Applied
Physics*, 41(Part 1, No. 11B):7198–7201.
- [Ramesh, 2007] RAMESH, R., S. N. A. (2007). Multiferroics : progress and prospects in
thin films. *Nat. Mater.*, 6:21.
- [Rodriguez *et al.*, 2004] RODRIGUEZ, B. J., GRUVERMAN, A., KINGON, A. I., NEMA-
NICH, R. J. et CROSS, J. S. (2004). Three-dimensional high-resolution reconstruction
of polarization in ferroelectric capacitors by piezoresponse force microscopy. *J. Appl.
Phys.*, 95(4):1958–1962.
- [Rodriguez *et al.*, 2005] RODRIGUEZ, B. J., NEMANICH, R. J., KINGON, A., GRUVER-
MAN, A., KALININ, S. V., TERABE, K., LIU, X. Y. et KITAMURA, K. (2005). Domain
growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force micro-
scopy. *Appl. Phys. Lett.*, 86(1):012906.
- [Roelofs, 2003] ROELOFS, A. (2003). *Size effects in ferroelectric thin films*. Thèse de
doctorat, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.
- [Rosenman *et al.*, 2003] ROSENMAN, G., URENSKI, P., AGRONIN, A., ROSENWAKS, Y.
et MOLOTSKII, M. (2003). Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-
voltage scanning probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 82(1):103–105.
- [Sawyer et Tower, 1930] SAWYER, C. B. et TOWER, C. H. (1930). Rochelle salt as a
dielectric. *Phys. Rev.*, 35(3):269–273.
- [Scrymgeour *et al.*, 2005] SCRYMGEOUR, D. A., GOPALAN, V., ITAGI, A., SAXENA, A.
et SWART, P. J. (2005). Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial
trigonal ferroelectrics : Lithium niobate and lithium tantalate. *Phys. Rev. B*, 71(18):
184110.
- [Sergei V. Kalinin, 2006] SERGEI V. KALININ, Eugene A. Eliseev, A. N. M. (2006). Mate-
rials contrast in piezoresponse force microscopy. *ArXiv Condensed Matter > Materials
Science*. [arXiv :cond-mat/0603010v2](http://arxiv.org/abs/cond-mat/0603010v2).
- [Setter *et al.*, 2006] SETTER, N., DAMJANOVIC, D., ENG, L., FOX, G., GEVORGIAN, S.,
HONG, S., KINGON, A., KOHLSTEDT, H., PARK, N. Y., STEPHENSON, G. B., STO-
LITCHNOV, I., TAGANSTEV, A. K., TAYLOR, D. V., YAMADA, T. et STREIFFER, S.
(2006). Ferroelectric thin films : Review of materials, properties, and applications. *J.
Appl. Phys.*, 100(5):051606.
- [Shin *et al.*, 2007] SHIN, Y.-H., GRINBERG, I., CHEN, I.-W. et RAPPE, A. M. (2007). Nu-
cleation and growth mechanism of ferroelectric domain-wall motion. *Nature*, 449(7164):
881–884.
- [Shur, 2006] SHUR, V. (2006). Kinetics of ferroelectric domains : Application of general
approach to LiNbO₃ and LiTaO₃. *J. Mater. Sci.*, 41:199–210. 10.1007/s10853-005-
6065-7.
- [Shur, 1996] SHUR, V. Y. (1996). *Ferroelectric Thin Films : Synthesis and Basic Proper-
ties*. Gordon and Breach, New York.

- [Shur *et al.*, 2000] SHUR, V. Y., RUMYANTSEV, E. L., NIKOLAEVA, E. V., SHISHKIN, E. I., BATCHKO, R. G., MILLER, G. D., FEJER, M. M. et BYER, R. L. (2000). Regular ferroelectric domain array in lithium niobate crystals for nonlinear optic applications. *Ferroelectrics*, 236:129.
- [Shvebelman *et al.*, 2002] SHVEBELMAN, M., URENSKI, P., SHIKLER, R., ROSENMAN, G., ROSENWAKS, Y. et MOLOTSKII, M. (2002). Scanning probe microscopy of well-defined periodically poled ferroelectric domain structure. *Appl. Phys. Lett.*, 80(10):1806–1808.
- [Soergel, 2005] SOERGEL, E. (2005). Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals. *Appl. Phys. B : Lasers Opt.*, 81:729–751. 10.1007/s00340-005-1989-9.
- [Spanier *et al.*, 2006] SPANIER, J. E., KOLPAK, A. M., URBAN, J. J., GRINBERG, I., OUYANG, L., YUN, W. S., RAPPE, A. M. et PARK, H. (2006). Ferroelectric phase transition in individual single-crystalline batio3 nanowires. *Nano Lett.*, 6(4):735–739.
- [Stiévenard et Legrand, 2006] STIÉVENARD, D. et LEGRAND, B. (2006). Silicon surface nano-oxidation using scanning probe microscopy. *Prog. Surf. Sci.*, 81(2-3):112 – 140.
- [Sungwon Kim et Gruverman, 2002] SUNGWON KIM, V. G. et GRUVERMAN, A. (2002). Coercive fields in ferroelectrics : A case study in lithium niobate and lithium tantalate. *Appl. Phys. Lett.*, 80:2740.
- [Tagantsev et Gerra, 2006] TAGANTSEV, A. K. et GERRA, G. (2006). Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.*, 100(5): 051607.
- [Tagantsev *et al.*, 1995] TAGANTSEV, A. K., LANDIVAR, M., COLLA, E. et SETTER, N. (1995). Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters. *J. Appl. Phys.*, 78(4):2623–2630.
- [Tagantsev *et al.*, 2001] TAGANTSEV, A. K., STOLICHNOV, I., COLLA, E. L. et SETTER, N. (2001). Polarization fatigue in ferroelectric films : Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features. *J. Appl. Phys.*, 90(3):1387–1402.
- [Tanaka *et al.*, 2008] TANAKA, K., KURIHASHI, Y., UDA, T., DAIMON, Y., ODAGAWA, N., HIROSE, R., HIRANAGA, Y. et CHO, Y. (2008). Scanning nonlinear dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data storage. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(5):3311–3325.
- [Tauzin *et al.*, 2008] TAUZIN, A., DECHAMP, J., MADEIRA, F., MAZEN, F., ZUSSY, M., DEGUET, C., CLAVELIER, L., MOULET, J.-S., RICHTARCH, C., AKATSU, T., YOSHIMI, M. et RIGNY, A. (2008). 3-inch single-crystal LiTaO₃ films onto metallic electrode using smart cut technology. *Electronics Letters*, 44(13):822 –824.
- [Terabe *et al.*, 2003] TERABE, K., NAKAMURA, M., TAKEKAWA, S., KITAMURA, K., HIGUCHI, S., GOTOH, Y. et CHO, Y. (2003). Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO₃ crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 82(3):433–435.
- [Tikhomirova *et al.*, 1980] TIKHOMIROVA, N. A., PIKINA, S. A., SHUVALOV, L. A., DONTSOV, L. I., POPOV, E. S., SHILNIKOV, A. V. et BULATOV, L. G. (1980). Visualization of static and the dynamics of domain structure in triglycine sulfate by liquid crystals. *Ferroelectrics*, 29:145.
- [Tybell *et al.*, 2002] TYBELL, T., PARUCH, P., GIAMARCHI, T. et TRISCONE, J.-M. (2002). Domain wall creep in epitaxial ferroelectric PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 89(9):097601.
- [Vettiger *et al.*, 2003] VETTIGER, P., ALBRECHT, T., DESPONT, M., DRECHSLER, U., DURIG, U., GOTSMANN, B., JUBIN, D., HABERLE, W., LANTZ, M., ROTHUIZEN, H.,

