



HAL
open science

Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de

Pb(Zr,Ti)O₃

Nossikpendou Sama

► **To cite this version:**

Nossikpendou Sama. Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2010. Français. NNT : . tel-00588426

HAL Id: tel-00588426

<https://theses.hal.science/tel-00588426>

Submitted on 23 Apr 2011

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.

THESE

présentée et soutenue publiquement le 13 décembre 2010

par

Nossikpendou SAMA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE VALENCIENNES ET
DU HAINAUT-CAMBRESIS

Discipline : Electronique

(Spécialité Micro-ondes et Microtechnologies)

Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de **Pb(Zr,Ti)O₃.**

Devant la commission d'examen composée de :

M. Daniel CHATEIGNER	Professeur CRISMAT-ENSICAEN, Caen	Président du jury
M. Paul MURALT	Professeur EPFL, Lausanne (Suisse)	Rapporteur
M. Brice GAUTIER	Professeur INSA, Lyon	Rapporteur
M. Liviu NICU	Chargé de Recherche (HDR) LAAS/CNRS, Toulouse	Examineur
M. Denis REMIENS	Professeur IEMN, Valenciennes	Directeur de thèse
Mlle Caroline SOYER	Maitre de Conférences IEMN, Valenciennes	Co-directeur
M. Rachid BOUREGBA	Maitre de Conférences (HDR) CRISMAT-ENSICAEN, Caen	Invité

*A mes parents,
A Caroline B., à toute ma famille,
A la mémoire de ma sœur Rakia,
A la mémoire de M. Mohamed Bouhaïk,
A la mémoire de M. René Charitas.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Villeneuve d'Ascq dirigé successivement par le Professeur Alain CAPPY et Monsieur Lionel BUCHAILLOT (Directeur de recherche CNRS). Plus précisément, j'ai intégré le département Opto-Acousto-Electronique dirigé successivement par les Professeurs Bertrand NONGAILLARD et Jamal ASSAAD. Je les remercie de m'avoir accueilli et de m'avoir permis de réaliser mes travaux de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur Denis REMIENS (responsable de l'équipe Matériaux et Intégration pour la Microélectronique et les Microsystèmes) et Mademoiselle Caroline SOYER, respectivement mon directeur et mon co-directeur de thèse. L'aboutissement de ce travail est le résultat de leur suivi, leurs conseils avérés, leur soutien infaillible durant toutes ces années tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je remercie vivement Monsieur Rachid BOUREGBA pour tout le temps qu'il m'a accordé et l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ces années en me faisant profiter pleinement de ses connaissances sur le sujet de ma thèse. Sa collaboration a largement contribué à la concrétisation de ce travail et ça a été un réel plaisir de travailler avec lui.

Je remercie Messieurs Paul MURALT et Brice GAUTIER d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que Messieurs Liviu NICU et Daniel CHATEIGNER d'avoir bien voulu en être les examinateurs. Par ailleurs Monsieur Daniel CHATEIGNER a non seulement accepté de présider le jury de cette thèse mais a aussi contribué à l'apport d'éléments importants dans ce manuscrit à travers les analyses par figures de pôles d'échantillons. Je lui en suis également reconnaissant à cet effet.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué, à travers leur collaboration en termes de caractérisations quelles qu'elles soient, à l'aboutissement de cette étude. Je pense à Monsieur David TROADEC pour les préparations FIB, Monsieur Pierre Patrick BASSOUL (Maître de Conférences, ESPCI de Paris) pour les analyses TEM, Monsieur Christophe BOYAVAL pour les images MEB, Monsieur Dominique DERESMES pour les images AFM. Merci au Professeur Genshui WANG (Shanghai

Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences) pour la fourniture de cibles céramiques.

Je n'oublie pas l'ensemble de mes collègues de laboratoire, qu'ils appartiennent ou non à l'équipe MIMM et tous ceux que j'ai côtoyés durant ces années de thèse. Ils ont largement contribué à instaurer une ambiance active et détendue : Jean COSTECALDE, Mikael DETALLE, Vincent EDON, Areski GHALEM, Romain HERDIER, David JENKINS (Lecturer, University of Plymouth), Kui LI, Rui Hong LIANG, Jean MIDY, Igor PASZKIEWICZ, Freddy PONCHEL, Sébastien QUIGNON, Tomas RADOBERSKY, Li Hui YANG, Xiu Yun LEI.

J'ai une pensée également pour mes anciens collègues de Calais, notamment Liang CHENGHUA, Didier FASQUELLE, Gregory HOUZET, Manuel MASCOT, Gabriel VELU.

C'est l'occasion d'exprimer ma profonde reconnaissance envers Monsieur Cina MOTAMED (Maître de Conférences, ULCO de Calais) qui a joué un grand rôle dans ma poursuite d'études en France.

Un grand merci à la famille ASSOGBAVI, ma deuxième famille : Piccolo, Patricia et leurs enfants Yélèna, Ezechiel, Wisdom, Peter (mon filleul) et William. Leur soutien m'a été d'un grand réconfort et m'a permis d'avancer.

Je voudrais également adresser mes remerciements à mes parents, et à toute ma famille, qui ont constitué ma principale motivation pour affronter la vie et ses embûches. Merci à Caroline, ma copine pour m'avoir épaulé durant ces années.

A tous mes amis qu'ils fussent là depuis le début ou que j'aie connus sur mon parcours, je dis merci pour tous les bons moments passés ensemble.

Je termine mes remerciements avec une pensée particulière pour ma filleule Maëlya Hounlidji.

Sommaire

<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur les effets d'interfaces

<i>I.1 Interfaces Electrode/ Couche mince ferroélectrique : présentation de la structure MIM.....</i>	<i>5</i>
--	-----------------

<i>I.2 Influence de l'électrode inférieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques</i>	<i>6</i>
--	-----------------

<i>I.2.1 Influence de l'électrode inférieure sur la structure et la microstructure des couches minces ferroélectriques.....</i>	<i>6</i>
--	-----------------

<i>I.2.1.1 Orientation cristallographique/taille des grains et propriétés électriques : influence de l'électrode inférieure.....</i>	<i>7</i>
--	----------

<i>I.2.1.2 Densité et rugosité de la couche ferroélectrique.....</i>	<i>12</i>
--	-----------

<i>I.2.1.3 Diffusion film/électrode</i>	<i>13</i>
---	-----------

<i>I.2.1.4 Contraintes à travers l'électrode inférieure et la couche ferroélectrique</i>	<i>14</i>
--	-----------

<i>I.3 Influence de l'électrode supérieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques</i>	<i>17</i>
--	------------------

<i>I.3.1 Influence de la nature de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques</i>	<i>18</i>
---	------------------

<i>I.3.2 Influence de l'épaisseur de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques</i>	<i>20</i>
---	------------------

<i>I.3.3 Influence des conditions de croissance de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques</i>	<i>21</i>
---	------------------

<i>I.4 Etat de l'art des modèles liant l'effet de l'interface électrode/ferroélectrique à la dégradation des propriétés électriques des couches minces ferroélectriques.....</i>	<i>22</i>
---	------------------

<i>I.4.1 Modèles des couches passives</i>	<i>22</i>
--	------------------

<i>I.4.1.1 Permittivité</i>	<i>23</i>
-----------------------------------	-----------

<i>I.4.1.2 Propriétés ferroélectriques.....</i>	<i>24</i>
---	-----------

<i>I.4.1.3 Imprint.....</i>	<i>25</i>
-----------------------------	-----------

<i>I.4.2 Modèles de potentiel de contact ferroélectrique/électrode.....</i>	<i>26</i>
--	------------------

I.4.2.1 Permittivité	27
I.4.2.2 Propriétés ferroélectriques	28
I.4.3 Modèle de polarisation de l'interface ferroélectrique/électrode	29
I.4.3.1 Propriétés ferroélectriques	29
I.4.3.2 Effet de polarisation de l'interface et permittivité diélectrique	30
I.5 Etat de l'art de la fatigue et des modèles existants sur le sujet	31
I.5.1 Fatigue : mécanismes expérimentaux.....	33
I.5.1.1 Influence des paramètres et conditions expérimentaux	33
I.5.1.2 Influence des électrodes sur la fatigue et alternatives proposées dans la littérature pour limiter le phénomène.....	34
I.5.1.3 Changements des propriétés des matériaux induits par la fatigue	36
I.5.2 Modèles pour la fatigue de la polarisation.....	38
I.5.2.1 Modèles d'ancrage des murs de domaine	38
I.5.2.2 Modèle de couche morte/de blocage	40
I.5.2.3 Modèle d'inhibition de la nucléation	41
I.5.2.4 Modèle de croissance dendritique.....	41
I.5.2.5 Modèle d'imprint local	42
I.5.2.6 Modèle de décomposition locale de phase : basculement induit par injection de charges	43
I.6 Conclusion.....	45

Chapitre II : Croissance et caractérisations de films de PZT en fonction des électrodes

II.1 Croissance des films	63
II.1.1 Elaboration des électrodes inférieures.....	63
II.1.1.1 Elaboration des électrodes inférieures de Pt.....	63
II.1.1.2 Elaboration des électrodes inférieures de LNO.....	67
II.1.1.2.1 Etude de l'influence de la stœchiométrie des électrodes de LNO sur leur résistivité	67
a) Dépôt in situ du LNO	69
b) Dépôt ex situ du LNO.....	71

c) Synthèse de l'étude de l'influence de la stoechiométrie des films de LNO sur leur résistivité	75
II.1.1.2.2 Influence de l'épaisseur des électrodes de LNO sur leur résistivité.....	79
II.1.1.2.3 Propriétés microstructurales des électrodes inférieures de LNO	81
II.1.2 Elaboration des films de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$	83
II.1.2.1 Analyses structurales et microstructurales des films de PZT.....	84
II.1.2.1.1 Analyses des films de PZT par diffraction des rayons X	84
II.1.2.1.2 Analyses par MEB des films de PZT	85
II.1.2.1.3 Analyses par AFM des films de PZT	88
II.1.3 Elaboration des électrodes supérieures.....	89
II.2 Analyse des interfaces électrode/ferroélectrique par STEM/EDX	91
II.3 Caractérisations électriques des films de PZT.....	96
II.3.1 Mesures des courants de fuites.....	97
II.3.2 Propriétés diélectriques	98
II.3.3 Propriétés ferroélectriques.....	101
II.3.4 Propriétés piézoélectriques.....	104
II.4 Synthèse et conclusion	106

Chapitre III : Analyse de l'effet d'interface électrode/ferroélectrique sur les propriétés des films de PZT

III.1 Présentation de la modélisation du condensateur ferroélectrique utilisée.....	113
III.1.1 Aspect diélectrique	114
III.1.2 Aspect ferroélectrique	115
III.2 Application du modèle aux films de PZT de différentes structures d'interface	118
III.2.1 Croissance et caractérisations microstructurales des films	119
III.2.2 Propriétés diélectriques.....	120
III.2.2.1 Caractérisations diélectriques	120
III.2.2.2 Application du modèle.....	122

III.2.3 Propriétés ferroélectriques	125
III.2.3.1 Caractérisations ferroélectriques.....	125
III.2.3.2 Application du modèle.....	129
III.3 Discussions	133
III.3.1 Evolution de la polarisation rémanente par rapport à l'épaisseur	133
III.3.2 Evolution du champ coercitif par rapport à l'épaisseur	136
III.4 Confirmation de l'analyse par simulation des cycles ferroélectriques	138
III.5 Caractérisations piézoélectriques	140
III.6 Conclusion	143

Chapitre IV : Analyse de l'effet d'interface électrode/ferroélectrique sur la fatigue des films de PZT

IV.1 Présentation du plan d'étude	149
IV.2 Paramètres de mesures de fatigue	149
IV.3 Résultats des mesures de fatigue	150
IV.4 Application du modèle aux expériences de fatigue	163
IV.4.1 Propriétés diélectriques après fatigue : caractéristiques 1/C(d) après fatigue	163
IV.4.2 Application du modèle de la couche d'interface chargée non ferroélectrique	166
IV.4.2.1 Cycles ferroélectriques à P_{\max} constant après fatigue	166
IV.4.2.2 Caractéristiques $E_c(1/d)$ après fatigue.....	169
IV.4.3 Propriétés piézoélectriques après fatigue	182
IV.5 Modélisation du mécanisme de fatigue	184
IV.6 Conclusion :	188

Chapitre V : Effet du substrat sur les propriétés électriques et la fatigue des films de PZT

V.1 Croissance des films de PZT sur des substrats de SiO₂/Si et SrTiO₃.....	195
V.1.1 Croissance des électrodes de LNO sur les substrats de SiO₂/Si et SrTiO₃	195
V.1.2 Croissance du PZT sur les électrodes de LNO/SiO₂/Si et LNO/STO	198
V.1.2.1 Analyses structurales et microstructurales.....	198
V.1.2.1.1 Analyses au diffractomètre	198
V.1.2.1.2 Figures de pôles – analyse combinée	199
a) PZT/LNO/STO.....	200
b) PZT/LNO/SiO ₂ /Si	202
V.1.2.1.3 Analyses par MEB et AFM des films de PZT.....	203
V.1.2.2 Dépôt d'électrodes supérieures et caractérisations électriques	205
V.1.2.2.1 Caractérisations diélectriques.....	205
V.1.2.2.2 Caractérisations ferroélectriques.....	208
V.1.2.2.1 Caractérisations piézoélectriques	209
V.2 Croissance des films de PZT/LNO/SiO₂/Si et PZT/LNO/STO avec diminution de l'épaisseur des couches de LNO et de PZT.....	211
V.2.1 Analyses structurales et microstructurales	212
V.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	212
V.2.1.2 Analyse par AFM et MEB des films	213
V.2.2 Caractérisations électriques de films de PZT(170 nm)/LNO(100 nm) sur substrats de STO et silicium	215
V.2.2.1 Propriétés diélectriques.....	215
V.2.2.2 Propriétés ferroélectriques	216
V.2.2.3 Propriétés piézoélectriques	217
V.2.2.4 Etude de l'effet du substrat sur la résistance à la fatigue ferroélectrique.....	218
V.3 Synthèse des résultats et conclusion.....	222
Conclusion générale	229

Annexe A : Les titano-zirconate de plomb Pb (Zr, Ti) O₃

<i>I. Introduction.....</i>	<i>235</i>
<i>II. Description de la structure pérovskite.....</i>	<i>235</i>
<i>III. Diagramme de phase du système binaire PbTiO₃-PbZrO₃.....</i>	<i>235</i>
<i>IV. Applications du PZT.....</i>	<i>238</i>

Annexe B : La ferroélectricité

<i>I. Définition</i>	<i>243</i>
<i>II. Température de Curie et transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.....</i>	<i>244</i>
<i>II.1 Le point de Curie.....</i>	<i>244</i>
<i>II.2 Type et ordre de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.....</i>	<i>244</i>
<i>III. Domaines et polarisation</i>	<i>245</i>

Annexe C : Piézoélectricité et technique de mesure du coefficient $d_{33\text{eff}}$ par interférométrie laser

<i>I. L'effet piézoélectrique.....</i>	<i>249</i>
<i>II. Caractérisation des propriétés piézoélectriques.....</i>	<i>251</i>
<i>III. Mesure du coefficient $d_{33\text{eff}}$ par interférométrie laser.....</i>	<i>252</i>

Introduction générale

Ce n'est que six décennies après la première mise en évidence de l'effet piézoélectrique (par les frères Jacques et Pierre Curie en 1880), que seront découverts les sels piézoélectriques (tel que le BaTiO_3) qui permettront l'amélioration du couplage électromécanique (et seront utilisés notamment pour les sonars). Puis, dans les années 1950-1960, un intérêt est porté sur les céramiques d'oxydes quaternaires de plomb, en particulier le titano-zirconate de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT). Le PZT présente des propriétés diélectriques, ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques remarquables et son utilisation sous forme massive a permis des avancées spectaculaires dans plusieurs domaines techniques : techniques ultrasonores (sonars, échographie...), asservissement des pointes des microscopes à effet tunnel, amélioration de la précision dans les microdéplacements (notamment en microscopie à force atomique), moteurs linéaires ou rotatifs, etc.

Pour les caractérisations électriques des céramiques ferroélectriques, l'argent (Ag) ou l'alliage Ag/Pd (Pd : palladium) est généralement utilisé comme électrode. Très peu d'études se sont intéressées aux effets d'interface électrode/céramique en termes de propriétés électriques, certainement parce que l'élaboration de la céramique est indépendante de l'électrode, mais aussi à cause du rapport élevé (au moins de l'ordre 1000) entre l'épaisseur de l'électrode (quelques micromètres) et celle de la céramique (quelques millimètres voire centimètres) qui fait qu'une éventuelle zone d'interface (électrode/céramique ferroélectrique) est certainement négligeable par rapport à la céramique en termes d'épaisseur. C'est plutôt l'étude de l'adhérence du revêtement électrode/céramique qui a le plus préoccupé les chercheurs pendant longtemps.

Au fil des années, on a noté une évolution de la demande dans divers domaines : industries automobile, aéronautique, biomédicale, domaine des télécommunications ou de l'électronique grand public (téléphones portables, baladeurs MP3, PDA, GPS...) ... Il s'agit de la nécessité de miniaturisation et d'allègement des produits tout en garantissant une fiabilité accrue. Ceci va amener les chercheurs à faire face à un enjeu révolutionnaire, celui d'intégrer les systèmes et les composants électroniques dans un

volume réduit. Ce passage à la microélectronique (et à la nanoélectronique de nos jours) a été rendu possible grâce à l'utilisation de technologies propres à la microélectronique pour l'élaboration des matériaux sous forme de couches minces, d'épaisseur comprise entre quelques microns (plutôt appelées couches épaisses) et quelques nanomètres. Ainsi depuis le début des années 1980, les matériaux ferroélectriques sont élaborés en couches de plus en plus minces.

A la différence de la céramique, l'interface entre la couche mince et l'électrode est substantielle et cette zone d'interface devient une zone critique. Quel(s) phénomène(s) physique(s) caractérise(nt) cette zone ? Par ailleurs, on sait qu'un inconvénient de la miniaturisation est que les performances du matériau en couche mince sont souvent en deçà de celles du massif. Quelle est la contribution de cette zone d'interface dans la dégradation des propriétés lorsque le matériau est déposé en couche mince ? Dans tous les cas, à la différence de la céramique, le film mince est « tenu » par un substrat pourvu ou pas d'une électrode conductrice ; le film ferroélectrique peut donc se trouver dans la configuration appelée classiquement MIM (i.e. Métal/Isolant/Métal). Dans une telle configuration, les questions relatives aux effets d'interfaces peuvent être découplées suivant la position de l'interface : Quel est l'effet de l'interface entre l'électrode inférieure et la couche ferroélectrique ? Qu'en est-il de l'influence de l'électrode supérieure déposée après la croissance de la couche ferroélectrique ? Quel est l'effet du substrat sur le condensateur dans sa globalité ? De toute évidence la littérature montre clairement que les propriétés du matériau déposé sous forme de film mince sont bien inférieures à celles du matériau massif. Bien évidemment la structure, la micro structure du matériau est différente lorsqu'il est déposé sur un substrat mais outre cet effet il semble clair que les interfaces jouent un rôle considérable. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur ces sujets qui sont donc loin d'être nouveaux, mais à ce jour aucune hypothèse ne fait vraiment l'unanimité, sans oublier que certains mécanismes n'ont pu être clairement démontrés. Autant d'interrogations et d'incertitudes qui méritent davantage de travaux d'investigation et au sujet desquelles nous tentons d'apporter notre contribution à travers cette thèse qui est organisée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une situation de notre travail dans le contexte actuel de la recherche ; il présente en effet un état de l'art bibliographique sur les effets d'électrodes et interfaces électrode/film ferroélectrique sur les propriétés structurales, microstructurales et électriques des condensateurs ferroélectriques. Etant donné que nous nous intéressons aux structures MIM (Métal/Isolant/Métal), nous essayerons de mettre en évidence l'influence de chaque électrode et interface en fonction de sa position (inférieure ou supérieure). Dans ce même chapitre, nous évoquons également la résistance à la fatigue ferroélectrique et tentons de donner une idée (fidèle à la littérature) de la contribution de l'électrode et de l'interface électrode/ferroélectrique à ce phénomène.

Le chapitre II décrit les différentes étapes d'élaboration de structures électrode/PZT/électrode/SiO₂/Si. Deux matériaux sont utilisés comme électrodes (aussi bien en position inférieure que supérieure pour chacun des deux matériaux) : le platine (Pt) et l'oxyde conducteur LaNiO₃, le nickelate de lanthane (pour ce dernier matériau, une petite parenthèse sera consacrée à l'optimisation de la résistivité). Dans ce chapitre, nous faisons donc également un travail d'observation préalable, à travers la croissance par pulvérisation cathodique et les caractérisations (structurales, microstructurales et électriques) de films de PZT (d'une épaisseur donnée) avec des configurations d'électrode différentes. Un intérêt sera aussi porté sur les caractérisations microstructurales des différentes interfaces électrode/PZT.

Le chapitre III porte sur l'analyse de l'effet d'interface électrode/PZT sur les propriétés électriques des couches minces de PZT. Les interfaces étudiées seront des interfaces LNO/PZT (inférieure et supérieure) et Pt/PZT (inférieure et supérieure). Cette étude est basée sur un modèle de la littérature qui met en évidence la dépendance des propriétés diélectriques et ferroélectriques de l'épaisseur de la couche ferroélectrique. Une discussion de nos résultats par rapport aux hypothèses de la littérature sera également faite.

Le chapitre IV traite de l'influence des différentes interfaces, étudiées précédemment, en termes de résistance à la fatigue des films de PZT. A partir des

résultats de fatigue obtenus et en considérant le modèle exploité au chapitre précédent, nous proposerons un modèle de fatigue ferroélectrique.

Après l'étude des scénarios mis en jeu aux interfaces électrode/PZT, nous nous intéressons ensuite à l'effet du substrat sur les performances des films de PZT. Le chapitre V sera consacré à cette étude, à travers laquelle nous tenterons de mettre en exergue l'influence des substrats de SiO₂/Si et de SrTiO₃ sur les propriétés (structurales, microstructurales et électriques) et la résistance à la fatigue de structures LNO/PZT/LNO.

Chapitre I

Généralités sur les effets d'interfaces

Ce premier chapitre présente d'abord l'état de l'art en matière d'effets d'électrodes et d'interfaces sur les propriétés structurales et électriques des ferroélectriques en couche mince. Il sera notamment question de faire le point sur les travaux de recherche qui ont déjà été menés dans le but de cerner les phénomènes aux interfaces inférieure et supérieure dans les structures dites MIM (Métal/Isolant/Métal). Il faut préciser que de nombreux auteurs reportent que la fatigue et les autres problèmes de dégradation dans les oxydes ferroélectriques sont liés à la nature de l'interface électrode/ferroélectrique ; il faut également remarquer que le plus souvent les chercheurs s'intéressent surtout à l'électrode et l'interface inférieures. Ainsi nous parlerons de l'influence des électrodes inférieure et supérieure sur la microstructure et les performances électriques des couches minces ferroélectriques. Nous aborderons également l'influence de l'électrode et de l'interface électrode/ferroélectrique sur la dépendance des propriétés électriques de l'épaisseur et sur la résistance à la fatigue, telle qu'elle est décrite dans la littérature.

I.1 Interfaces Electrode/ Couche mince ferroélectrique : présentation de la structure MIM	5
I.2 Influence de l'électrode inférieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques	6
I.2.1 Influence de l'électrode inférieure sur la structure et la microstructure des couches minces ferroélectriques	6
I.2.1.1 Orientation cristallographique/taille des grains et propriétés électriques : influence de l'électrode inférieure	7
I.2.1.2 Densité et rugosité de la couche ferroélectrique	12
I.2.1.3 Diffusion film/électrode	13
I.2.1.4 Contraintes à travers l'électrode inférieure et la couche ferroélectrique	14
I.3 Influence de l'électrode supérieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques	17
I.3.1 Influence de la nature de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques	18
I.3.2 Influence de l'épaisseur de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques	20
I.3.3 Influence des conditions de croissance de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques	21
I.4 Etat de l'art des modèles liant l'effet de l'interface électrode/ferroélectrique à la dégradation des propriétés électriques des couches minces ferroélectriques	22
I.4.1 Modèles des couches passives	22
I.4.1.1 Permittivité	23
I.4.1.2 Propriétés ferroélectriques	24
I.4.1.3 Imprint	25
I.4.2 Modèles de potentiel de contact ferroélectrique/électrode	26
I.4.2.1 Permittivité	27
I.4.2.2 Propriétés ferroélectriques	28
I.4.3 Modèle de polarisation de l'interface ferroélectrique/électrode	29
I.4.3.1 Propriétés ferroélectriques	29
I.4.3.2 Effet de polarisation de l'interface et permittivité diélectrique	30
I.5 Etat de l'art de la fatigue et des modèles existants sur le sujet	31
I.5.1 Fatigue : mécanismes expérimentaux	33
I.5.1.1 Influence des paramètres et conditions expérimentaux	33
I.5.1.2 Influence des électrodes sur la fatigue et alternatives proposées dans la littérature pour limiter le phénomène	34
I.5.1.3 Changements des propriétés des matériaux induits par la fatigue	36
I.5.2 Modèles pour la fatigue de la polarisation	38
I.5.2.1 Modèles d'ancrage des murs de domaine	38
I.5.2.2 Modèle de couche morte/de blocage	40
I.5.2.3 Modèle d'inhibition de la nucléation	41
I.5.2.4 Modèle de croissance dendritique	41
I.5.2.5 Modèle d'imprint local	42
I.5.2.6 Modèle de décomposition locale de phase : basculement induit par injection de charges ...	43
I.6 Conclusion	45

I.1 Interfaces Electrode/ Couche mince ferroélectrique : présentation de la structure MIM

La fabrication des capacités ferroélectriques en couches minces se fait sur un substrat. Depuis plusieurs années, le silicium est le matériau le plus utilisé comme substrat, non seulement parce que relativement peu coûteux, mais aussi à cause de sa large utilisation dans l'industrie de la microélectronique (circuit intégré) et des microsystèmes. Mais il est également possible d'utiliser des substrats à base d'autres semi-conducteurs, ainsi que des substrats optiques (verre) ou métalliques... Ainsi, selon le type de caractérisation à faire sur la couche ferroélectrique, ou selon le type d'application auquel elle est destinée, le film ferroélectrique est déposé sur un substrat conducteur, semi conducteur ou isolant. Précisons qu'au sein de l'équipe MIMM (Matériaux et Intégration pour la Microélectronique et les Microsystèmes), nous nous intéressons à l'intégration du titan-zirconate de plomb ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ avec $x=0,54$), qui est de loin le matériau piézoélectrique le plus intéressant (du moins à ce jour), pour des applications micro-électromécaniques. Dans le cas par exemple du substrat SiO_2/Si (SiO_2 est une couche de passivation assurant l'isolation électrique entre le silicium et le condensateur), faire croître la couche ferroélectrique sur un conducteur implique la croissance avant tout sur le substrat isolant, d'une électrode conductrice inférieure. Ensuite, avec les électrodes supérieures qui seront nécessaires pour appliquer un champ électrique à la capacité ferroélectrique, la structure du condensateur sera finalement une structure planaire classique en microélectronique, de type Electrode-Ferroélectrique-Electrode (EFE) comme présentée sur la figure I.1.