- STUTZ, R., WIESMANN, D., BINNIG, G., BACHTOLD, P., CHERUBINI, G., HAGLEITNER, C., LOELIGER, T., PANTAZI, A., POZIDIS, H. et ELEFThERIOU, E. (2003). Thousands of microcantilevers for highly parallel and ultra-dense data storage. *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International*, pages 32.1.1 – 32.1.4.
- [Vettiger *et al.*, 2000] VETTIGER, P., DESPONT, M., DRECHSLER, U., DÜRIG, U., HÄBERLE, W., LUTWYCHE, M. I., ROTHUIZEN, H. E., STUTZ, R., WIDMER, R. et BINNIG, G. K. (2000). The "Millipede" - More than thousand tips for future AFM storage. *IBM Journal of Research and Development*, 44(3):323.
- [Wada *et al.*, 2006] WADA, S., YAKO, K., YOKOO, K., KAKEMOTO, H. et TSURUMI, T. (2006). Domain wall engineering in barium titanate single crystals for enhanced piezoelectric properties. *Ferroelectrics*, 334:17–27.
- [Weeks *et al.*, 2005] WEEKS, B. L., VAUGHN, M. W. et DEYOREO, J. J. (2005). Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy. *Langmuir*, 21(18):8096–8098.
- [Weisenhorn *et al.*, 1989] WEISENHORN, A. L., HANSMA, P. K., ALBRECHT, T. R. et QUATE, C. F. (1989). Forces in atomic force microscopy in air and water. *Appl. Phys. Lett.*, 54(26):2651–2653.
- [Wright *et al.*, 2006] WRIGHT, C., ARMAND, M. et AZIZ, M. (2006). Terabit-per-square-inch data storage using phase-change media and scanning electrical nanoprobes. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, 5(1):50 – 61.
- [Yamada *et al.*, 1969] YAMADA, T., IWASAKI, H. et NIIZEKI, N. (1969). Piezoelectric and elastic properties of LiTaO_3 : Temperature characteristics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(9):1127–1132.
- [Yano et Ikeda, 2002] YANO, K. et IKEDA, T. (2002). Stable bit formation in polyimide Langmuir-Blodgett film using an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 80(6): 1067–1069.
- [Zhao *et al.*, 2008] ZHAO, Y., JOHNS, E. et FORRESTER, M. (2008). A MEMS read-write head for ferroelectric probe storage. *Micro Electro Mechanical Systems, 2008. MEMS 2008. IEEE 21st International Conference on*, pages 152 –155.
- [Zwicker B, 1944] ZWICKER B, S. P. (1944). *Helvetica Physica Acta*, 17:346.

ANNEXES

Annexe A

Compléments du Manuscrit

A.1 Les mémoires à micro-pointes

A.1.1 Présentation du concept de mémoire à micro-pointes

L'explosion du nombre de données informatiques générées ces dernières années (281 milliards de Go en 2007 [Gantz *et al.*, 2008]), s'est accompagnée d'une multiplication de nouveaux dispositifs mémoires proposant une alternative aux leaders actuels qui sont les mémoires FLASH et les disques-durs magnétiques. Une publication récente de Kryder et Kim s'interroge par exemple sur 13 concepts de mémoires non-volatiles [Kryder et Kim, 2009]. Parmi ces concepts, on trouve les mémoires à micro-pointes.

Une mémoire est généralement définie au travers de son matériau (comme les PCRAMs, basées sur les matériaux à changement de phase) ou des propriétés physiques qu'elle met en jeu (comme les MRAMs, basées sur les propriétés magnétiques des matériaux utilisés). Le concept de mémoire à micro-pointes se définit par sa structure avec comme particularité, l'utilisation d'une ou plusieurs pointes de taille nanométrique agissant comme une tête de lecture et d'écriture. Cette définition repose sur le dispositif à l'origine des mémoires à micro-pointes, à savoir le Millipède d'IBM.

A.1.1.1 Le Millipède d'IBM

La structure du Millipède est présentée schématiquement Figure A.1(a). Elle se compose d'un étage comportant le média i.e. le matériau sur lequel sera inscrit les données et d'un étage comportant plusieurs rangées de pointes supportées par des leviers. Un troisième étage pourrait être considéré, le cervo-moteur, traitant l'information et assurant le déplacement des pointes. Du concept, IBM a pu réaliser un système complet, dont une première version est présentée Figure A.1(b). Les derniers travaux d'IBM démontrent une densité de 1 Tb/in² pour des temps d'écriture et de lecture de l'ordre de la microseconde [IBM,].

IBM a proposé une version du Millipède avec $64 \times 64 = 4096$ cantilevers en parallèle, couvrant chacun une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ [Pozidis *et al.*, 2006]. Avec une densité de 1 Tbit/in², cela correspond à une capacité de 62,5 Gbit soit 7,8 Go, sachant que le système complet a une taille de l'ordre du centimètre carré. Pour des mémoires de très haute

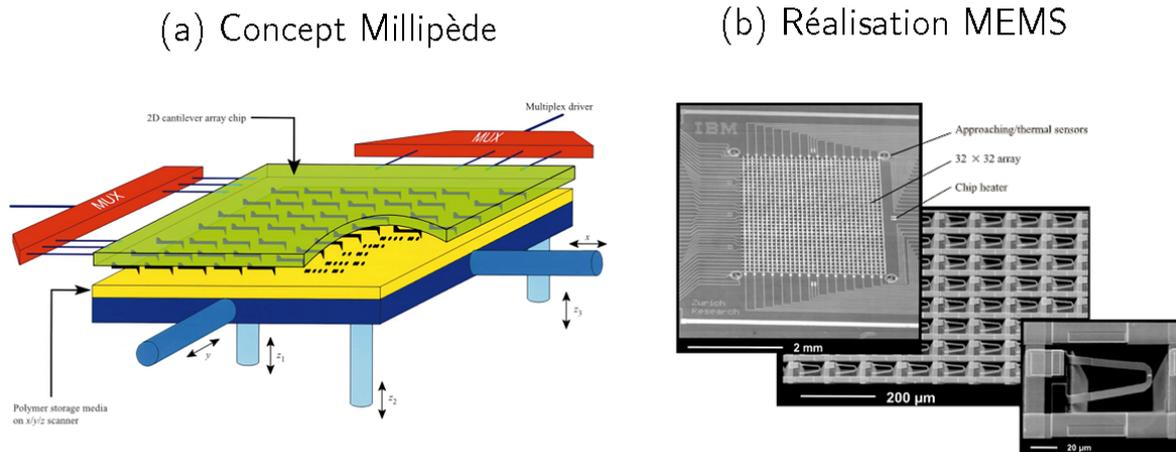


FIGURE A.1 – Mémoire à micro-pointes Millipède d'IBM (a) Concept et (b) réalisation d'un Système Micro-Electro Mécanique (MEMS) composé de 32x32 cantillevers en parallèle. Tiré de [Vettiger *et al.*, 2000].

capacité (plusieurs dizaines ou centaines de TeraOctet), il est peut être encore préférable de considérer un design similaire au disque-dur i.e. composé d'une seule pointe au dessous de laquelle tourne le média. Mais, comme le soulignent Vettiger *et al.*, le concept général de mémoire à micro-pointes ouvre la voie à la parallélisation du traitement de l'information, puisque, dans le Millipède, les 1024 cantillevers se déplacent ensemble et chacun est affecté à une région du média [Vettiger *et al.*, 2000].

Démarré en 1996, le projet Millipède a attiré une certaine attention auprès d'autres groupes industriels, qui se sont également lancés dans des projets de mémoire à micro-pointes. D'après la référence [Hong et Park, 2007], on compte parmi ces entreprises : HP, Seagate, Philipps, Canon, Nanochip, Pioneer, LG et Samsung. Les différentes technologies développées se distinguent généralement par le choix du média.

A.1.1.2 Le média et le système de lecture

Un aspect particulier des mémoires à micro-pointes est qu'elles ne considèrent pas de matériau particulier comme média de stockage de l'information. IBM a développé le Millipède en se basant sur un matériau polymère (PMMA¹), utilisé également par LG [Lee *et al.*, 2003], dans lequel la pointe vient former un trou nanométrique. Canon s'est intéressé au matériau à changement de phase [Yano et Ikeda, 2002], classe de matériaux également reprise par IBM [Wright *et al.*, 2006], alors que Samsung et Seagate ont développé des systèmes basés sur des matériaux ferroélectriques [Park *et al.*, 2004, Zhao *et al.*, 2008]. A chaque type de matériaux est associée une ou plusieurs méthodes de lecture et d'écriture.

Polymère Dans le Millipède, l'écriture se fait par indentation du matériau polymère et la lecture est assurée par une mesure de température : un courant circule entre les deux branches du levier triangulaire supportant la pointe et lorsque celle-ci survole un trou, la dissipation de l'énergie thermique par effet Joule est modifiée. Cette variation est ensuite détectée par une thermo-résistance. A noter que LG utilise une méthode de lecture

1. Polymethyl methacrylate

	IBM	LG	Canon	Samsung
Ecriture	Indentation	Indentation	Changement de phase	Inversion de la Polarisation
Lecture	Changement de résistance Th.	Détection piézoélectrique	Changement de résistance El.	Pointe résistive
Media	PMMA	PMMA	Polyamide	PZT
Densité atteinte	1 Tb/in ²	~ 200 Gb/in ²	1 Tb/in ²	~ 115 Gb/in ²
Temps W/R ²	5 µs/5 µs	5 µs/5 µs	10 µs/2 µs	30 ns/10 ns
Endurance ³	10 ⁵	10 ⁵	1	10 ¹²
Points Faibles	Fiabilité, vitesse	Faible SNR ⁴ , vitesse	Pas d'effacement (type ROM)	Peu mature, résolution
Points Forts	Densité élevée, techno. mature	Détection fiable	Densité élevée, mode de lecture	Temps d'accès, Endurance >

TABLE A.1 – Comparaison des dispositifs de mémoire à micro-pointes en développement dans différentes compagnies (chiffre 2007). Tiré de [Hong et Park, 2007].