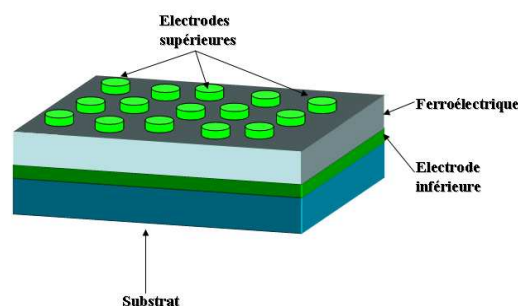


Figure I.1 : Schéma d'un exemple de structure (EFE).

Classiquement, cette structure a pour nom MIM (Métal-Isolant-Métal) mais nous lui préférons celui d'EFE (Electrode-Ferroélectrique-Electrode) dans le cas général, pour pouvoir distinguer par la suite les électrodes en fonction de leur nature (oxyde conducteur ou métal par exemple). La structure EFE est utilisée dans le cadre de nos travaux et de ce fait, il s'avère nécessaire que nous scindions dans un premier temps notre étude bibliographique en deux principaux volets, à savoir l'influence de l'électrode inférieure d'une part et celle de l'électrode supérieure d'autre part, sur les propriétés structurales, microstructurales, sur la nature des interfaces en présence (diffusion de plomb) et sur les propriétés électriques des condensateurs ferroélectriques. Ensuite nous présenterons les différents modèles expliquant l'effet de l'épaisseur de la couche (dégradation des propriétés électriques) et la fatigue pour en tirer éventuellement la part d'influence de l'interface ferroélectrique-électrode.

I.2 Influence de l'électrode inférieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques

Nombreux sont les chercheurs qui se sont intéressés à l'influence du substrat et de l'électrode inférieure sur les couches minces ferroélectriques. En effet, en superposant (par des techniques parfois différentes) les unes sur les autres des couches de matériaux de natures différentes avec des propriétés différentes (cristallographie, propriétés thermiques, etc.) il paraît évident que cela ne soit pas au final sans conséquence sur la structure de la couche (supérieure) ferroélectrique. On trouve ainsi dans la littérature plusieurs résultats qui montrent clairement l'effet du substrat et/ou de l'électrode inférieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques aussi bien d'un point de vue structural, microstructural qu'électrique.

I.2.1 Influence de l'électrode inférieure sur la structure et la microstructure des couches minces ferroélectriques

Un tour d'horizon de la littérature laisse entrevoir que la structure et la microstructure d'un film ferroélectrique sont déterminées par l'effet conjugué de ses

conditions de croissance et cristallisation mais aussi par la nature de l'électrode inférieure.

I.2.1.1 Orientation cristallographique/taille des grains et propriétés électriques : influence de l'électrode inférieure

En théorie, la couche ferroélectrique est conditionnée en termes d'orientation cristallographique, par celle sur laquelle elle est déposée. D'ailleurs de nombreux auteurs visant des orientations cristallographiques bien précises (films fortement orientés) pour leurs films ferroélectriques ont parfois recours à des couches tampon (entre l'électrode et la couche ferroélectrique) qui permettent la croissance suivant l'orientation cristallographique désirée. Nous pouvons prendre pour exemples les travaux de [F. Tyholdt *et al.*](#)¹ qui utilise une couche tampon de PbTiO_3 pour déposer des films de PbZrTiO_3 (PZT) texturés suivant le plan (100) ou de [C. Millon *et al.*](#)² qui dépose des couches minces de PZT d'orientation cristallographique (111) en introduisant une couche tampon de Ti.

De fait, il semble évident que la couche inférieure, en l'occurrence l'électrode inférieure (ou éventuellement la couche tampon) a une influence sur la cristallisation de la couche mince ferroélectrique. Cependant une courte étude bibliographique sur ce point précis nous laisse entrevoir la complexité des phénomènes sous-jacents. Le tableau [I.1](#) rassemble quelques données de la littérature sur l'orientation cristallographique et la taille des grains de films de PZT. Par souci de clarté, nous avons limité le nombre de références à celles concernant les auteurs ayant élaboré chacun, les couches ferroélectriques dans les mêmes conditions de croissance et cristallisation sur des électrodes inférieures ayant des propriétés différentes et sans aucune couche tampon (l'objectif est de comparer ce qui est comparable). Nous nous sommes également limités aux résultats reportés pour des substrats de silicium.

<i>Electrode inférieure</i>	<i>Composition du PZT</i>	<i>Orientation du PZT</i>	<i>Taille des grains du PZT</i>	<i>Technique de croissance</i>	<i>Référence</i>
Pt(111)	53/47	(100)	Beaucoup plus petits que pour PZT/Ir/IrO ₂	Sol-gel	[3]
Ir/IrO ₂ polycristallin		Polycristalline + phase pyrochlore	0,5-10 μm		
Pt (111)	30/70	(111)	0,1-0,2 μm	Sol-gel	[4]
Pt (100)		(100)	0,1-0,2 μm		
Pt (111)	40/60	Polycristalline	-	Sol-gel	[5]
Pt (100)		(100)	Plus petits que pour PZT polycristallin		
Pt (111)	52/48	(111)	0,1-0,2 μm	Pulvérisation cathodique	[6]
LNO (100)		(100)	0,1-0,2 μm		
Pt (111)	54/46	(111)	0,7 μm	Pulvérisation cathodique	[7]
Pt (111)		Polycristalline	2-8 μm		

Tableau I.1 : Etat de l'art concernant l'effet de l'électrode inférieure sur l'orientation cristallographique et la taille des grains des couches minces de PZT.

Les paramètres qui diffèrent d'une référence à l'autre sont la technique de croissance, les propriétés de l'électrode inférieure, la composition du PZT. A la lueur des résultats du tableau I.1, le moins que l'on puisse dire est que la comparaison que nous tentons de faire est complexe. L'électrode inférieure n'impose pas systématiquement l'orientation cristallographique du PZT en ce sens que même si les électrodes inférieures ont une orientation cristallographique identique, elles ne partagent pas forcément les mêmes autres propriétés microstructurales et ces dernières peuvent avoir une importance pour la croissance du PZT. La taille des grains n'est pas forcément différente pour différentes orientations cristallographiques. La technique de croissance peut également avoir une influence sur la croissance du PZT. Toutes les références ci-dessus présentées n'expliquent pas clairement l'effet de l'électrode inférieure sur les propriétés structurales et microstructurales des films de PZT. Seuls quelques auteurs essaient d'avancer quelques argumentations à ce sujet.

- [Z. J. Wang et al.](#) ³ et [S.-H. Kim et al.](#) ⁴ parlent de façon non exhaustive de l'effet de la nucléation électrode-interface.
- [W.S. Kim et al.](#) ⁵ lui, propose une explication au sujet la de taille de grains de ses films [grains plus larges pour le PZT (polycristallin)/Pt (111) que pour le PZT (100)/Pt (100)]. Il explique ce résultat par « l'apparition de contraintes internes pendant que le matériau ferroélectrique en phase de refroidissement, passe en-dessous de la température de Curie. Selon son argumentation, « le moyen le plus efficace de diminuer cette contrainte résiduelle est de créer des domaines à 90° ^{8, 9}. En particulier, puisque les surfaces du film sont sans contraintes, les domaines ont tendance à exister sur la surface suivant la direction de polarisation parallèle à l'axe *c*. Cependant, puisque la phase tétragonale (riche en Ti) a été choisie pour ses films, il est difficile que les domaines aient une direction de polarisation parallèle à l'axe *c* dans des grains orientés suivant le plan (100), ainsi les grains doivent être petits pour réduire les contraintes. Tandis que, dans le PZT avec une orientation polycristalline, les contraintes des grains orientés suivant le plan (111) peuvent être compensées par les grains voisins avec des orientations différentes».
- [B.G. Chae et al.](#) ⁶ quant-à lui, affirme en s'appuyant sur les résultats de [Chen et al.](#) ¹⁰ que la taille des grains des films de PZT est plus élevée quand ils sont déposés sur des électrodes inférieures métalliques plutôt que sur des électrodes inférieures à base d'oxydes conducteurs.

En récapitulatif, on peut constater que la nucléation change en partie en fonction de l'électrode inférieure et conditionne ainsi les caractéristiques structurales et microstructurales des films ferroélectriques (orientation cristallographique et taille des grains). Ces deux dernières caractéristiques sont étroitement liées comme le mentionne [W.S. Kim et al.](#) ⁵ entre autres. Ainsi, comme le montre la littérature, elles sont influencées par l'électrode inférieure. Mais il faut signaler que cette influence n'est que partielle puisque la structure et la microstructure dépendent tout de même d'autres facteurs comme les conditions et la technique de croissance. La microstructure ne se limitant pas à la taille des grains, mais s'étendant notamment à la rugosité, la densité, l'inter-diffusion entre les différentes couches, aux contraintes à travers la couche

ferroélectrique, etc., il est donc possible que ces dernières propriétés soient également influençables par différents paramètres, à savoir les conditions de croissance, les conditions de cristallisation, les caractéristiques du substrat, mais aussi les caractéristiques de l'électrode inférieure. Pour cette raison, nous faisons par la suite une étude bibliographique au sujet de la contribution de l'électrode inférieure en termes de propriétés microstructurales autres que la taille des grains. Mais intéressons-nous tout d'abord à l'effet de l'orientation cristallographique et la taille des grains sur les propriétés électriques.

L'anisotropie des matériaux ferroélectriques implique une dépendance de certaines de leurs propriétés (telles que la constante diélectrique, les propriétés ferroélectriques, les propriétés piézoélectriques, résistance à la fatigue...) de l'orientation cristallographique ¹¹⁻¹⁶. La microstructure de ces matériaux constitue également un facteur d'influence sur leurs propriétés électriques. Dans le cas précis de l'influence de la taille des grains, des études classiques sur des céramiques de BaTiO₃ sont éloquentes. On peut voir à la figure I.2, l'évolution de la permittivité en fonction de la taille des grains dans les céramiques de BaTiO₃ ¹⁷ observée par différents auteurs.

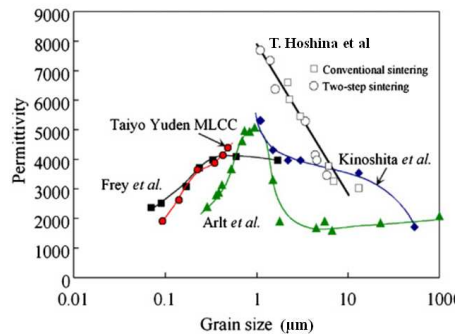


Figure I.2 : Evolution de la permittivité en fonction de la taille des grains dans les céramiques de BaTiO₃ [17].

Les mécanismes qui contribuent à l'amélioration des propriétés électriques en fonction de la taille des grains ne sont pas parfaitement clairs actuellement mais il semble que la configuration des domaines puisse expliquer ce phénomène d'après [T. Hoshina et al.](#) ¹⁷ et [R. Kar-Gupta et al.](#) ¹⁸. Il existerait une relation étroite entre la taille des grains et celle des domaines ; ainsi la taille des domaines à 90° diminuerait avec celle des grains

et simultanément augmenterait l'aspect aléatoire de l'orientation des domaines, d'où une augmentation des propriétés piézoélectriques (cependant, pour certaines gammes de taille de grains, une dégradation des propriétés électriques avec une réduction de taille de grains a également été constatée, cf. figure I.2). D'après certains auteurs, il existerait un compromis entre la densité des joints de grains et la surface des grains. Les joints de grains qui seraient des pièges pour les charges d'espace constitueraient des centres de fixation pour les domaines ferroélectriques et bloqueraient le mouvement des parois de domaines ¹⁹.

L'orientation cristallographique est un facteur déterminant en termes de propriétés électriques. En 1997, X. Du et al. ²⁰ l'a démontré théoriquement (par des calculs à partir de la méthode phénoménologique développée par M. J. Haun et al. ²¹) pour des couches minces de PZT de compositions quadratique (40/60) et rhomboédrique (60/40). Plus tard, en 1998, les mêmes calculs ont été faits pour la zone de phase morphotropique du PZT ²². La figure I.3 montre les résultats obtenus pour l'exemple du PZT.

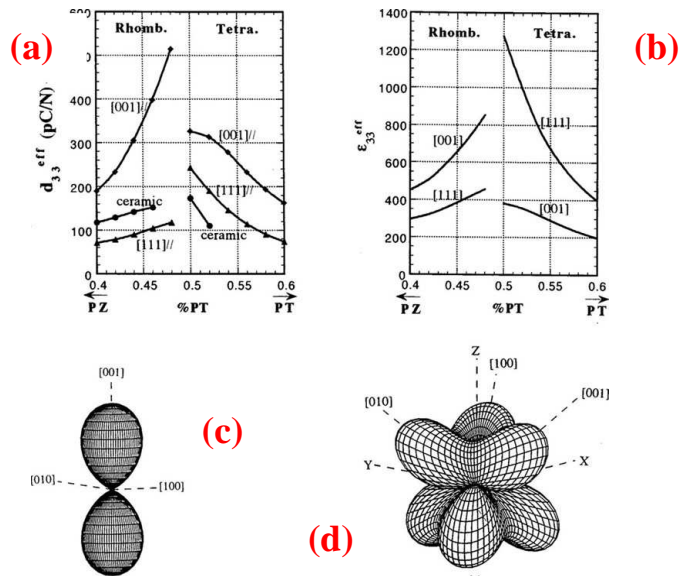


Figure I.3 : (a) Coefficient piézoélectrique d_{33} du PZT en fonction de la composition et de l'orientation cristallographique;

(b) Constante diélectrique du PZT en fonction de la composition et de l'orientation cristallographique;

(c) Coefficient piézoélectrique d_{33} du PZT quadratique 48/52 en fonction des axes de polarisation;

et (d) Coefficient piézoélectrique d_{33} du PZT rhomboédrique 52/48 en fonction des axes de polarisation [22].

La figure I.3.a montre les coefficients piézoélectriques d_{33} (pC/N) suivant les orientations (001), (111) et polycristalline. Pour les deux phases quadratique et rhomboédrique, le coefficient d_{33} diffère suivant l'orientation cristallographique mais avec des proportions relatives différentes selon la phase considérée. Les mêmes analyses peuvent être faites pour la figure I.3.b qui présente la permittivité ϵ_{33} en fonction de l'orientation cristallographique et la composition du PZT. Dans le cas des figures I.3.c et d, la distance entre la surface du graphe et l'origine du repère représente la valeur de d_{33} suivant l'orientation correspondante. Ainsi on peut déterminer que pour le PZT 48/52, l'orientation (001) promet le coefficient d_{33} le plus élevé tandis que pour le PZT 52/48, la valeur maximum de d_{33} appartient au plan Y-Z et est situé à un angle de $59,4^\circ$ à partir de la direction de polarisation [111] (d'après les précisions de l'auteur). L'article de X. Du *et al.*²² apporte plus de détails sur les résultats que nous présentons en exemple ci-dessus, exemple qui démontre bien la dépendance des propriétés électriques des matériaux ferroélectriques, de l'orientation cristallographique.

En pratique et dans la littérature, on peut trouver différentes tendances en termes d'effet de l'orientation cristallographique et taille des grains sur les propriétés électriques : d'un auteur à l'autre, l'orientation préférentielle favorable à telle ou telle performance électrique (permittivité, propriétés ferroélectriques, propriétés piézoélectriques...) n'est pas fixe et peut être suivant les plans (100), (111) ou polycristallins. Ainsi, nous pensons qu'aucun résultat précis de la bibliographie n'a vraiment un caractère universel car même s'il est corroboré par les résultats d'un certain nombre de chercheurs, il est certainement en contradiction avec ceux d'un autre groupe de chercheurs. C'est également une preuve de la complexité de la relation entre les propriétés électriques et les propriétés microstructurales et structurales (qui sont indissociables). Néanmoins tous les auteurs s'accordent sur le fait que l'orientation cristallographique et la taille des grains conditionnent effectivement les propriétés électriques des couches minces ferroélectriques.

I.2.1.2 Densité et rugosité de la couche ferroélectrique

Certains auteurs ont déterminé expérimentalement que la densité de la couche ferroélectrique dépend en partie de la nature de l'électrode inférieure²³. A l'instar de

M. Detalle ²⁴, M.-M. Zhang *et al.* ²⁵ obtient non seulement des densités mais aussi des rugosités différentes pour des couches ferroélectriques déposées sur différentes électrodes inférieures. N. Menou and H. Funakubo ²⁶ font également des observations similaires sur des films déposés sur différentes électrodes inférieures de SrTiO₃ (couche tampon)/Pt élaborées dans des conditions différentes (température, pression partielle de l'oxygène). De façon générale, on retient que la porosité des films pourrait être à l'origine de nombreux piégeages de charges, ce qui dégraderait les performances des films ferroélectriques, précisément en termes de courants de fuite.

I.2.1.3 Diffusion film/électrode

L'inter-diffusion entre l'électrode et la couche active, lorsque le film est soumis à des fortes températures (de recuit par exemple) est aussi un facteur déterminant pour les performances des couches ferroélectriques. Le platine (Pt) est largement accepté comme le standard en matière d'électrode inférieure pour de nombreux ferroélectriques à cause notamment de sa faible résistivité électrique, de son inertie chimique, de sa stabilité à haute température, de ses paramètres de mailles assez proches de ceux des matériaux comme le PZT... De ce fait, dans la littérature, il existe une multitude de travaux qui intègrent le Pt comme électrode inférieure et/ou supérieure. Ses performances en termes de barrière de diffusion y sont également discutées et les observations des différents auteurs sont assez divergentes et il importe d'en faire une analyse en relativisant. Il faut souligner que nous y entrevoyons un certain impact des conditions de croissance (qui sont différentes d'un laboratoire à l'autre) du platine. En effet, pour ne parler que du PZT, on trouve des auteurs comme S.-T. Kim *et al.* ²⁷ qui pensent que les conditions de pulvérisation du Pt déterminent sa densité qui conditionne à son tour le taux de diffusion du Ti à travers ses joints de grains. Cette diffusion bien que favorable en termes de création de sites de nucléation, peut devenir gênante lorsqu'elle est trop importante et qu'il y a un excès de Ti à la surface de Pt. On note ainsi non seulement la dégradation de la permittivité du PZT du fait de la formation d'une couche d'interface de faible constante diélectrique, mais aussi l'augmentation des courants de fuite du film de PZT à cause de l'évolution de l'électrode inférieure de Pt. D. Kaewchinda *et al.* ²⁸ a déterminé par analyses

microstructurales TEM/STEM, EDX et EELS une diffusion du Pb vers le silicium, qui a eu pour conséquence la formation d'une phase distincte de PbPt_x (x = 3-4) à l'interface PZT/Pt et l'obtention d'une couche de PZT déficitaire en Pb.

Le rôle de barrière de diffusion que peut donc jouer l'électrode inférieure est capital puisque cela est déterminant dans la qualité de la structure EFE (avec la minimisation de toute couche d'interface de faible permittivité). Ce point est très important puisque la permittivité et les propriétés ferroélectriques en dépendent.

Pour pallier le problème de diffusion, certains chercheurs expérimentent différents matériaux. D'après *C. C. Mardare et al.*²⁹ par exemple, l'utilisation du Zr à la place du Ti comme couche d'adhésion (et barrière de diffusion) est bénéfique en ce sens que le Zr et le Pb ne diffusent que de façon négligeable à l'interface Pt/PZT. Ceci serait dû au fait que le Zr (ayant une forte réactivité avec l'oxygène) s'oxyde rapidement et se stabilise sous forme de couche dense. Précisons que certains auteurs reportent, à partir de leurs expériences, les électrodes d'Ir³⁰ et d'oxydes d'IrO₂³¹, SrRuO₃³², CaRuO₃³²... comme ayant de bonnes caractéristiques en termes de barrière de diffusion tandis que *B. G. Chae et al.*⁶ par exemple trouve qu'une électrode d'oxyde telle que le LaNiO₃/SiO₂/Si et l'électrode de Pt/Ti/SiO₂/Si ont les mêmes performances (en termes de barrière de diffusion). La synthèse de tous ces différents résultats montre que la barrière de diffusion (l'électrode inférieure) est non seulement conditionnée par la nature du matériau qui la constitue, mais aussi par les propriétés microstructurales que lui confèrent ses conditions de croissance.

I.2.1.4 Contraintes à travers l'électrode inférieure et la couche ferroélectrique

En couches minces, les différentes couches de matériaux empilées n'ont pas toujours les mêmes microstructures. Ainsi, comme nous l'avons remarqué dans les paragraphes précédents, la couche inférieure peut avoir de fortes influences sur celle supérieure. Dans les couches minces ferroélectriques, cette différence de microstructure induit souvent des contraintes dont plusieurs auteurs font mention. Ces contraintes sont présentes non seulement à travers la couche ferroélectrique mais aussi à travers l'électrode inférieure. Les contraintes résultent de la distorsion de maille, de la différence de coefficients de dilatation, mais également des paramètres tels que les

dimensions des cristallites et la diffusion en constituent également des facteurs ³³. Il existe les contraintes en tension et les contraintes en compression. La figure I.4 illustre les deux types de contrainte pour des films de SrTiO₃ déposés sur des substrats différents ³⁴.

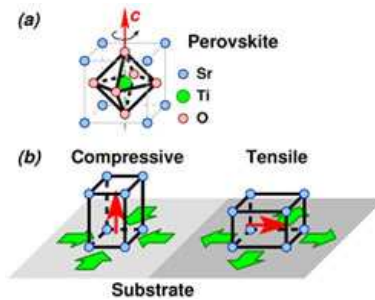


Figure I.4 : (a) Maille élémentaire du SrTiO₃. La transition de phase entraîne la rotation de l'octaèdre interne TiO₆ ; (b) L'axe de rotation de l'octaèdre interne TiO₆ (flèche rouge) dans le SrTiO₃ est orienté différemment sous contraintes compressive et en tension. Les polarisations spontanées se comportent pareillement [35].

De nombreux chercheurs sont d'accord sur le fait que les contraintes et les diffusions sont à l'origine de l'apparition d'hillocks à la surface des électrodes inférieures. Les hillocks constituent un défaut de la microstructure de l'électrode inférieure qui se caractérise par de nombreuses bosses à la surface. Généralement les hillocks sont observés sur les électrodes inférieures de Pt/Ti. La figure I.5 présente en image des hillocks sur une électrode de Pt.

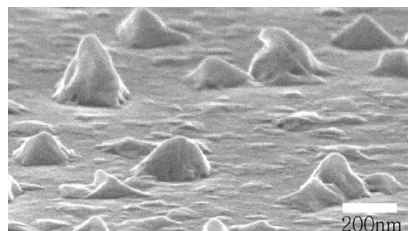


Figure I.5 : Image MEB montrant des hillocks sur une couche de Pt/Ti [36].

W. W. Jung *et al.* ³⁶ a mené des investigations sur le phénomène des hillocks dans son étude de l'optimisation de l'électrode inférieure de Pt pour les mémoires FeRAM à

base de SrBi₂Ta₂O₉. Pour lui l'apparition d'hillocks dépend de l'historique thermique de l'électrode et donc de la valeur des contraintes compressives relatives. La diffusion du Ti (qui débute à 400°C) le long des joints des grains du Pt lors du dépôt, suivie de l'oxydation de la couche de Ti superficielle sont responsables de ces contraintes compressives qui induisent la formation des hillocks. L'auteur constate également qu'un hillock de Pt est un monocristal qui croît sous forme d'un tétraèdre et qui a pour inconvénient de provoquer des courts-circuits de la couche ferroélectrique. D'après les expériences de [H.-J. Nam *et al.*](#) ³⁷, la croissance d'hillocks est liée à l'épaisseur relative du Pt/Ti recuit. La densité des hillocks croît tandis que leur taille diminue, tout comme l'épaisseur de Ti croît ou celle de Pt diminue. L'électrode de Pt sans couche inférieure de Ti ne présente pas d'hillocks. On rencontre de plus en plus l'utilisation de couche d'accrochage de TiO_x (à la place de Ti) ; la raison est que la diffusion de TiO_x est moins rapide. Dans le cas des électrodes inférieures par exemple, le Ti étant très réactif avec l'oxygène, il diffuse très vite au travers du Pt pour aller chercher l'oxygène de la couche. Par contre si il est déjà saturé en oxygène (TiO_x), la diffusion sera plus lente voire inexistante.

Concernant les couches ferroélectriques, il est considéré par la plupart des chercheurs que les propriétés de films ferroélectriques tels que les films de PZT sont le résultat d'une distorsion d'ions dans le cristal, ainsi on suppose que la distorsion de maille entre l'électrode inférieure et la couche ferroélectrique affecte fortement les propriétés ferroélectriques de cette dernière ³⁸. D'après la littérature, la croissance épitaxiale est celle qui induit le plus de contraintes dans les films ferroélectriques ³⁹⁻⁴³ (selon les auteurs le terme « strain » ou « stress » est utilisé). Ces contraintes qui sont dues aux distorsions de mailles entre le substrat et la couche ferroélectrique ont un effet sur la polarisation (d'un point de vue électrostatique) et peuvent avoir une influence significative sur les propriétés macroscopiques de façon générale. Certains auteurs parlent même de « self polarisation » induite par les contraintes, i.e., les contraintes internes induisent une orientation préférentielle de la polarisation ⁴⁴.

Les origines des contraintes sont évidemment thermiques aussi et la nature de ces contraintes peut changer (compressive ou extensive) suivant que la couche est recuite ou non, ou suivant la température et/ou le mode de recuit. La nature des contraintes a une influence sur les propriétés électriques de la couche ferroélectrique mais les

tendances sont différentes d'un auteur à un autre. Toutefois, leur effet sur les propriétés électriques est avéré d'après la littérature. Selon plusieurs chercheurs, il est bien établi que les contraintes dans les céramiques et les films ferroélectriques ont une influence sur les propriétés telles que la constante diélectrique, les pertes diélectriques, la polarisation et les coefficients piézoélectriques⁴⁴⁻⁵¹. F. He *et al.*³⁴ observe également une augmentation de la température de transition de phase aussi bien sous l'effet des contraintes compressives qu'extensives. En outre, des contraintes en tension excessives dans les films peuvent avoir comme conséquence la fissuration du film et le décollement sur les bords, et les contraintes compressives peuvent avoir comme conséquence le décollement en surface du film⁵².

Synthèse de l'effet de l'électrode inférieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques :

En résumé, l'effet de l'électrode inférieure sur les propriétés structurales et microstructurales des couches minces ferroélectriques est effectif et vaste mais il n'est que partiel puisque la technique et les conditions de croissance et cristallisation sont à prendre en compte. Il est également démontré que la structure et la microstructure des matériaux ferroélectriques conditionnent leurs propriétés électriques. Ainsi on peut déduire que l'électrode inférieure influence partiellement ces propriétés électriques.

I.3 Influence de l'électrode supérieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques

Dans la structure EFE, après élaboration de la couche ferroélectrique sur l'électrode inférieure, sont déposées les électrodes supérieures. Soit elles sont obtenues par photolithographie et lift-off, soit elles prennent forme directement durant le dépôt à travers un masque. Il existe donc une interface ferroélectrique/électrode supérieure qui est non négligeable en couche mince. Certains chercheurs ont ainsi effectué des travaux qui permettent de mettre en exergue, l'influence de l'électrode supérieure sur les

différentes propriétés des films ferroélectriques. En revanche, on peut remarquer que les travaux sur l'influence de l'interface Electrode supérieure/Ferroélectrique sur les propriétés électriques sont nettement moindres que ceux sur l'interface Electrode inférieure/Ferroélectrique. On a plutôt l'impression, en parcourant la littérature, que l'effet de l'interface supérieure est quelque peu « négligé ».