(2. Ecriture/Lecture, 3. cycle W/R)

différente, basée sur la mesure de la déflexion du levier par un capteur piézoélectrique lorsque la pointe rencontre un trou. Pour effacer, un courant plus important circule dans la pointe ce qui induit une fusion du polymère, resorbant le trou [Vettiger *et al.*, 2000].

Matériaux à changement de phase Dans les matériaux à changement de phase comme le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$, l'écriture se fait par application d'une tension sur la pointe conduisant, par effet Joule, à une fusion du matériau. Suivant le profil de température généré et suivant son état initial, le matériau passe à l'état amorphe ou cristallin. La lecture est ensuite obtenue par mesure du courant traversant le média via la pointe : à l'état amorphe la résistance est faible (de l'ordre de $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) alors qu'elle est élevée à l'état cristallin (de l'ordre de $1000 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) [Wright *et al.*, 2006]. Développer une mémoire à micro-pointes à partir de matériaux à changement de phase a fait l'objet d'un projet européen regroupant notamment IBM et le CEA-Leti (Protem). Les travaux de thèse que nous avons effectués ont été initiés en parallèle à ce projet et ont permis d'explorer la voie des ferroélectriques.

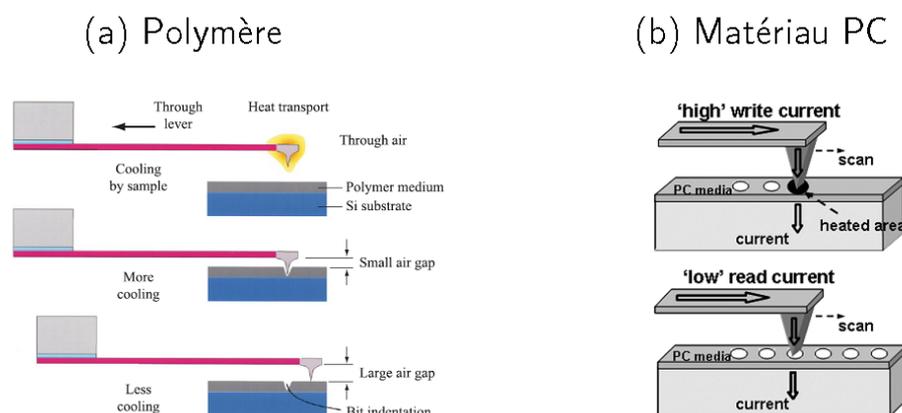


FIGURE A.2 – Lecture et écriture par micro-pointe dans un média (a) polymère [Vettiger *et al.*, 2000] et (b) à changement de phase [Wright *et al.*, 2006].

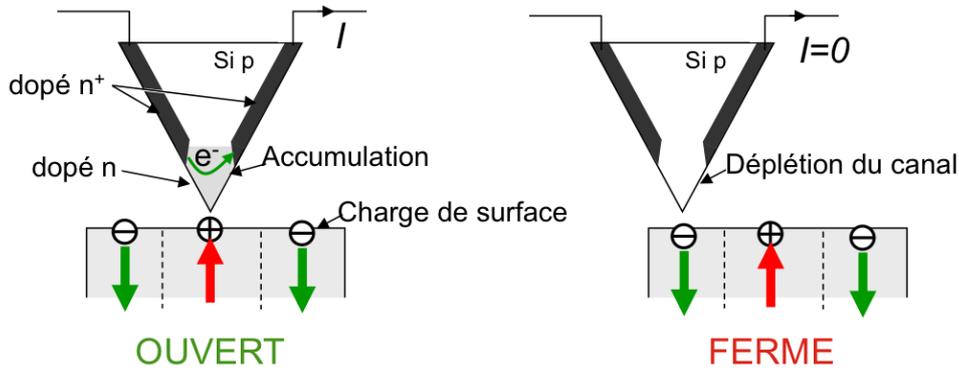


FIGURE A.3 – Pointe résistive développée par Park *et al.* (Samsung) permettant la détection des domaines via les charges de polarisation. Suivant le signe des charges de surface, la région dopée n au bout de la pointe en silicium (dopée p) est riche ou pauvre en électrons, ce qui conduit respectivement à l'ouverture ou à la fermeture d'un canal de conduction entre les deux régions fortement dopées, placées de part et d'autre de la pointe. Repris de [Park *et al.*, 2004].

Ferroélectriques Pour les ferroélectriques, il n'existe pas de méthode de lecture ni même d'écriture privilégiées, même si le *bit* d'information est généralement un domaine ferroélectrique, orienté perpendiculairement à la surface et dont on peut inverser la direction de la polarisation. La PFM, largement employée pour étudier les domaines ferroélectriques n'est pas adaptée pour un système embarqué. Difficilement intégrable, la détection synchrone nécessaire à la détection implique des temps de latence beaucoup trop longs⁵. La méthode développée par Cho *et al.*, la SNDM, offre une alternative plus envisageable car elle permet une détection entièrement électrique [Hiranaga *et al.*, 2007]. Cette approche est d'autant plus compatible avec la SNDM que Cho *et al.* sont parvenus à rendre leur détection possible sans contact avec la couche ferroélectrique (un gap de 25 nm est maintenu entre la pointe et la surface) [Ohara et Cho, 2005]. Intégrer cette méthode dans un dispositif nomade tel que le Millipède suscite toutefois des interrogations quant à la capacité à miniaturiser tous les éléments. Des industriels se sont également intéressés au problème de la lecture des domaines. Samsung, notamment, ont développé une pointe résistive qui, par effet de champ, détecte l'orientation des domaines [Park *et al.*, 2004]. Le principe s'apparente à un transistor FET pour lequel la grille est remplacée par la surface du ferroélectrique. Suivant la direction de polarisation, les charges de surfaces sont positives ou négatives, ce qui implique l'ouverture ou la fermeture du canal du transistor. La Figure A.3 en schématise le principe. Les caractéristiques de cette technique ainsi que l'approche générale choisie par Samsung sont décrites au Tableau A.1, et comparées avec celle d'autres industriels.

A.1.2 Etat actuel des mémoires à micro-pointes

Les mémoires à micro-pointes utilisent une structure de média très simple qui ne nécessite aucune étape de lithographie. Associées à un réseau de pointes, ces mémoires peuvent potentiellement atteindre des densités très importantes, secteur aujourd'hui occupé par les disques-durs magnétiques. En 2020, il est pronostiqué que ces derniers atteindront une densité de 10 Tb/in², près de leur limite physique (elle est aujourd'hui d'environ 400 Gb/in²). Les mémoires à micro-pointes peuvent donc se distinguer si des systèmes

5. Expérimentalement, la détection du signal PFM avec un bon rapport signal-sur-bruit nécessite une constante de temps de l'ordre d'1 ms, soit un débit de lecture équivalent de 1 kbps

fiables parviennent à être développés d'ici 10 ans à partir des résultats expérimentaux d'aujourd'hui démontrant des densités potentielles de plusieurs dizaines de Tb/in².

Dans cette course, les ferroélectriques possèdent une longueur d'avance par rapport aux polymères et aux matériaux à changement de phase en terme de contrôle des domaines "mémoires" (i.e domaine ferroélectrique, trou dans le polymère ou zone amorphe). En effet, les polymères et les matériaux à changement de phase présentent respectivement des soucis d'endurance et d'effacement que n'ont pas les ferroélectriques. Par contre, ces derniers sont handicapés par des méthodes de lectures aujourd'hui trop complexes ou trop lentes. A l'inverse, les matériaux à changement de phase offre la technique la plus simple et la plus rapide qui soit, à savoir une mesure de courant. Cependant, toutes ces techniques sont tributaires du contact de la pointe avec la surface. C'est pourquoi les méthodes de lecture sans contact sont a priori à préférer. L'étape d'écriture par contre se fait nécessairement en contact direct avec le média. La pointe est alors soumise à l'usure, ce qui peut la détériorer voir même la rendre inopérante [Bhushan *et al.*, 2008]. Dans le cas des mémoires ferroélectriques et à changement de phase, l'écriture d'un domaine nécessite de plus un contact électrique. Dans le cadre du projet Protem, le dépôt d'une couche d'interface avait été utilisée pour remédier à ce problème de contact. Faute d'échantillons, nous n'avons pas pu explorer cette solution mais il semble évident que cet aspect reste à étudier.

A.2 Champ électrique créé par la pointe

Le champ électrique de la pointe est souvent assimilé à celui d'une charge ponctuelle car la forme de pointe concentre les lignes de champ de la même manière. Bien qu'on trouve des expressions plus complexes [Pertsev *et al.*, 2008, Molotskii, 2005], le champ électrique créé par la pointe dans la couche ferroélectrique est souvent obtenu en considérant l'expression analytique proposée par Mele [Mele, 2001]. Ce dernier se déduit du potentiel dont l'expression est donnée par,

$$V = \left(\frac{2Q}{\sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_z} + 1} \right) \frac{1}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{z}{\gamma} - s \right)^2}} \quad (\text{A.1})$$

avec $\gamma = \sqrt{\varepsilon_z / \varepsilon_r}$, ε_z et ε_r les constantes diélectrique selon l'axe vertical et radial respectivement, s la distance entre le centre de la sphère (modélisant la pointe) et la surface du ferroélectrique, ce dernier étant défini au travers de ses constantes diélectriques. La charge Q est donnée par la capacité pointe-échantillons de sorte $Q = C_{ts} \cdot V_{tip}$.

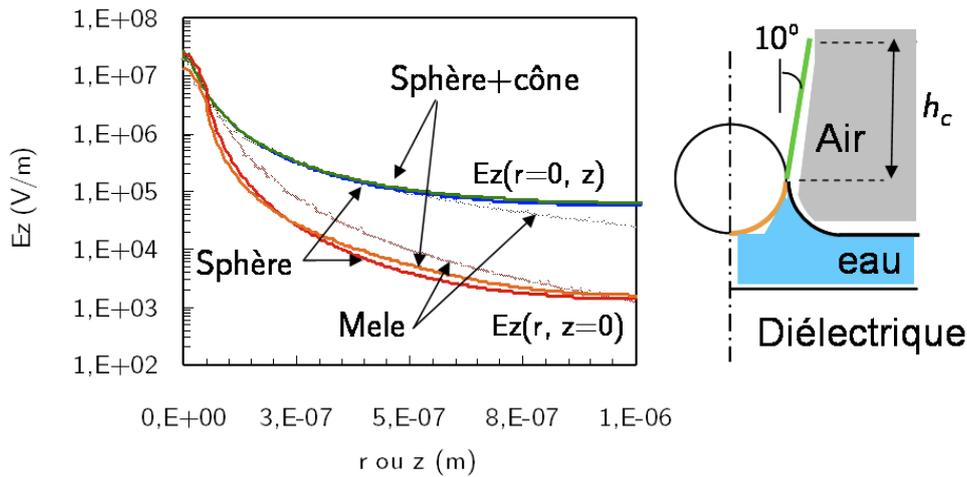


FIGURE A.4 – Evolution du champ électrique selon z en surface, $E_z(r, z = 0)$, et en profondeur sous la pointe, $E_z(r = 0, z)$, suivant l'approche analytique (Mele) et l'approche via Comsol MutliphysicsTM avec deux géométries considérées pour modéliser la pointe : une sphère et un cône.

La Figure A.4 compare l'évolution de la composante verticale (i.e. selon z) du champ électrique, E_z en surface, $E_z(r, z = 0)$, et en profondeur sous la pointe, $E_z(r = 0, z)$, dérivée de l'expression du potentiel (Mele). La calcul est effectuée pour $R=30$ nm, $d=10$ nm, $\varepsilon_z = 51$, $\varepsilon_r = 45$ et $Q = 8 \times 10^{-7}$ C. Les courbes sont comparées avec les résultats d'un calcul obtenu par l'intermédiaire de Comsol MutliphysicsTM où l'on considère le champ électrique créé par une sphère de rayon 30 nm portée au potentiel de 1 V et au contact d'une couche diélectrique ($\varepsilon_z = 51$, $\varepsilon_r = 45$) de 1 μm d'épaisseur sur laquelle repose un film d'eau ($\varepsilon = 80$) de 1 nm (un ménisque d'eau est ajouté pour simuler un contact réel). Les simulations Comsol sont effectuées pour deux types de géométrie de pointe avec (sphère+cône) ou sans (sphère) la contribution d'une partie du cône (le cône est modélisé sur une hauteur de 300 nm).

On constate une bonne correspondance entre l'approche analytique (Mele) et l'approche via Comsol MutliphysicsTM. L'intensité du champ électrique décroît légèrement plus rapidement pour les deux modèles Comsol sphère et sphère+cône, ce qu'on peut sans doute relier à l'épaisseur de la couche d'eau. En effet, l'expression analytique de Mele considère que la pointe est entourée du même milieu alors dans le modèle Comsol, seule la portion de sphère en contact avec le film d'eau est considérée. Dans la géométrie sphère+cône, le cône est entouré d'air ce qui explique que sa contribution sur le champ électrique soit faible devant celle de la sphère. En effet, la plus faible constante diélectrique de l'air ($\varepsilon = 1$) implique un champ électrique plus important dans la couche d'air au détriment de la couche diélectrique.

Le champ électrique dérivé de l'équation A.1 décroît donc très rapidement au delà du contact de pointe (en $1/L^2$ avec $L = r$ ou z). La Figure A.5(a) montre la distribution de la composante du champ selon z suivant le modèle de la sphère. On constate ainsi que 90% de l'intensité du champ électrique, Ez , est contenue dans un volume environ égal à une demi-sphère de rayon 50-60 nm, soit le contact de pointe en considérant le ménisque d'eau.

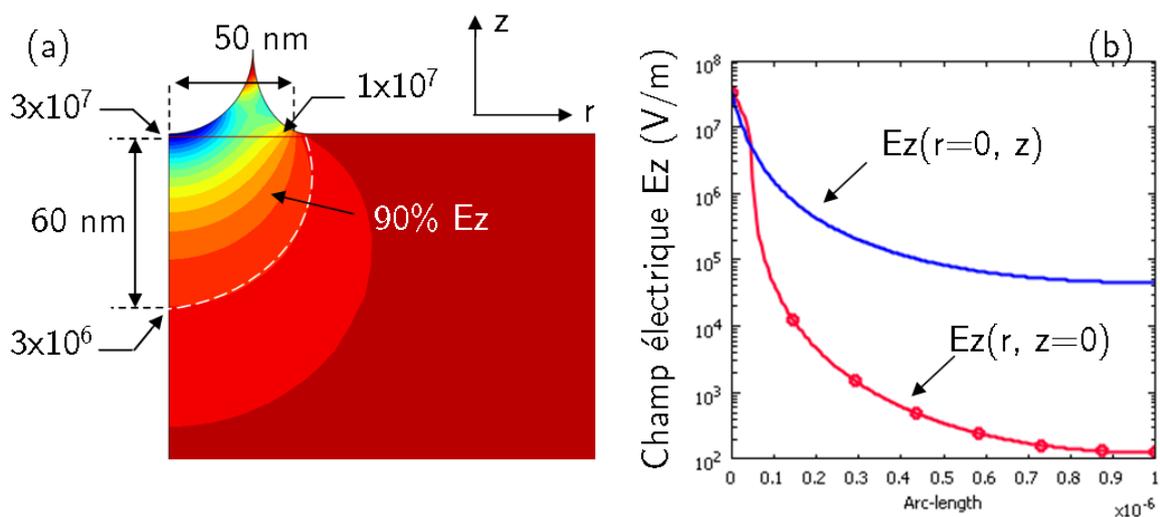


FIGURE A.5 – Modélisation du champ électrique créé par une pointe, portée au potentiel de 1 V, assimilée à une portion de sphère de rayon 30 nm en contact avec un film d'eau d'épaisseur 1 nm reposant sur une couche diélectrique d'épaisseur 1 μm. Seule la partie immergée de la pointe est considérée, c'est pourquoi seule une portion de sphère est modélisée. Le contact est assuré au travers d'un ménisque d'eau. (a) Distribution des isovaleurs du champ électrique selon z . (b) Evolution du champ Ez en surface de l'échantillon ($Ez(r, z = 0)$) et en profondeur de l'échantillon sous la pointe ($Ez(r = 0, z)$).

A.3 Résolution de l'équation de la PFM

A.3.1 Eléments de résolution

Résoudre la déformation mécanique du matériau par effet piézoélectrique inverse revient *a priori* à considérer l'équation,

$$S_m = s_{mn}T_n + d_{im}E_i \quad (\text{A.2})$$

puisque le champ électrique E et la contrainte T sont les grandeurs appliquées (avec S le tenseur des déformations, s le tenseur de complaisance élastique, et d le tenseur piézoélectrique). Pour rappel la notation de Einstein est utilisée, qui rend implicite les sommes sur les indices répétés, ainsi que la notation contractée qui permet de réduire le nombre d'indice. La correspondance entre l'indice m et les indices i, j est la suivante,

i, j	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
m	1	2	3	4	5	6

Ainsi l'équation A.2 s'écrit de manière complète,

$$S_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 s_{ijkl} T_{kl} + \sum_{k=1}^3 (d_{ijk})^t E_k \quad (\text{A.3})$$

On sera amené à passer d'une notation à une autre suivant les équations considérées. A noter que pour les tenseurs S et T , le passage de la notation contractée à la notation étendue adopte la convention, $S_m = S_{ij}$ pour $i = j$ et $S_m = 2.S_{ij}$ pour $i \neq j$ [IEE, 1986].