D'après les travaux de [M.-M. Zhang et al.](#)²⁵, où il utilise des électrodes supérieures de Pt et Ir pour des films de PZT, l'électrode supérieure n'a que peu d'impact sur les propriétés des capacités, comparée à l'électrode inférieure. L'auteur pense que la différence des processus thermiques auxquels sont soumises les électrodes inférieure et supérieure est la raison des différents impacts qu'ils ont sur les condensateurs. Néanmoins, il note une diminution de $2P_r$ (P_r : polarisation rémanente, cf. annexe B) quand l'Ir est utilisé comme électrode supérieure au lieu du Pt pour la couche de PZT/Pt ; ce qui selon l'auteur est provoqué par les contraintes résultant de la différence des paramètres de maille. D'autres auteurs démontrent que l'électrode supérieure a un effet sur les propriétés électriques même si il n'y a pas de relation électrode supérieure → structure et/ou microstructure de la couche ferroélectrique.

I.3.1 Influence de la nature de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques

D'après les expériences d'[Y. Kumura et al.](#)⁵³, les défauts structuraux (dus aux lacunes d'oxygène) à l'interface entre le PZT et l'électrode supérieure peuvent être minimisés en utilisant comme électrode supérieure du SrRuO₃/IrO₂, plutôt que du SrRuO₃/Pt ou de l'IrO₂. La minimisation de ces défauts à l'interface PZT/électrode supérieure entraîne de meilleures polarisations avec des cycles ferroélectriques bien saturés et des courants de fuite faibles. L'auteur souligne également qu'il est important que l'interface électrode supérieure/PZT ait une faible distorsion de maille pour obtenir de bonnes propriétés ferroélectriques. [M. Izuha et al.](#)⁵⁴ reporte des effets différents avec des électrodes supérieures de SrRuO₃ et de Pt sur les propriétés diélectriques de films de Ba_xSr_{1-x}TiO₃. La différence est significative d'un type d'électrode supérieure à un autre, avec une permittivité de 146 sur Pt et de 274 sur SRO. [Plonka et al.](#)⁵⁵ fait des observations similaires entre les électrodes supérieures d'oxyde de SRO et métallique de Pt avec une couche mince de Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃. [Y. Chen et P. C. McIntyre](#)⁵⁶ notent également une influence de la nature de l'électrode supérieure sur les

propriétés ferroélectriques. Pour tous ces auteurs, il existe une couche d'interface de faible permittivité entre le matériau ferroélectrique et l'électrode supérieure qui donne des propriétés électriques plus faibles.

Pintilie *et al.* ⁵⁷ est également d'accord avec le fait que la nature de l'électrode supérieure influe sur les propriétés électriques des couches minces ferroélectriques mais l'hypothèse qu'il propose n'évoque pas la présence de la couche passive mais plutôt la qualité de l'interface en fonction de la structure électronique du matériau faisant office d'électrode supérieure. Son expérience s'appuie sur différentes électrodes supérieures métalliques (Cr, Ta, Al, Ni, Ag, Cu, Pd, Au, Pt) sur des films épitaxiés de PZT/SrRuO₃/SrTiO₃, dans le but de déterminer les métaux qui forment un contact ohmique ou de rectification (avec le PbZ_{0,2}T_{0,8}). La figure I.6 montre les cycles ferroélectriques obtenus avec les électrodes supérieures de Cu (Au, Ag et Pd idem), Pt et Ta (Cr et Al idem). L'électrode supérieure de Ni donne un cycle ferroélectrique (non représenté) sous forte influence des fuites de courant mais moins que dans le cas de l'électrode supérieure de Ta.

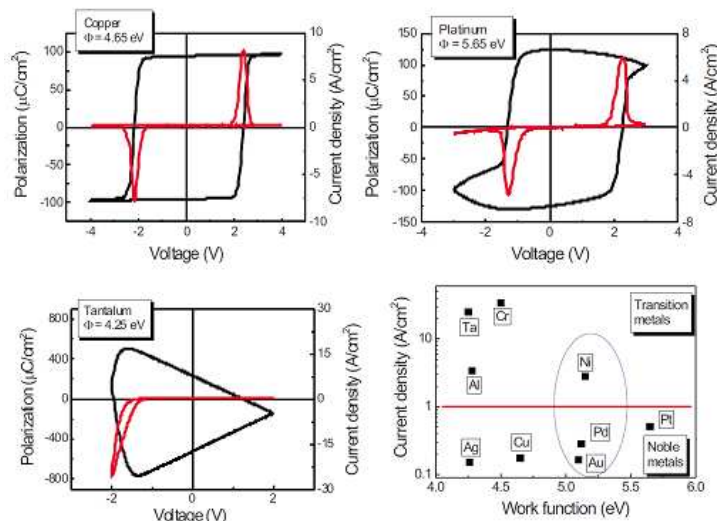


Figure I.6 : Cycles d'hystérésis du même film épitaxié de PZT/SRO/STO mais avec différents métaux comme électrodes supérieures et densité de courants de fuite en fonction de la fonction de travail de l'électrode supérieure [57].

Les conclusions tirées par l'auteur à travers ces expériences sont multiples :

- Le formalisme de Schottky développé pour des contacts métal/semi-conducteur ne peut pas expliquer le comportement des courants de fuite pour les différents métaux utilisés en tant qu'électrodes supérieures des films épitaxiés de PZT.

- Les résultats expérimentaux suggèrent qu'un rôle important dans la formation de la barrière de potentiel à l'interface métal/PZT est joué par l'état d'occupation de la couche atomique (orbital) *d*. Les métaux avec la couche atomique *d* complètement remplie, tels que le Cu et l'Au, forment de très bons contacts de rectification avec le PZT épitaxié. Quand le nombre d'électrons sur la couche atomique *d* diminue, la qualité de rectification de l'interface métal/PZT se détériore de sorte que les métaux avec seulement peu d'électrons sur la couche atomique *d* ou sans couche atomique *d* se comportent comme des contacts ohmiques.
- Les courants de fuite plus élevés entraînent un cycle gonflé.

I.3.2 Influence de l'épaisseur de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques

E. G. Lee *et al.* ^{58, 59}, relève l'influence de l'épaisseur de l'électrode supérieure sur les propriétés ferroélectriques. En effet, les résultats des expériences menées sur des films de PZT avec différentes épaisseurs de l'électrode supérieure de Pt montrent que la polarisation rémanente augmente avec l'épaisseur de ladite électrode. La figure I.7 montre cette évolution.

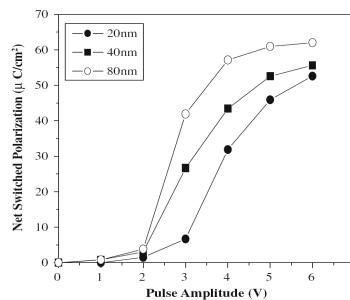


Figure I.7 : Polarisation du PZT (20/80) en fonction de l'épaisseur de l'électrode supérieure de Pt [59].

La dépendance des propriétés ferroélectriques avec l'épaisseur de l'électrode supérieure s'explique par les contraintes thermiques induites par le recuit de la capacité Pt/PZT/Pt. Plus précisément, le recuit et l'épaisseur de l'électrode supérieure augmentent les

contraintes compressives (induites par l'électrode supérieure) à travers le film de PZT. [Spierings et al.](#)⁶⁰ reporte des observations similaires.

I.3.3 Influence des conditions de croissance de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques

La synthèse des études de certains chercheurs met en évidence l'influence des conditions de dépôt de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques des films ferroélectriques. Nous présentons ci-dessous certaines expériences qui concernent le Pt par pulvérisation cathodique (c'est la technique de métallisation utilisée au sein de l'équipe MIMM). [B. Vilquin et al.](#)⁶¹ observe par exemple une différence au niveau des propriétés ferroélectriques des films de PZT en fonction de la densité de puissance et l'environnement (pourcentage Ar/O₂) de pulvérisation de l'électrode supérieure de Pt. Les conditions optimales de dépôt semblent empêcher la création des lacunes d'oxygène à la surface des films de PZT, peut-être causée par l'effet catalytique du Pt comme suggéré par [Bursill et al.](#)⁶², [Niwa et al.](#)⁶³ et [Kushida-Abdelghafar et al.](#)⁶⁴. A des densités de puissance élevées, la détérioration des propriétés diélectriques et ferroélectriques peut être attribuée aux dommages provoqués par le bombardement ionique dus par exemple à l'intégration possible des ions d'Ar à la surface du film. Ceci peut mener à la formation d'une couche interfaciale passive. Par contre à des densités de puissance trop faibles, les ions d'Ar et les atomes de Pt n'ont pas assez d'énergie pour permettre une forte adhérence de l'électrode supérieure sur le PZT.

Synthèse de l'effet de l'électrode supérieure sur les propriétés des couches minces ferroélectriques :

Bien que l'électrode supérieure n'affecte pas la structure et la microstructure de la couche ferroélectrique, elle peut avoir un effet non négligeable sur les propriétés électriques de par sa nature, son épaisseur et sa technique d'élaboration.

I.4 Etat de l'art des modèles liant l'effet de l'interface électrode/ferroélectrique à la dégradation des propriétés électriques des couches minces ferroélectriques

Depuis quelques années, de plus en plus de chercheurs essaient de mieux cerner le rôle que joue l'interface électrode/ferroélectrique en termes de dégradation des propriétés électriques dans les couches de plus en plus minces, dans un souci de miniaturisation des systèmes et composants. Selon [A. K. Tagantsev et G. Gerra](#)⁶⁵, les effets de taille (en couches minces ferroélectriques) sont dus principalement à l'interface entre l'électrode et le ferroélectrique. La présence de l'interface est clairement sentie dans les mesures piézoélectriques et diélectriques comme une couche passive réduisant la constante diélectrique du système, comme un excentrage (traduction de « offset ») de la polarisation et/ou de la tension, comme un champ de polarisation à l'origine d'une asymétrie dans les propriétés ferroélectriques, et comme une zone de grains favorables à la nucléation. Même si les chercheurs s'accordent sur le fait que l'interface électrode/ferroélectrique constitue un phénomène à prendre systématiquement en compte dans les couches minces ferroélectriques, il n'en demeure pas moins que les mécanismes et modèles proposés en guise d'explications sont divers, parfois complémentaires mais aussi parfois contradictoires d'un auteur à l'autre. Ainsi, différents modèles tentant d'expliquer les effets d'interface existent dans la littérature : couche passive, potentiel de contact ferroélectrique/électrode, polarisation de l'interface ferroélectrique/électrode⁶⁵... L'article de [A. K. Tagantsev et G. Gerra](#)⁶⁵ constitue un bon support assez exhaustif pour faire un tour d'horizon des modèles (dont certains sont corroborés par des résultats expérimentaux) existants (du moins jusqu'en 2006) à ce sujet. Cependant nous ne présenterons que les différents aspects fondamentaux de chaque modèle.

I.4.1 Modèles des couches passives

Le fait que la permittivité d'un film ferroélectrique décroisse avec l'épaisseur peut s'expliquer en supposant l'existence d'une fine couche non ferroélectrique (dont la constante diélectrique est très faible par rapport à celle du ferroélectrique) connectée en série avec la capacité ferroélectrique⁶⁶⁻⁶⁸. Cette couche diélectrique non ferroélectrique

est appelée couche passive. La figure I.8 illustre la structure équivalente de la capacité ferroélectrique avec la couche passive.

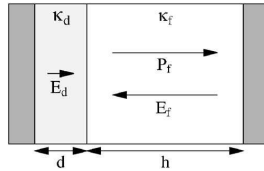


Figure I.8: Structure électrode-couche passive-ferroélectrique-électrode. L'épaisseur de la couche passive est d , celle du ferroélectrique est h [65].

Selon les auteurs et selon les modèles (fondés sur la couche passive), la présence d'une telle couche se manifeste de diverses manières sur les propriétés électriques des films ferroélectriques, ce que nous allons décrire dans les paragraphes suivants.

I.4.1.1 Permittivité

Il est évident que la réponse diélectrique de la structure en sandwich constituée de deux couches (diélectrique ferroélectrique et diélectrique non-ferroélectrique) est sensible à la présence de la couche non-ferroélectrique. L'effet de la couche passive sur la permittivité se discute en tenant compte aussi bien de sa contribution intrinsèque que de la contribution de son couplage avec les domaines.

La dégradation de la réponse diélectrique d'une structure telle que celle en sandwich (présentée précédemment) peut s'expliquer par différentes raisons : la présence d'une phase secondaire à la surface du film, mais aussi des raisons intrinsèques liées à la variation de la polarisation (champ induit ou spontané) à proximité de la surface. Une autre source à l'origine de la couche passive est la présence des dislocations résultant des distorsions. La dépendance de la permittivité avec l'épaisseur est sensible au matériau de l'électrode puisque l'épaisseur effective de la couche morte (traduction de dead layer) est une fonction des conditions de liaisons de charges aux électrodes (qui peuvent dépendre du matériau de l'électrode). En outre, les auteurs suggèrent que le blocage de la polarisation à la surface est beaucoup moins prononcé dans le cas d'une similitude entre le ferroélectrique et l'électrode, particulièrement, quand l'électrode est

un oxyde et le ferroélectrique un oxyde pérovskite. Une deuxième hypothèse est que, dans le cas d'une électrode d'oxyde, la couche passive effective à la surface est court-circuitée ⁶⁹ (car il n'y a pas d'injection de charges dans la zone d'interface et le contact film/électrode a plutôt un caractère ohmique). Ainsi, les deux hypothèses impliquent qu'on s'attende à ce que des condensateurs ferroélectriques avec des électrodes d'oxyde montrent une plus faible dépendance de la constante diélectrique mesurée vis-à-vis de l'épaisseur, comparativement aux électrodes métalliques. Selon [Vendik et Zubko](#) cette tendance est compatible avec les données expérimentales existantes ⁷⁰.