En ne considérant que l'effet piézoélectrique (i.e. en négligeant les contraintes mécaniques appliquées par la pointe), on peut écrire le tenseur des déformations comme,

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -d_{22} & d_{31} \\ 0 & d_{22} & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ -2d_{22} & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -d_{22}E_2 + d_{31}E_3 \\ d_{22}E_2 + d_{31}E_3 \\ d_{33}E_3 \\ d_{15}E_2 \\ d_{15}E_1 \\ -2d_{22}E_1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Le tenseur piézoélectrique, (d_{ijk}) , est celui du LiTaO_3 , en considérant l'axe 3 comme étant l'axe c de la polarisation. Il est générique aux matériaux (3m), comprenant également le LiNbO_3 . Pour les matériaux (4mm) tels que le PZT, le tenseur est similaire avec $d_{22} = 0$ [IEE, 1986].

De l'équation A.4, on est alors tenté d'écrire que, pour un champ électrique uniforme et dirigé selon l'axe 3, le déplacement mécanique selon ce même axe s'écrit,

$$\Delta z = S_3 H = d_{33} E_3 H = d_{33} V \quad (\text{A.5})$$

avec H l'épaisseur du matériau et V le potentiel appliqué sur la matériau. On trouve couramment cette relation pour exprimer le déplacement vertical obtenu par PFM sous la pointe [Gruverman et Kalinin, 2006]. Cependant, *cette relation est fausse* car elle oublie qu'à la déformation du matériau induite par l'effet piézoélectrique, s'ajoute des contraintes internes (élastiques) qui s'y opposent.

Principe fondamental de la mécanique Le principe fondamental de la mécanique énonce que la variation de la quantité de mouvement (torseur cinétique galiléen) par rapport au temps est égale à l'action (du torseur) des forces extérieures [Maya, 2010]. Cette loi s'applique pour toute partie du solide, ce qui signifie que les actions extérieures s'apparentent également aux forces provenant des autres parties du solide. On introduit alors la notion d'efforts intérieurs, autrement appelés efforts de contraintes et représentés par le tenseur T . Ainsi, les équations 2.18, 2.19, 2.21 et 2.20, présentées au chapitre 2, définissent les relations entre les grandeurs physiques du matériau piézoélectrique mais son évolution mécanique, elle, est régie par le principe fondamental de la mécanique qui s'écrit alors,

$$\operatorname{div}T_{ij} + \rho_m (f_i - a_i) = 0 \quad (\text{A.6})$$

où la divergence est calculée pour chaque vecteur ligne composant le tenseur T et avec ρ_m la densité massique du solide, f_i la composante selon l'axe i de la densité massique des forces extérieures et a_i la composante selon l'axe i de l'accélération. A l'équilibre, sans force extérieure appliquée, on doit donc avoir $\operatorname{div}T_{ij} = 0$, qu'on écrit,

$$\begin{cases} \frac{\partial T_{11}}{\partial x} + \frac{\partial T_{12}}{\partial y} + \frac{\partial T_{13}}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial T_{21}}{\partial x} + \frac{\partial T_{22}}{\partial y} + \frac{\partial T_{23}}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial T_{31}}{\partial x} + \frac{\partial T_{32}}{\partial y} + \frac{\partial T_{33}}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

avec x, y, z respectivement les variables spatiales selon les axes 1, 2 et 3.

La condition d'équilibre mécanique sur le tenseur des contraintes implique donc qu'il faut non pas considérer l'équation A.2 mais plutôt l'équation,

$$T_m = c_{mn}S_n - e_{im}E_i \quad (\text{A.8})$$

qu'on peut réécrire en utilisation la relation entre les coefficients piézoélectrique e et d comme $T_m = c_{mn}S_n - d_{ik}c_{km}E_i$.

En utilisant la notation étendue implicite, la divergence du tenseur des contraintes implique alors l'équation,

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (c_{ijmn}S_{mn} - d_{mpq}c_{pqij}E_m) = 0 \quad (\text{A.9})$$

avec x_1, x_2 et x_3 les variables correspondant respectivement aux variables x, y et z vues précédemment.

Définition du tenseur des déformations On remarque que l'équation A.9 intègre le tenseur des déformations S qui, pourrait-on penser, est décrit par l'effet piézoélectrique. On retrouve en fait la remarque précédente, à savoir qu'à la déformation piézoélectrique s'oppose la résistance élastique du matériau (décrite par la raideur élastique c). En effet, l'écriture de l'effet piézoélectrique au travers du tenseur des déformations est trompeuse car ce dernier se définit à partir du déplacement mécanique (i.e la variation de dimension telle que Δz) et non l'inverse.

Le déplacement est défini comme le vecteur traduisant l'évolution entre deux instants d'un même point matériel M , ie $\mathbf{u}(\mathbf{M}, t) = \mathbf{OM}_0 - \mathbf{OM}_t$. De cette expression, le tenseur des déformations se définit comme,

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right) \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A.10})$$

dans l'hypothèse des petits déplacements devant les dimensions du matériau. L'écriture matricielle donne alors,

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ 2S_{23} \\ 2S_{13} \\ 2S_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x} \\ \frac{\partial u_2}{\partial y} \\ \frac{\partial u_3}{\partial z} \\ \frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y} \\ \frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial x} \\ \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (\text{A.11})$$

Finalement, l'équation A.9 devient,

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{2} c_{ijmn} \left(\frac{\partial u_m}{\partial x_n} + \frac{\partial u_n}{\partial x_m} \right) - d_{mpq} c_{pqij} E_m \right) = 0 \quad (\text{A.12})$$

A.3.2 Déformation de la surface sous la pointe

Connaître le déplacement mécanique associé à l'application d'un champ électrique revient à résoudre l'équation A.12. Il faudrait en tout état de cause considérer l'impact de la déformation du matériau sur le champ électrique puisque, par effet piézoélectrique direct, une déformation entraîne l'apparition d'un champ électrique. Toutefois, pour simplifier le problème, l'approche dite découplée est considérée où le champ électrique est obtenu indépendamment des propriétés piézoélectriques. Elle a été initialement utilisée par Agronin *et al.* [Agronin *et al.*, 2005] dans une configuration à 1 dimension puis étendue au cas 3D par Felten *et al.* en modélisant numériquement le champ électrique [Felten *et al.*, 2004]. Kalinin, Morozovska et Elishev en ont ensuite déduit une solution purement analytique [Morozovska *et al.*, 2008, Morozovska *et al.*, 2007, Kalinin *et al.*, 2006b].

A.3.2.1 Résolution pour un champ électrique uniforme

Avant de présenter la démarche générale pour résoudre l'équation A.12, nous nous intéressons au cas d'un champ électrique uniforme dirigé selon l'axe 3. Le but est de démontrer l'équation 2.27 présenté au chapitre 2.

Nous ne développons pas directement l'équation A.12, qui présente un trop grand nombre de termes. Au contraire, nous profitons de cette annexe et de ce cas particulier d'un champ électrique uniforme pour détailler au maximum les différentes étapes de calcul et ainsi illustrer la démarche.

Le tenseur des contraintes peut s'écrire sous forme matricielle à partir de l'équation A.8 comme,

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11}S_1 + c_{12}S_2 + c_{13}S_3 + c_{14}S_4 + e_{22}E_2 - e_{31}E_3 \\ c_{12}S_1 + c_{11}S_2 + c_{13}S_3 - c_{14}S_4 - e_{22}E_2 - e_{31}E_3 \\ c_{13}(S_1 + S_2) + c_{33}S_3 - e_{33}E_3 \\ c_{14}(S_1 + S_2) + c_{44}S_4 - e_{15}E_2 \\ c_{44}S_5 + c_{14}S_6 - e_{15}E_1 \\ c_{14}S_5 + \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})S_6 + e_{22}E_1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.13})$$

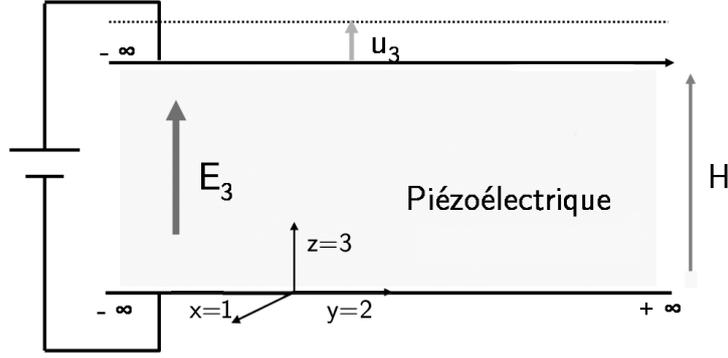


FIGURE A.6 – Schéma de la couche piézoélectrique considérée.