Précisons également que dans la littérature, la couche passive n'est pas clairement localisée (interface inférieure ou supérieure). Notre opinion est que tel qu'elle est décrite, elle englobe les deux interfaces.

I.4.1.2 Propriétés ferroélectriques

Une augmentation de l'épaisseur de la couche passive (ou une diminution de l'épaisseur de la couche ferroélectrique) entraîne une inclinaison du cycle ferroélectrique, une diminution de la polarisation rémanente P_r , une certaine diminution de la polarisation maximale ⁶⁵. L'effet de la couche passive sur le champ coercitif est moins évident mais ce qu'il faut retenir est que le champ coercitif étant le champ électrique nécessaire pour le basculement des domaines, il peut être influencé par la couche passive dans la mesure où il y a une chute de tension au niveau de cette dernière (le champ électrique appliqué peut être supérieur à celui aux bornes de la couche ferroélectrique proprement dite).

$$\frac{h}{\kappa_s(P=0)} = \frac{h}{\kappa_f(P_f=0)} + \frac{d}{\kappa_d}, \quad (\text{I.1})$$

où κ_s , κ_f et κ_d sont respectivement les permittivités de la structure en sandwich (à $P=0$), du ferroélectrique (à $P_f=0$) et celle de la couche passive - h et d les épaisseurs respectives du ferroélectrique et de la couche passive.

L'équation (I.1) [qui est représentative de deux capacités en série dans le cas $h \gg d$] explique la relation mentionnée ci-dessus entre d (ou h) et l'inclinaison du cycle de polarisation de la structure en sandwich. [A. K. Tagantsev et al.](#) donne plus de détails à ce sujet dans deux de ses articles ^{65, 71}. D'après les auteurs, la manifestation de la

couche passive sur la réponse ferroélectrique (en termes de champ coercitif et de polarisation) s'explique par une injection de charges à travers la couche ^{69, 72}. Une conséquence essentielle de l'introduction de l'injection dans le modèle est un phénomène d'écrantage de la polarisation du ferroélectrique par les charges des porteurs accumulés. La référence [69] discute de manière détaillée, l'impact de la couche passive sur le champ coercitif de la structure en sandwich. Dans cet article, l'argumentation est basée sur la relation entre le champ E_{th} (seuil de conduction ou d'injection à travers le diélectrique) et la polarisation maximale ; et cette relation détermine le comportement du système en termes de champ coercitif. De façon globale, il est démontré que l'injection implique une dépendance du champ coercitif avec l'épaisseur de la structure en sandwich et dans certains cas, une dépendance supplémentaire de la polarisation maximale. L'augmentation des charges d'écrantage avec la polarisation maximale s'accompagne de l'augmentation du champ coercitif E_c .

I.4.1.3 Imprint

La couche passive peut donner lieu à une asymétrie des caractéristiques de basculement dans les films ferroélectriques. Les auteurs parlent souvent de champs de polarisation internes. Ces champs peuvent résulter du processus d'élaboration du film ferroélectrique ou d'un maintien de celui-ci à un état polarisé pendant un certain temps (temps d'exposition). Ce dernier effet est habituellement appelé imprint. La capacité peut être sensible à un temps de soumission à un champ électrique, une température élevée (on parle aussi d'imprint thermique) ou une illumination à la lumière visible/UV (on parle aussi d'imprint optique). L'article d'[Alexander K. Tagantsev, Igor Stolichnov et Nava Setter](#) ⁷³ rappelle que le scénario communément accepté est que l'imprint est lié à l'injection de charges et à l'accumulation de charges dans la couche passive à proximité de l'électrode du film ferroélectrique. Deux phénomènes sont proposés pour expliquer l'imprint : l'excentrage (offset) de la tension causé par le piégeage de charges dans la zone voisine à l'électrode et l'injection de charges dans cette même zone. Le premier phénomène se résume en un champ interne contrôlé par la relation entre la tension d'excentrage et la quantité de charges piégées. Le deuxième phénomène qui inclut la possibilité de transports de charges à travers la couche passive est aussi un

mécanisme approprié pour l'effet du champ interne polarisé. Pour ce dernier cas, le transport des charges électriques à travers la couche passive couvre les mécanismes d'émission de type Poole-Frenkel et thermoionique (Schottky) et champ froid, qui sont typiques des diélectriques à champs électriques élevés.

I.4.2 Modèles de potentiel de contact ferroélectrique/électrode

Les distorsions de maille entre les électrodes conductrices et la couche ferroélectrique peuvent résulter en un effet de déplétion, i.e., le déplacement de porteurs de charge des régions proche de l'électrode, créant ainsi des régions chargées de défauts au voisinage des électrodes. Des auteurs ont étudié l'impact de la déplétion sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques des couches minces ferroélectriques. Dans le cas de matériaux semi conducteurs à grand gap et fortement dopés, ce qui est souvent le cas pour les ferroélectriques typiques, cette charge intégrée est liée aux centres de piégeage profond et aux lacunes d'oxygène ⁷⁴. Cette charge peut être considérée comme immobile durant les mesures électriques à température ambiante et homogène dans les couches de déplétion ⁷⁵. Le phénomène de déplétion est caractérisé par le paramètre W , l'épaisseur de la couche de déplétion, qui est une fonction des paramètres électromécaniques de l'interface ferroélectrique-électrode :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \kappa_l V_{bi}}{eN_d}}, \quad (\text{I.2})$$

où e et N_d sont la charge des centres de dopage et leur concentration, V_{bi} est le potentiel intégré et κ_l est la constante diélectrique de la maille du ferroélectrique à la température à laquelle l'équilibre électromécanique est atteint aux électrodes. Si l'épaisseur du film h est supérieure à $2W$, le film va contenir deux couches d'espace chargé aux deux électrodes et une zone neutre au milieu. C'est le cas de la déplétion partielle. Si $h < 2W$, le film est rempli, de façon homogène, de charges d'espace. C'est le cas de la déplétion totale. Une représentation schématique de la distribution du champ électrique intégré dans un film avec des porteurs de charges déplétées est faite à la figure I.9.

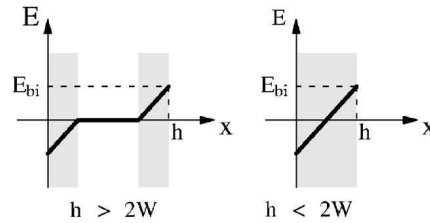


Figure I.9 : Distribution du champ électrique intégré dans un film avec des porteurs de charge déplétés, dans le cas de déplétion partielle ($h > 2W$) et de déplétion totale ($h < 2W$). Les zones en gris correspondent aux régions déplétées du film.

I.4.2.1 Permittivité

L'impact des charges d'espace intégrées induites par l'effet de la déplétion sur la contribution de la maille à la réponse de la polarisation petit signal d'un film ferroélectrique dans la phase paraélectrique est démontré ⁶⁵. Pour un petit signal (faible amplitude du signal alternatif), l'effet de la déplétion est similaire à celui de la couche passive. Ce résultat est consistant avec celui obtenu par [Bratkovsky et Levanyuk](#) ⁷⁶, qui ont traité le problème dans le cas de la déplétion totale. L'impact des charges d'espace de la déplétion sur la permittivité effective d'un condensateur contenant un ferroélectrique peut être élucidé suivant de simples arguments ⁷⁷. Les charges de la déplétion résultent en un certain champ électrique intégré, qui à son tour crée une polarisation intégrée $P_{bi}(x)$ dépendant de x qui est la coordonnée normale au plan du film. Pour la réponse diélectrique du film, ceci implique une permittivité locale qui dépend de x . Il est instructif d'évaluer l'impact potentiel de la déplétion sur la permittivité. Cet effet est comparable avec celui des couches passives effectives discutées précédemment (cf. § I.4.1.1). Il est également intéressant de mentionner que, comme pour tout « modèle en série », la déplétion a comme autre impact sur la constante diélectrique d'un matériau ferroélectrique dans la phase paraélectrique, une diminution de sa température de Curie-Weiss ⁷⁶.

I.4.2.2 Propriétés ferroélectriques

D'après la littérature, la déplétion agit sur le basculement à travers la nucléation des domaines mais peut aussi entraîner un excentrage de la tension ⁶⁵. L'hypothèse selon laquelle la déplétion peut influencer le basculement des films ferroélectriques est fondée sur la formation dans les régions voisines aux électrodes, de charges d'espace immobiles qui produisent un champ électrique intégré qui ne varie pas durant le basculement. Ce modèle soutient également l'apparition de la dépendance de E_c avec l'épaisseur h (épaisseur de la couche ferroélectrique) en dessous d'une certaine valeur (de h). L'excentrage de la tension est la conséquence de la situation où les états électromécaniques des deux régions voisines aux électrodes ne sont pas identiques. Dans cette dernière situation particulière, la relation entre l'asymétrie du champ électrique intégré et celle des cycles ferroélectriques est sensible au scénario de basculement. Dans le cas de la déplétion partielle, la figure I.9 illustre la situation où les états électromécaniques dans les régions voisines aux deux électrodes sont identiques, d'où une même épaisseur des régions de déplétion. Si ceci n'est pas le cas, i.e. si les potentiels intégrés sont différents pour les deux interfaces ferroélectrique-électrode, les largeurs de déplétion aux deux électrodes seront différentes. On peut ainsi parler de potentiels intégrés V_1 et V_2 pour des largeurs W_1 et W_2 de couches de déplétion. En général, les potentiels interfaciaux intégrés sont totalement contrôlés par les matériaux dont sont faits le ferroélectrique et l'électrode. Et généralement le film ferroélectrique est déposé et cristallisé sur une électrode inférieure métallique (électrode 1) à une température plutôt élevée, 650°C par exemple. Ensuite une électrode supérieure du même métal (électrode 2) est déposée à une température beaucoup plus faible, 200°C par exemple. En posant V_0 le potentiel de contact entre le ferroélectrique et l'électrode, formellement, dans cette situation on pourrait écrire $V_1=V_2=V_0$. En réalité, la condition pour la formation de couches de déplétion aux deux électrodes est très différente. Notamment, on peut espérer qu'à 650°C l'équilibre électromécanique (impliquant des niveaux de profond piégeage) est atteint à l'électrode, alors que la température de 200°C pourrait bien n'être pas assez élevée pour atteindre cet équilibre. Dans une telle situation, une couche de déplétion est formée seulement au voisinage de la première électrode, de sorte que selon la définition de V_1 et V_2 comme potentiels responsables de la formation de couches de déplétion

dans la capacité, on devrait écrire $V_1=V_0$ et $V_2=0$. On voit ainsi que la différence entre les potentiels de contact aux électrodes et les potentiels V_1 et V_2 peut être essentiel, et le modèle peut prédire un excentrage de tension non nul dans le cas où le matériau des deux électrodes est le même.

I.4.3 Modèle de polarisation de l'interface ferroélectrique/électrode

Une source possible de polarisation interne dans les films minces ferroélectriques est le couplage mécanique entre le matériau ferroélectrique et les électrodes. La polarisation interne se produit quand la structure atomique de l'interface entre le ferroélectrique et l'électrode et favorise une certaine direction de polarisation dans le condensateur.

I.4.3.1 Propriétés ferroélectriques

Dans les films épitaxiés à l'interface ferroélectrique-substrat (électrode inférieure), la maille du ferroélectrique doit parfaitement s'harmoniser avec celle du substrat, alors que les paramètres de maille des deux matériaux en massif sont différents. Il s'ensuit qu'à l'interface le ferroélectrique est toujours contraint. Typiquement, cette contrainte entraîne l'apparition de dislocations, et par conséquent les contraintes diminuent avec la distance par rapport à l'interface, créant un gradient de contrainte. Ce gradient de contrainte induit une réponse de polarisation linéaire via l'effet flexoélectrique⁷⁸⁻⁸¹. Cependant, à la différence de l'effet piézoélectrique, l'effet flexoélectrique peut contrôler le signe de la polarisation ferroélectrique (effet polaire). Si cet effet polaire est suffisamment élevé, une polarisation interne peut apparaître dans le condensateur. Il est possible d'évaluer l'amplitude de cet effet polaire et la tension d'excentrage correspondante. Il est démontré⁶⁵ que le gradient de contrainte agit tel un champ électrique qui peut atteindre quelques 20-500 kV/cm au voisinage de la couche de l'électrode inférieure (qui a une épaisseur de quelques dizaines du paramètre de maille). Il est clair que ce champ électrique effectif impose une certaine asymétrie dans le basculement de la capacité ferroélectrique. Ce même phénomène peut être discuté en

termes d'un simple modèle proposé par Abe *et al.* ^{82, 83}, et qui est illustré à la figure I.10.

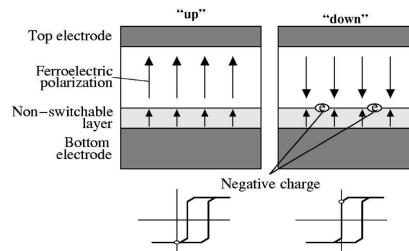


Figure I.10 : Modèle conçu dans les références [82] et [83] pour expliquer l'excentrage de tension des cycles ferroélectriques en termes d'effet de polarisation au voisinage de l'électrode par le gradient de contrainte. Dans la convention adoptée ici, l'électrode supérieure est court-circuitée à la masse et la tension est appliquée à l'électrode inférieure.

Le modèle considère seulement deux directions de polarisation possibles (« montante » et « descendante ») et veut que le gradient de contrainte soit suffisamment élevé pour bloquer la direction de polarisation dans une certaine couche voisine de l'électrode. Ce modèle rappelle celui de la couche passive qui traite de l'imprint; la différence est que cette fois la couche passive est polaire et affectée par le champ électrique effectif induit par le gradient de contrainte. Il faut remarquer qu'ici l'excentrage de la tension est contrôlé par les charges immobiles à l'interface ferroélectrique-diélectrique (non ferroélectrique). Tandis que dans le cas du modèle de la couche passive, une telle charge était simplement une charge libre piégée, cette fois il s'agit de la somme des charges liées associées à la surface de la couche non ferroélectrique et des charges libres piégées.

I.4.3.2 Effet de polarisation de l'interface et permittivité diélectrique

D'après l'article d'A. K. Tagantsev and G. Gerra ⁶⁵, le couplage entre le ferroélectrique et les électrodes peut substantiellement aider au processus de nucléation, via le champ de surface ζ . Ce couplage a d'autres conséquences importantes. Bratkovsky et Levanyuk ⁸⁴ ont considéré l'effet de ζ sur la constante diélectrique et la transition de phase, en montrant que la transition de phase est considérablement lissée par le couplage avec la polarisation ⁸⁵. Pour le prouver, les auteurs ont inclus l'expression de la densité d'énergie de couplage ferroélectrique-électrode donnée par

Kretschmer et Binder ⁸⁶ (i.e., en prenant en compte le champ de dépolarisation) ⁶⁵. A. K. Tagantsev et G. Gerra ⁶⁵ précise que le lissage de la transition de phase dans les couches minces peut être vérifié expérimentalement et que l'effet de la polarisation de l'interface devrait aussi se manifester par une induction d'une réponse piézoélectrique au-delà de la température de transition. Une corrélation entre la proportion de cet effet et le degré de lissage de la température de transition devrait être possible.

Synthèse des modèles d'effet d'interface :

Les modèles présentés précédemment ont tous des fondements différents (couche passive, potentiel de contact, polarisation de l'interface) mais ils expliquent tous la dégradation des propriétés électriques des couches minces ferroélectriques. Il est donc difficile de dire quel modèle est plus réaliste que tel autre, pour l'instant les chercheurs ne peuvent que tenir compte de tous ces différents aspects proposés. **En ce sens, nous pensons que la modélisation de la capacité ferroélectrique proposée par Bouregba *et al.* ⁸⁷ est intéressante puisqu'elle tient justement compte des modèles de la couche passive et du potentiel de contact : elle met en évidence les phénomènes de potentiel de barrière, de couche passive (modèle de capacités en série), d'injection de charges aux interfaces. En outre c'est une modélisation qui est facile à expérimenter. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour notre investigation sur les effets d'interface (chapitre III). Nous reviendrons sur les détails de cette modélisation au chapitre III.**

I.5 Etat de l'art de la fatigue et des modèles existants sur le sujet

La fatigue de la polarisation dans les matériaux ferroélectriques est définie comme une diminution systématique de la polarisation des films soumis à des cyclages bipolaires répétés ⁸⁸ (cf. figure I.11). Dans la littérature, la fatigue est habituellement illustrée par le tracé de la polarisation rémanente P_r ou de la polarisation de basculement P_{sw} en fonction de nombre de cyclages N (cf. figure I.12). De cette dernière figure, on peut voir qu'il y a trois zones dans l'évolution de la fatigue : zone de faible fatigue, zone logarithmique et zone de saturation. Il faut aussi noter qu'il a été

observé que quelquefois la polarisation rémanente peut être partiellement restaurée dans certaines couches minces à des nombres de cyclages élevés.⁸⁹

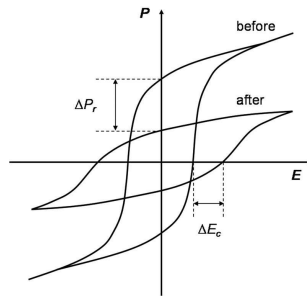


Figure I.11 : Cycles ferroélectriques avant et après fatigue bipolaire, montrant une diminution de la polarisation et quelquefois une augmentation du champ coercitif (en particulier pour les céramiques) [88].

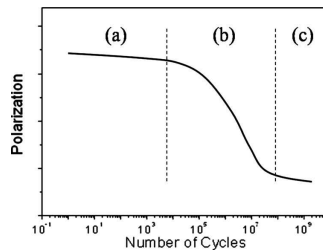


Figure I.12 : Evolution de la polarisation en fonction du nombre de cycles bipolaires de fatigue: (a) zone de faible fatigue, (b) zone logarithmique, et (c) zone de saturation [88].

Les premiers travaux sur ce sujet ont été menés par [Merz et Anderson](#)⁹⁰ en 1955, qui étudiaient l'influence des champs alternatifs sur les propriétés électriques de monocristaux de BaTiO₃. Etant un frein pour le développement des mémoires ferroélectriques, ce phénomène est progressivement devenu d'un grand intérêt pour la recherche. Cette partie de notre bibliographie consacrée à la fatigue s'inspire du récent article de [X. J. Lou](#)⁸⁸ qui synthétise de manière détaillée les différentes données disponibles sur le sujet depuis une cinquantaine d'années. D'abord, nous donnerons une brève description des mécanismes expérimentaux à l'origine de la fatigue aussi bien en couche mince qu'en céramique. Ensuite nous aborderons les modèles de fatigue proposés par les auteurs afin d'y déterminer la contribution des interfaces en couche mince.

I.5.1 Fatigue : mécanismes expérimentaux

I.5.1.1 Influence des paramètres et conditions expérimentaux

Parmi ces paramètres et conditions qui influent sur la résistance à la fatigue, on note le champ électrique, la température, la fréquence, la pression partielle d'oxygène, la fatigue thermique ou optique.

L'effet de l'amplitude du champ a été amplement étudié, en particulier sur les films conventionnels de Pt/PZT/Pt. En couche mince, il est généralement reporté que la fatigue est accélérée à des champs plus forts ⁹¹⁻⁹³. Cependant certaines expériences montrent que la fatigue est relativement indépendante de l'amplitude du champ ^{92, 94}. Il est suggéré que l'inconsistance de certains de ces résultats relève du fait que différentes largeurs d'impulsion sont utilisées d'une expérience à l'autre. Généralement, on utilise des champs électriques d'environ $2E_c$.

Quant-à l'influence de la fréquence du champ électrique, les dépendances ne sont pas constantes non plus. Certains chercheurs ont montré que plus la fréquence est faible (du moins dans la gamme 500 kHz - 2 MHz), plus le taux de fatigue augmente ⁹⁵⁻⁹⁸. En outre *Majumder et al.* ⁹⁸ a montré que la fatigue est proportionnelle à N/f^2 , précisément son étude a été faite pour les fréquences de 0,1, 1 et 100 kHz. Cependant les résultats d'autres auteurs indiquent que la tendance ne semble pas typique. Il a été observé qu'il n'y a aucune dépendance en fréquence de la fatigue (dans la gamme 10 kHz - 1 MHz) ^{99, 100}. D'après les travaux de *Grossmann et al.* ⁹⁹, il a été développé l'idée de basculement suffisant (ou complet) et de basculement insuffisant (ou incomplet). Il montre que dans le cas de basculement suffisant, la fatigue est virtuellement indépendante de la fréquence et seul le nombre de cycles N est décisif pour la dégradation de la polarisation.

L'impact de l'environnement et de la température de mesure de fatigue a aussi été étudié. En termes de température, en couche mince ferroélectrique, les conclusions sont plutôt contradictoires puisqu'aussi bien l'amélioration ^{91, 101, 102} que la détérioration ¹⁰³⁻¹⁰⁵ sont reportées pour les films de Pt/PZT/Pt fabriqués avec des techniques différentes. En revanche, les données sur la dépendance en température de la fatigue des céramiques semblent plus cohérentes. Une diminution du taux de fatigue avec l'augmentation de la température est observée par *Jiang et al.* ¹⁰⁶ sur des céramiques de

PLZT (7/65/35), par Wang *et al.* ¹⁰⁷ sur des céramiques de PZT-5H et par Kudzin *et al.* ¹⁰⁸ sur des monocristaux de BTO.

Il a été reporté que la fatigue du Pt/PZT/Pt est fortement dépendante de la pression partielle de l'oxygène ambiant ¹⁰⁹. Brazier *et al.* voit une relation entre ces observations et le scénario de fatigue proposé qui implique des carences d'oxygène ¹⁰⁹. Cependant, une attention devrait être prêtée à la méthode de préparation des électrodes de Pt parce que des électrodes de Pt non recuites peuvent avoir une perméabilité à l'oxygène différente par rapport à des électrodes de Pt recuites. D'un point de vue optique (ou thermique), Waren *et al.* reporte qu'il se produit une dégradation de la polarisation des matériaux ferroélectriques aussi bien sous forme céramique que de couche mince, quand ceux-ci sont polarisés aux alentours du seuil de basculement et exposés à la lumière UV ¹¹⁰⁻¹¹². L'effet de la fatigue thermique a lieu en polarisant le matériau de façon qu'il soit proche du seuil de basculement et en le chauffant à environ 100°C ¹¹². Ces phénomènes sont attribués à l'ancrage des murs de domaines par les charges électroniques produites pendant le processus optique/thermique. Il faut noter que le taux de fatigue dans les deux cas dépend fortement de la tension de polarisation continue appliquée. Dans les deux cas, la dégradation de la polarisation est maximisée en polarisant le matériau ferroélectrique autour du seuil de basculement (légèrement au-dessus du champ coercitif) ¹¹².

I.5.1.2 Influence des électrodes sur la fatigue et alternatives proposées dans la littérature pour limiter le phénomène

D'après la littérature, l'influence des électrodes est importante pour l'endurance des ferroélectriques en termes de fatigue, en particulier pour les couches minces. La résistance à la fatigue dans les couches minces de PZT peut être améliorée considérablement en utilisant des électrodes d'oxydes conducteurs. Alshareef *et al.* ¹¹³ a montré à travers une étude comparative entre le Pt/PZT/Pt et le RuO₂/PZT/RuO₂ qu'avec les électrodes de RuO₂ le PZT ne fatiguait pas. D'autres électrodes d'oxydes telles que l'YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) ¹¹⁴, le SrRuO₃ (SRO) ¹¹⁵, le La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSCO) ¹¹⁶ et l'IrO₂ ¹¹⁷ ont été adoptées dans cette optique. Aussi l'utilisation d'électrodes hybrides Pt/oxyde conducteur améliore la résistance à la fatigue ¹¹³. On trouve également dans la littérature que l'utilisation de structures asymétriques constituées d'une électrode

métallique et d'une électrode d'oxyde ¹¹⁷ améliorerait la résistance à la fatigue bien que ce ne soit pas aussi effectif que l'utilisation de deux électrodes d'oxyde.

Il existe également des matériaux ferroélectriques alternatifs tels que les pérovskites à base de bismuth en couches minces comme le $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ (SBT) ¹¹⁸ et le $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) ¹¹⁹ qui constituent une issue au problème de fatigue dont souffrent les capacités de PZT avec des électrodes métalliques. Ces matériaux alternatifs peuvent résister à la fatigue au-delà de 10^{10} cycles. Tout comme il en existe pour la fatigue de façon générale, il existe aussi différentes hypothèses pour expliquer la bonne endurance à la fatigue des pérovskites à base de bismuth : des phénomènes intrinsèques tel que le piégeage/dépiégeage (origine de la fatigue d'après certains auteurs) des parois de domaines plutôt à l'avantage de ces matériaux par rapport au PZT (du fait de l'existence de moins de défauts et de déficits d'oxygène dans la maille des matériaux à base de bismuth ¹²⁰⁻¹²² ou du fait que ces derniers présentent des polarisations relativement faibles ¹²¹), mais aussi des phénomènes extrinsèques liés à l'existence de l'électrode ¹²³ (pour le moment il y a peu de détails sur cet aspect dans la littérature). C'est dire qu'il n'existe pas encore une explication claire et consensuelle au sujet de la de résistance à la fatigue de ces matériaux.

La qualité (de contact en termes électronique/ionique et/ou électromécanique) de l'interface ferroélectrique/électrode a de l'influence en termes de résistance à la fatigue. Par exemple une couche mince de Pt/PZT/Pt dont les électrodes ont subi un traitement thermique post-dépôt montre une amélioration de ses caractéristiques en termes de fatigue et de rétention ¹²⁴. Pour des céramiques de PLZT, il a été observé que l'adhérence de l'électrode à la céramique ¹²⁵ et la contamination de la surface ¹²⁶ sont des facteurs clés qui déterminent l'endurance à la fatigue. Un effet favorable à l'endurance à la fatigue a aussi été observé en insérant à l'interface électrode-ferroélectrique, une couche isolante telle que du SiO_2 ¹²⁰, du $p/n\text{-Si}$ ¹²⁰, du BIT orienté suivant c ¹²⁷, du PbZrO_3 ¹²⁸, $(\text{PbBa})\text{ZrO}_3$ ¹²⁸, BLaT ¹²⁹, ou un excès de Pb dans le PZT ¹³⁰. Le paradoxe est que de telles modifications de la structure s'accompagnent d'une diminution de la polarisation rémanente. Du et Chen ¹²⁷ ont observé qu'une barrière en $p\text{-Si}$ est plus efficace qu'une barrière en $n\text{-Si}$. Ce qui indique que c'est principalement une injection d'électrons et non de trous qui est impliquée dans le processus de la fatigue. Ceci a été la première expérience qui montre de façon convaincante que l'injection des charges, en particuliers d'électrons peut jouer un rôle crucial en termes

de fatigue. **Du et Chen** pensent que les électrons injectés réduisent les carences d'oxygène qui sont plus mobiles et peuvent facilement être ségrégués (ce qui augmente le taux de fatigue). Un autre phénomène associé à la nature de l'interface électrode-ferroélectrique est la corrélation entre la fatigue et l'effet d'épaisseur (cf. tableau I.2).