Cette relation est calculée⁶ pour le LiTaO_3 à partir des matrices e et c s'écrivant [IEE, 1986],

$$e = \begin{bmatrix} 0 & -e_{22} & e_{31} \\ 0 & e_{22} & e_{31} \\ 0 & 0 & e_{33} \\ 0 & e_{15} & 0 \\ e_{15} & 0 & 0 \\ -e_{22} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad c = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{(c_{11}-c_{12})}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{A.14})$$

De même que pour le tenseur piézoélectrique d , ces matrices sont génériques aux matériaux (3m), comprenant également le LiNbO_3 en considérant l'axe 3 comme étant l'axe c de la polarisation. Pour les matériaux (4mm) tels que le PZT, les matrices sont identiques avec $e_{22} = 0$ et $c_{14} = 0$ [IEE, 1986]. Les coefficients piézoélectriques e_{ij} sont ensuite reliés au coefficients d_{ij} , via les relations,

$$\begin{cases} e_{15} = d_{15}c_{44} - 2d_{22}c_{14} \\ e_{22} = d_{22}(c_{11} - c_{12}) - d_{15}c_{14} \\ e_{31} = d_{31}(c_{11} + c_{12}) + d_{33}c_{13} \\ e_{33} = 2d_{31}c_{13} + d_{33}c_{33} \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

Jusqu'ici aucune simplification n'a été faite. Nous considérons maintenant le cas d'une couche d'épaisseur H , infiniment large dans les directions x et y (i.e. les axes 1 et 2) et soumise à un champ électrique uniforme $E = E_3$. La Figure A.6 en présente un schéma.

L'application de la divergence en tenseur des contraintes se réduit aux dérivées selon la variable z puisqu'on a invariance selon x et y . Cela revient donc à considérer les termes $T_{13} = \frac{1}{2}T_5$, $T_{23} = \frac{1}{2}T_4$ et $T_{33} = T_3$ (voir eq. A.7). En développant ensuite les termes du tenseur des déformations, il vient le système suivant,

$$\begin{cases} \frac{\partial T_{13}}{\partial z} = c_{44} \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} = 0 \\ \frac{\partial T_{23}}{\partial z} = c_{44} \frac{\partial^2 u_2}{\partial z^2} = 0 \\ \frac{\partial T_{33}}{\partial z} = c_{33} \frac{\partial^2 u_3}{\partial z^2} - e_{33} \frac{\partial E_3}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

Le champ électrique étant constant, il vient $u_3(z) = Az + B$, avec A et B des constantes. En considérant que seule la face supérieure (en $z = H$) est mobile, on en déduit que

6. à l'aide de la *Symbolic Math Toolbox* de Matlab

$u_3(0) = 0$, et donc $B = 0$. On en déduit également qu'en $z=H$, la contrainte verticale (T_{33}) est nulle, d'où

$$\frac{\partial u_3(H)}{\partial z} = \frac{e_{33}}{c_{33}} E_3 \quad (\text{A.17})$$

Le déplacement vertical u_3 s'écrit finalement,

$$u_3(H) = \frac{e_{33}}{c_{33}} E_3 H = \left(2d_{31} \frac{c_{13}}{c_{33}} + d_{33} \right) V \quad (\text{A.18})$$

On retrouve ainsi l'équation 2.27 présentée au chapitre 2, que l'on peut réécrire de manière simplifiée,

$$\Delta z = d_{33}^{eff} V \quad (\text{A.19})$$

avec Δz le déplacement vertical $u_3(H)$ et $d_{33}^{eff} = \left(2d_{31} \frac{c_{13}}{c_{33}} + d_{33} \right)$.

A.3.2.2 Fonctions de Green

La résolution de l'équation générale se base sur l'assimilation de l'effet piézoélectrique à une force externe agissant sur le matériau. En effet, si on reprend l'équation A.9, on peut écrire que,

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (c_{ijmn}^E S_{mn}) = \frac{\partial}{\partial x_j} (d_{mpq}^S c_{pqij} E_m) = -F_j \quad (\text{A.20})$$

où F_j a la dimension d'une densité de force i.e. N/m^3 . Ainsi, cette équation est équivalente à l'équation régissant un solide quelconque soumis à une densité de force F i.e. $div(T) = -F$ avec T le tenseur des contraintes relié au tenseur des déformations via la raideur élastique. La solution de cette équation s'établit au travers des fonctions de Green associées.

Fonction de Green Soit \mathcal{L} un opérateur différentiel linéaire (dans notre cas $\mathcal{L} = div$), de sorte qu'on cherche à résoudre l'équation $L(u) = f$, avec f une fonction quelconque. Les fonctions de Green sont solutions pour tout point M de l'équation $\mathcal{L}(G(M)) = \delta(M)$ avec δ la distribution de dirac au point considéré. Connaissant la fonction de Green associée à un problème donné, on en déduit la solution de l'équation générale via, $u = \int G(M - N) f(N) dN$.

Agronin *et al.* et Felten *et al.* ont ainsi utilisé les fonctions de Green associées au problème de la mécanique des milieux continus avec pour expression de la force F , la déformation piézoélectrique. Le déplacement vertical est alors donné par l'intégrale suivante,

$$u_3(x) = \int_{x_3=0}^{\infty} \int_{x_2=-\infty}^{\infty} \int_{x_1=-\infty}^{\infty} c_{jlmn} d_{mnk} E_k(x') \frac{\partial G_{3j}(x, x')}{\partial x'_l} dx' \quad (\text{A.21})$$

où $x = (x_1, x_2)$ repère la position de la pointe dans le plan (x_1, x_2) de la surface de la couche ferroélectrique, et G_{3j} les composantes du tenseur de Green des déplacements pour la direction selon z [Mura, 1987]. Utilisant l'expression du potentiel créé par une charge ponctuelle, Kalinin, Morozovska et Elissev présentent une solution analytique de la déformation verticale sous pointe de la forme,

$$u_3(sur\ face) = V_Q \frac{1 + \nu}{Y} [e_{31} f_1(\gamma) + e_{15} f_2(\gamma) e_{33} f_3(\gamma)] \quad (\text{A.22})$$

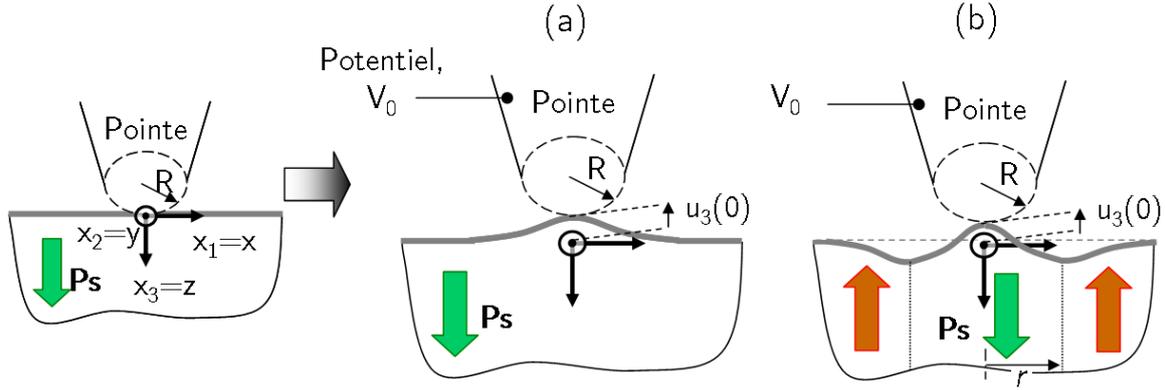


FIGURE A.7 – Représentation schématique de la déformation de la surface lorsque (a) la couche ferroélectrique est uniformément polarisée et (b) lorsqu’un domaine de faible taille (i.e. $r \simeq R$) existe sous la pointe.

avec ν le coefficient de Poisson, Y le module d’Young, V_Q le potentiel électrique à la surface de l’échantillon sous la pointe et f_i les fonctions définies en fonction de $\gamma = \sqrt{\varepsilon_z/\varepsilon_r}$ comme,

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{\gamma}{(1+\gamma)^2} - \frac{1-2\nu}{1+\gamma} \\ f_2 &= -\frac{2\gamma^2}{(1+\gamma)^2} \\ f_3 &= -\frac{\gamma}{(1+\gamma)^2} - \frac{1-2\nu}{1+\gamma} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

L’équation A.22 correspond à la déformation piézoélectrique d’une couche ferroélectrique uniformément polarisée et montre que le déplacement vertical est proportionnel au potentiel en surface. Par extension, on peut déduire que la déformation au delà du contact de pointe va suivre également l’évolution du potentiel, comme schématisée sur la Figure A.7(a).

Morozovska *et al.* étendent leur résolution au cas d’une polarisation non uniforme en considérant plus particulièrement l’existence d’un domaine sous la pointe [Morozovska *et al.*, 2007]. Ils déduisent alors une dépendance de la déformation verticale en fonction de la taille du domaine, qui s’explique par la déformation opposée du reste de l’échantillon telle que schématisée Figure A.7(b). On retrouve l’effet de “clamping”. La relation obtenue s’écrit,

$$\frac{u_3(r)}{V_Q(r)} = d_{33}^{eff}(r) = -\left(\frac{3}{4}d_{33} + \frac{1+4\nu}{4}d_{31}\right) \frac{\pi d - 8r}{\pi d + 8r} - \frac{d_{15}}{4} \frac{3\pi d - 8r}{3\pi d + 8r} \quad (\text{A.24})$$

avec d une distance similaire à la distance $R+s$ séparant la surface de la charge ponctuelle modélisant la pointe et r la taille du domaine supposé cylindrique, d’épaisseur égale à celle du film ferroélectrique.

A.4 Modèle analytique de croissance des domaines

L'idée principale de la modélisation de la croissance du domaine est la diffusion du potentiel en surface du ferroélectrique. Une façon simplifiée de prendre en compte cette diffusion est la suivante.

Le potentiel en surface de la couche ferroélectrique à la frontière du domaine est donné par la condition $V(r = R) = V_c$ où V_c est la tension coercitive. Le basculement de la polarisation entraîne une variation de charge $dQ = 2Ps.dS$, ce qui nécessite un apport de courant, permis par la couche supérieure, i.e le film d'eau. D'après la loi d'Ohm, on peut alors écrire que le courant de basculement vaut

$$I_b = \frac{dQ}{dt} = 2Ps \times 2\pi R \cdot \frac{dR}{dt} = \frac{V_{tip} - V_c}{Re(R)} \quad (\text{A.25})$$

avec $Re(R)$ la résistance de la couche qui dépend de la distance R entre la frontière de domaine et la source de tension, i.e la pointe. Dans une géométrie axiale, cette résistance est celle d'un anneau de rayon interne a , assimilé à la taille minimale du domaine, et de rayon externe R , la frontière du domaine à l'instant considéré, et vaut alors,

$$Re(R) = \frac{1}{2\pi\sigma d} \cdot \ln\left(\frac{R}{a}\right) \quad (\text{A.26})$$

avec σ la conductivité de la couche supérieure et d son épaisseur. On est obligé d'introduire le paramètre a pour avoir une valeur de résistance finie. Cependant ce n'est pas gênant puisqu'on s'intéresse justement à la croissance du domaine au delà du contact de la pointe après qu'il a atteint sa taille stable. La Figure A.8 schématise le principe du modèle.

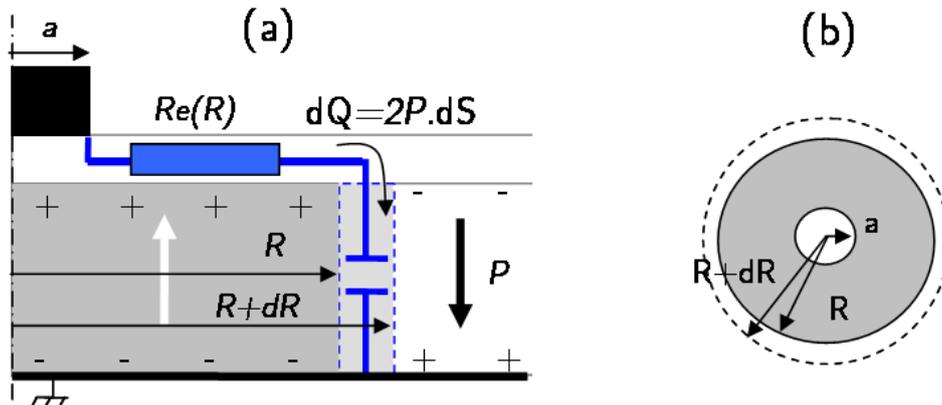


FIGURE A.8 – Modélisation du basculement ferroélectrique par un circuit RC. (a) Schéma de la couche ferroélectrique et du film d'eau. La polarisation bascule lorsque le champ coercitif est atteint, ce qui correspond à un potentiel de surface à la frontière du domaine $V(r = R) = V_c$. Le basculement entraîne ensuite une variation de charge $dQ = 2Ps.dS$. (b) Vue du dessus de la couche avec le rayon de contact a .

Le rayon du domaine à l'instant t est solution de l'équation différentielle A.27, qui s'intègre partiellement en séparant les termes en r et en t , donnant l'équation implicite A.28,

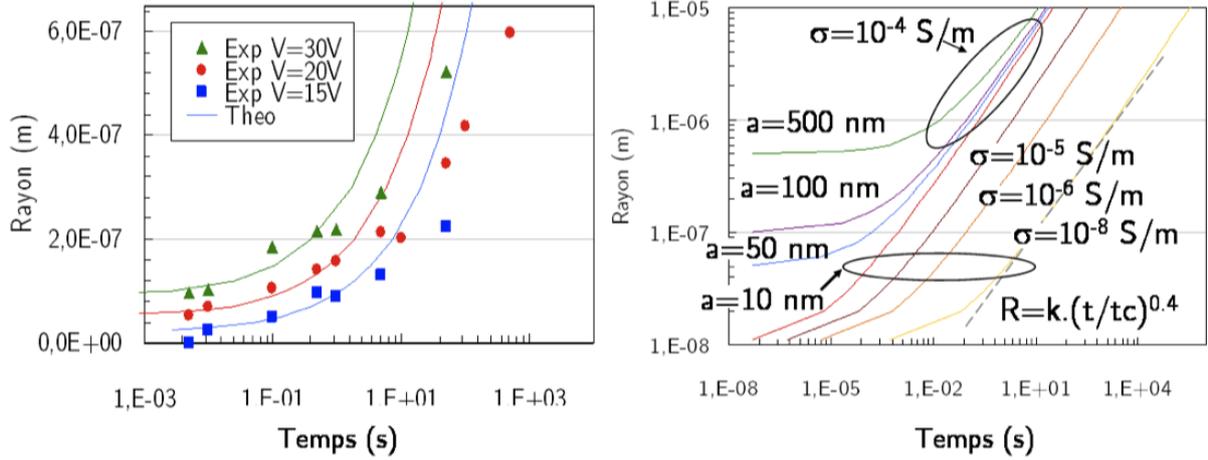


FIGURE A.9 – Evolution du rayon de domaine en fonction du temps, (a) pour $\sigma = 10^{-7}$ S/m comparé aux points expérimentaux et (b) pour différentes valeurs des paramètres σ et R_0 . Pour la première série de courbes, $R_0 = [10, 50, 100, 500]$ nm avec σ constant (10^{-4} S/m), et pour la seconde, $\sigma = [10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-8}]$ S/m avec R_0 constant (10 nm).

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(V_{tip} - V_c) \sigma d}{2P_s} \cdot \frac{1}{R \cdot \ln\left(\frac{R}{a}\right)} \quad (\text{A.27})$$

$$R^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{R}{a}\right) - \frac{1}{2} \right] + \frac{a^2}{2} = \frac{(V_{tip} - V_c) \sigma d}{P_s} \cdot t \quad (\text{A.28})$$

La Figure A.9 (a) trace l'évolution du rayon en fonction du temps donnée par l'équation A.28, comparée aux courbes expérimentales. Les courbes théoriques ont été tracées en prenant $\sigma = 10^{-7}$ S/m et en adaptant le rayon a pour correspondre au mieux avec les points expérimentaux. Si la croissance apparaît surestimée, elle adopte une allure similaire. La Figure A.9 (b) trace l'évolution de R pour différentes valeurs de σ et a .

σ constant Pour σ constant, on constate que les courbes tendent vers une même asymptote décrite par $R = k \cdot t^n$ (puisque l'on observe une droite alors qu'on trace $\ln(R)$ en fonction de $\ln(t)$), en partant de différentes hauteurs suivant la valeur de a .

a constant Pour a constant, les courbes tendent encore vers une asymptote du type $R = k \cdot t^n$ mais avec un décalage suivant l'axe des temps.

On peut alors remarquer que toutes ces asymptotes possèdent la même pente, i.e. le coefficient $n \simeq 0,4$. Nous aurions pu également faire varier les paramètres V_{tip} , V_c , P_s et d , mais ils sont tous en facteur de σ , si bien que leur influence est identique. La valeur $n \simeq 0,4$ apparaît donc intrinsèque au modèle.

Les simulations développées au Chapitre 5 montrent également un comportement de type $R = k \cdot t^n$, mais où n est fonction des paramètres du modèle. On peut alors supposer que le modèle analytique présenté dans cette annexe, correspond à un cas limite du modèle développé au Chapitre 5, où la croissance du domaine ne dépend que de la diffusion du potentiel dans la couche d'eau (indépendamment de l'impact de la polarisation sur le champ électrique).

A.5 Expression du signal SNDM

On détaille dans ce paragraphe l'expression de la variation de capacité sous pointe mesurée pour détecter les domaines en SNDM. Les calculs sont directement déduits de la référence [Cho *et al.*, 1996].

Le principe repose sur la décomposition en série du déplacement électrique, de sorte que l'expression usuelle $D_i = P_i + \sum_j \varepsilon_{ij} E_j$, avec D le déplacement électrique relié à E le champ électrique au travers de la constante diélectrique ε_{ij} et P la polarisation, devienne,

$$D_i = P_i + \sum_j \varepsilon_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \varepsilon_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{A.29})$$

avec $i,j,k,l=1,2$ ou 3 , représentant les axes x , y et z . Les termes $\varepsilon_{ijk}, \varepsilon_{ijkl} \dots$ constituent alors les constantes diélectriques d'ordre 2, 3, etc. En considérant un champ électrique et une polarisation uniquement selon l'axe z , l'expression A.29 devient,

$$D_3 = P_3 + \varepsilon_{33} E_3 + \frac{1}{2} \varepsilon_{333} E_3^2 + \frac{1}{6} \varepsilon_{3333} E_3^3 \quad (\text{A.30})$$

Dans l'instrumentation SNDM, la pointe est intégrée dans un circuit LC, oscillant à sa fréquence de résonance ω_0 et modulé par une porteuse à fréquence ω_0 . Sous la pointe, le champ électrique est donc $E_3 = E_p \cos(\omega t) + \tilde{E}_3$, avec $\tilde{E}_3 \ll E_p$ le champ oscillant à la fréquence $\omega_0 \gg \omega$. En injectant E_3 dans l'expression 2.14, on obtient alors,

$$D_3 = P_3 + \varepsilon_{33} \left(E_p \cos(\omega t) + \tilde{E}_3 \right) + \frac{1}{2} \varepsilon_{333} \left(E_p \cos(\omega t) + \tilde{E}_3 \right)^2 + \frac{1}{6} \varepsilon_{3333} \left(E_p \cos(\omega t) + \tilde{E}_3 \right)^3 + \dots \quad (\text{A.31})$$

soit, en tenant compte de $\tilde{E}_3 \ll E_p$,

$$D_3 = \varepsilon_{33} E_p \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \varepsilon_{333} (E_p \cos(\omega t))^2 + \frac{1}{6} \varepsilon_{3333} (E_p \cos(\omega t))^3 + (\varepsilon_{33} + \varepsilon_{333} E_p \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \varepsilon_{3333} E_p^2 \cos^2(\omega t)) \tilde{E}_3 + \dots \quad (\text{A.32})$$

En identifiant le terme en facteur de \tilde{E}_3 comme la constante diélectrique du matériau vu par la pointe, on écrit la capacité C_s comme,

$$\begin{aligned} C_s(t) &\simeq \varepsilon_{33}^* \frac{S}{d} \\ &\simeq \left(\varepsilon_{33} + \varepsilon_{333} E_p \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \varepsilon_{3333} E_p^2 \cos^2(\omega t) \right) \frac{S}{d} \\ &\simeq \left(\varepsilon_{33} + \frac{1}{4} \varepsilon_{3333} E_p^2 + \varepsilon_{333} E_p \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \varepsilon_{3333} E_p^2 \cos(2\omega t) \right) \frac{S}{d} \\ &\simeq C_{s0} + \Delta C_s(t) \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

avec $C_{s0} = \left(\varepsilon_{33} + \frac{1}{4} \varepsilon_{3333} E_p^2 \right) \frac{S}{d} \simeq \varepsilon_{33} \frac{S}{d}$, S la surface de contact de la pointe et d l'épaisseur du matériau. Ainsi, on en déduit que le champ électrique $E_p \cos(\omega t)$ induit une variation de la capacité sous pointe de la forme,

$$\frac{\Delta C_s}{C_s} = \frac{\varepsilon_{333}}{\varepsilon_{33}} E_p \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{3333}}{\varepsilon_{33}} E_p^2 \cos(2\omega t) \quad (\text{A.34})$$

Cette variation de capacité est ensuite mesurée par la variation de fréquence de résonance induite par la variation de capacité.

Annexe B

Publications et Communications orales

B.1 Liste des publications

A. BRUGÈRE, S. GIDON, A. TCHELNOKOV, J-S. MOULET, C. DEGUET, L. CLAVELIER, B. GHYSELEN and B. GAUTIER, Piezoresponse Force Microscopy study of a single-crystal LiTaO_3 thin film obtained by Smart CutTM technology, *Applications of Ferroelectrics, 2010. ISAF-10. 2010 19th IEEE International Symposium on* **2010**

A. BRUGÈRE, S. GIDON, and B. GAUTIER, Impact of the humidity on the domain growth kinetics in single-crystal LiTaO_3 , *Journal of Applied Physics* **2010** A paraitre

A. BRUGÈRE, S. GIDON, and B. GAUTIER, Anti-parallel switching of ferroelectric domains created by the tip of an atomic force microscope in a congruent LiTaO_3 single-crystal thin film, *Journal of Applied Physics* **2011** A paraitre

B.2 Communications orales dans des congrès internationaux

A. BRUGÈRE, S. GIDON, A. TCHELNOKOV et B. GAUTIER, *FEM Simulation of Nanodomain Formation in LiTaO_3* , “10th International Symposium on Ferroic Domains (ISFD-10)”, Prague (République Tchèque), 21-24 Septembre 2010.

A. BRUGÈRE, S. GIDON, A. TCHELNOKOV, J-S. MOULET, C. DEGUET, L. CLAVELIER, B. GHYSELEN and B. GAUTIER, *Piezoresponse Force Microscopy study of a single-crystal LiTaO_3 thin film obtained by Smart CutTM technology*, “19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF-10)”, Edimbourg (Irlande), 9-12 Aout 2010.

B.3 Communications orales dans des congrès nationaux

A. BRUGÈRE, S. GIDON, A. TCHELNOKOV, J.S. MOULET, C. DEGUET, L. CLAVELIER, B. GHYSELEN et B. GAUTIER. *Piezo Force Microscopy : Etude de films mono-cristalin de*

LiTaO₃. “Forum 2009 des microscopies à sonde locale”, Hardelot (Fr), 16 au 20 mars 2009 (oral)

B. GAUTIER, A. BRUGÈRE, O. LIGOR, S. GIDON, D. ALBERTINI et A. DESCAMPS-MANDINE. *Mesure et cartographie à l'échelle nanométrique des propriétés ferroélectriques et diélectriques des couches minces par les techniques dérivées de la microscopie à force atomique*. “Journées annuelles de la société française de métallurgie et de matériaux,” Juin 2009.

B.4 Posters dans des congrès internationaux

A. BRUGÈRE, S. GIDON, et B. GAUTIER, *Nanodomain Formation in Monocrystalline LiTaO₃*, “Workshop on Oxide Electronics 17”, Awaji Island (Japan), 19-22 Septembre 2010

Annexe C

Coordonnées des membres du Jury

DESFEUX Rachel, Professeur

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, Faculté Jean Perrin
Rue Jean Souvraz – SP18 62307 Lens Cedex

rachel.desfeux@univ-artois.fr

Rapporteur

LECOEUR Philippe, Professeur

Institut d'Electronique Fondamentale (IEF), Bureau 018 - Bâtiment 220
15, rue Georges Clemenceau 91405 Orsay Cedex

philippe.lecoeur@u-psud.fr

Rapporteur

RAMONDA Michel, Ingénieur de recherche

Univerrsité de Montpellier 2, batiment 13
Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5

michel.ramonda@univ-montp2.fr

Examineur

BALLANDRAS Sylvain, Directeur de recherche
FEMTO-ST

32, avenue de l'Observatoire 25044 Besançon cedex

sylvain.ballandras@femto-st.fr

Examineur

GIDON Serge, Ingénieur CEA

CEA/ LETI / MINATEC

17 rue des martyrs 38054 GRENOBLE cédex

serge.gidon@cea.fr

Co-encadrant

GAUTIER Brice, Professeur

Institut des Nanotechnologies de Lyon

7, avenue Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex

brice.gautier@insa-lyon.fr

Directeur de thèse