FE systems		Size effect		Fatigue behavior	
FES	Electrode	Size effect	Samples	Fatigue	Samples
BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , BST, PZT	Metal	Yes	BTO/metal, BST/Pt, PZT/Pt, Ni/SrTiO ₃ /Pt	Yes	BTO/metal, PZT/Pt
BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , BST, PZT	Electrolyte	No	BTO/LiCl	No	BTO/LiF
BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , BST, PZT	Oxide	No	PZT/RuO ₂ , BST/IrO ₂ , BST/SRO,	No	PZT/RuO ₂ , PZT/SRO,
SBT	Metal	No	PZT/LSCO	No	PZT/YBCO, PZT/LSCO
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Metal	Yes	SBT/Pt	No	SBT/Pt
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Metal	Yes	BIT/Ti-Ag	Yes	BIT/Au
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Oxide	No	BIT/CaRuO ₃	No	BIT/Sb-doped SnO ₂ , BIT/SRO
Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂	Metal	N/A	N/A	No	Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂ /Pt

Tableau I.2 : Couplage entre l'effet d'épaisseur et la fatigue pour différents systèmes ferroélectriques (d'après le travail de **Jin et Zhu ¹³¹).**

Il a été montré que les systèmes présentant un effet d'épaisseur sont substantiellement sujets à la fatigue. Des exemples de ce type incluent les structures Pt/PZT/Pt, Pt/BST/Pt et métal/BIT/métal. En revanche, les systèmes qui ne présentent pas d'effet d'épaisseur font toujours preuve d'excellente endurance à la fatigue (RuO₂ /PZT/RuO₂ et Pt/SBT/Pt par exemple).

D'autres propriétés comme la structure (composition ^{132, 133}, anisotropie ¹³⁴⁻¹³⁸), la microstructure du matériau (taille des grains ¹³⁹⁻¹⁴¹, porosité ¹⁴² ...), le dopage ¹⁴³⁻¹⁴⁵, l'excès ou le défaut de PbO ^{146, 147} (dans le cas spécifique du PZT) se sont également avérées des facteurs d'influence en termes de fatigue.

I.5.1.3 Changements des propriétés des matériaux induits par la fatigue

A part la dégradation de la polarisation rémanente, l'inclinaison du cycle d'hystérésis est aussi observée après fatigue. Cependant le changement du champ coercitif est plus subtil en couches minces puisque E_c peut augmenter ^{98, 148}, rester in affecté, ou diminuer légèrement ^{98, 100}. En céramique, E_c augmente généralement ¹¹⁰. La constante diélectrique est systématiquement dégradée ¹⁴⁹ aussi bien en couche mince qu'en céramique. Il survient également une dégradation des coefficients piézoélectriques tels que d_{33} ^{150,151} et d_{31} ¹⁰⁷. Les observations concernant l'évolution

des courants de fuite avec la fatigue sont contradictoires. Même si pour chaque chercheur, la fréquence et le nombre de cycles sont différents, des comparaisons relatives avant/après fatigue peuvent permettre de dégager des tendances pour des structures classiques Pt/PZT/Pt. Ainsi, les résultats de *Mihara et al.*¹⁵² et *Colla et al.*¹⁵⁰ montrent une diminution des courants de fuite avec le nombre de cycles des couches minces de PZT. *Stolichnov et al.*¹⁵³ observe aussi la même tendance sur des films de PLZT. Cependant *Scott et al.*¹¹⁸ et *Jia Ze et al.*¹⁵⁴ reportent une augmentation des courants de fuite des couches minces de PZT après fatigue. Pour les massifs, *Jiang et al.*¹³⁹ n'observe pas de changements significatifs en termes de résistance sur des céramiques de PLZT après fatigue, tandis que *Lupascu et al.*¹⁵⁵ reporte une augmentation concourante de la conductivité due à la fatigue sur une céramique commerciale de PZT. Il a été aussi découvert sur des films de PLZT que la fatigue diminuait substantiellement la tension de claquage¹⁵³.

Dans la littérature, des investigations ont été faites au sujet des modifications en termes de microstructure par suite de fatigue et les conclusions sont plutôt contradictoires. Par exemple, pour des céramiques morphotropiques de PLZT, *Pan et al.* trouve, en utilisant la diffraction aux rayons X, une augmentation du degré du caractère quadratique aux dépens de celui rhomboédrique après fatigue¹³⁴. *Menou et al.*¹⁵⁶ observe au contraire sur des films de PZT, une augmentation du degré de phase rhomboédrique aux dépens de la phase quadratique en utilisant la diffraction aux rayons X synchrotron. Des changements dans la configuration des domaines ont également été notés dans les ferroélectriques « fatigués ». *Kudzin et al.* reporte que la structure des domaines dans des monocristaux de BTO fatigués constitue une configuration de domaines opposés avec des arrangements tête-à-tête ou queue-à-queue de la polarisation rémanente¹⁰⁸. En couches minces, la microscopie à force atomique (AFM) ou la microscopie à force de balayage a été utilisée pour montrer que des basculements répétitifs ont pour conséquence la formation de domaines « gelés » contenant une polarisation non basculante, qui à son tour mène à la suppression de la polarisation rémanente^{157, 158}. En utilisant une technique similaire, *Liu et al.* a trouvé que le cyclage de fatigue mène à une augmentation des contraintes et du nombre de murs de domaine à 90° dans les couches minces de PZT ; au contraire, les contraintes internes et la configuration de domaines sont presque inchangées dans les films de SBT durant le processus de fatigue¹⁵⁹. Une étude de *Shvartsman et al.* révèle que la

concentration des domaines déformés induits par la fatigue est essentiellement plus élevée à proximité de l'interface électrode-ferroélectrique ¹⁶⁰.

Il existe une multitude d'articles qui indiquent que les déficits ou pertes d'oxygène peuvent jouer un rôle important dans la fatigue des matériaux ferroélectriques. En utilisant la spectroscopie d'électron Auger, *Scott et al.* ¹⁶¹ a observé (sur une structure Pt/PZT/Pt) qu'une zone déficitaire en oxygène est formée à l'interface électrode/ferroélectrique après fatigue. Des résultats similaires ont été reportés par *Mihara et al.* ¹⁵² plus tard pour une structure similaire. Cependant il y a différentes opinions concernant une possible émission d'oxygène durant la fatigue. *Pan et al.* prétend avoir observé l'oxygène être libéré des céramiques de PZT durant les cyclages de fatigue ¹⁶², tandis que *Nuffer et al.* pense que la libération d'oxygène durant le cyclage du PZT est négligeable ¹⁶³. Un autre phénomène étroitement lié à la fatigue concerne les microfissures. Certaines publications reportent l'observation de microfissures dans les céramiques ferroélectriques fatiguées ^{107, 164-169}. Cependant, il n'est pas encore clair si ces microfissures sont une conséquence ou une cause principale de la fatigue.

I.5.2 Modèles pour la fatigue de la polarisation

Différents modèles sont proposés par les auteurs pour expliquer le mécanisme de fatigue des films ferroélectriques. On peut ainsi trouver dans la littérature, les modèles suivants : modèles d'ancrage des murs de domaine, modèle de couche morte/de blocage, modèle d'inhibition de la nucléation, modèle de croissance dendritique, modèle d'imprint local, modèles mécaniques et microfissures, modèle de décomposition locale de phase (basculé induit par l'injection de charges).

I.5.2.1 Modèles d'ancrage des murs de domaine

Différentes approches existent en ce qui concerne le modèle d'ancrage des murs de domaine. Il y a celle qui inclut les porteurs de charges électroniques, celle qui inclut les dipôles de défaut et celle qui s'appuie sur les défauts de charge et les clusters de défauts.

- **Porteurs de charges électroniques**

Warren et ses collaborateurs ^{112, 170, 171} ont proposé un scénario de fatigue qui est basé sur le verrouillage de domaines par le piégeage de charges électroniques aux parois de domaines. Les charges électroniques piégées peuvent être stabilisées par la fatigue induite par la distorsion de l'octaèdre d'oxygène due aux vacances d'oxygène. Les auteurs expliquent ainsi que la fatigue est essentiellement une compétition entre les murs de domaines ancrés et ceux qui ne le sont pas. Notamment dans les systèmes endurants en termes de fatigue tels que le Pt/SBT/Pt et le LSCO/PZT/LSCO, l'ancrage des murs de domaines n'est pas nécessairement absent, mais plutôt le taux d'ancrage n'excède pas celui du « non-ancrage ».

- **Dipôles de défauts**

Poykko et Chadi ¹⁷² proposent un modèle microscopique de fatigue pour les oxydes pérovskites ferroélectriques. Ce modèle suppose que les défauts dipolaires sont formés par une combinaison de carences d'oxygène et les impuretés qui sont des ions métalliques. En utilisant les méthodes basées sur la théorie fonctionnelle de densité, il a été calculé que l'énergie de liaison d'une vacance d'oxygène à une impureté de Pt dans le PbTiO_3 est d'environ 2,9 eV. Le complexe de dipôles de défaut est fortement polaire et pourrait être stabilisé davantage par la capture d'électrons. Ces complexes de dipôles de défaut pourraient induire la fatigue dans les oxydes ferroélectriques en ancrant la polarisation de la maille environnante.

- **Défauts de charge et clusters de défauts**

Brennan ¹⁷³ propose un modèle de fatigue en considérant la formation de structures mésoscopiques consistant en des domaines opposés stabilisés par les plans des défauts chargés. Il montre qu'un défaut ionique peut induire un potentiel d'auto-piégeage pour un autre défaut du même genre en polarisant la maille environnante. Ce modèle mène à une atténuation logarithmique de la polarisation en fonction du nombre de cycles.

Yoo et Desu ^{174, 175} proposent un modèle quantitatif de fatigue des couches minces de PZT, basé sur le mouvement effectif unidimensionnel de défauts ioniques, soumises à

un champ électrique alternatif. Les défauts peuvent être piégés aux interfaces électrode-ferroélectrique, joints de grains, et/ou parois de domaines du fait de leur plus faibles énergies potentielles à ces sites par rapport à ceux dans le cœur du ferroélectrique. L'occlusion de défauts mène éventuellement à une perte de la polarisation rémanente.

Dawber et Scott ^{176, 177} proposent un autre modèle quantitatif de fatigue, où une expression analytique de $P(N)$ [la polarisation en fonction du nombre de cycles de fatigue] est donnée pour des couches minces ferroélectriques ABO₃. Basé sur les travaux d'Artl et ses collaborateurs sur la fatigue des céramiques pérovskites ¹⁷⁸⁻¹⁸⁰, ce modèle considère une électromigration préférentielle des carences d'oxygène conduite par un champ alternatif vers les régions proches de l'interface électrode-ferroélectrique. Dans cette région de l'interface, ces vacances subissent une transition de phase structurale en se mettant préférentiellement en ordre en rangées planaires bidimensionnelles qui sont perpendiculaires à la direction de polarisation et capables d'ancrer le mouvement des parois de domaines, en accord avec les arguments de Brennan ¹⁷³. En supposant que la polarisation rémanente après N cycles $P(N)$ est inversement proportionnelle à la concentration des vacances d'oxygène au voisinage de l'interface, ils donnent une expression analytique de $P(N)$ qui concorde avec la fatigue des systèmes Pt/PZT/Pt.

I.5.2.2 Modèle de couche morte/de blocage

En couches minces, il a été proposé que l'apparition et la croissance d'une couche d'interface de faible constante diélectrique par suite de cyclage est aussi une raison possible pour la fatigue ¹⁸¹⁻¹⁸³. Bien que la nature microscopique de cette couche soit encore inconnue, l'idée basique de ce modèle est très simple : au fur et à mesure que la couche d'interface croît, la tension (ou le champ) perçu(e) par le « bulk » ferroélectrique décroît et devient éventuellement insuffisant(e) pour basculer les domaines. Ceci mène à une suppression de la polarisation avec le nombre de cyclages, i.e la fatigue électrique. Le concept de la couche morte a été adopté par Bratkovsky et Levanyuk, qui ont montré que la croissance de cette couche peut interpréter l'inclinaison du cycle ferroélectrique durant la fatigue et ont conclu que cette couche peut en effet être la cause majeure de la fatigue ¹⁸³. Il faut noter que l'effet de l'injection de charges n'a pas été pris en considération dans ce modèle.

I.5.2.3 Modèle d'inhibition de la nucléation

Une vision différente de la réduction de la polarisation durant le cyclage dans les couches minces ferroélectriques a été suggérée par Colla et ses collaborateurs^{184, 185}. Ils divisent le basculement en deux étapes : (i) la nucléation des nouveaux domaines et (ii) la croissance des domaines existants. Dans ce contexte, la suppression du basculement peut être induite par le blocage de ces domaines existants avant qu'ils ne puissent créer un domaine macroscopique. Si tous les domaines existants avec des polarisations inversées sont inhibés (empêchés d'une manière ou d'une autre de se développer en domaines macroscopiques), les surfaces associées cessent de contribuer au basculement. Les auteurs ont appelé cela mécanisme de « seed inhibition » (en français «inhibition de germe»). Dans ce scénario, les domaines existants peuvent être bloqués par les défauts ioniques ou électroniques accumulés au voisinage de l'interface de l'électrode. Ils suggèrent que ces défauts peuvent être créés par un processus d'injection au voisinage de l'électrode : les électrons ou trous injectés des électrodes vers le film peuvent être piégés à des niveaux profonds et devenir immobilisés, produisant un défaut chargé, entraînant l'« inhibition de germe »¹⁸⁵.

I.5.2.4 Modèle de croissance dendritique

Duiker *et al.*¹⁰² propose un modèle théorique, pour expliquer la fatigue dans les couches minces ferroélectriques ; celui-ci est basé sur l'ionisation d'impact (par exemple la conversion dans le PZT de Ti^{4+} en Ti^{3+}) et la croissance dendritique résultante de filaments conducteurs déficitaires en oxygène. Dans ce modèle, il est supposé que des dendrites conductrices croissent de l'électrode supérieure vers l'électrode inférieure et une vacance d'oxygène devient permanemment attachée si elle touche plus d'un site sur un arbre dendritique ; cependant si une vacance touche seulement un site sur une dendrite existante, il y a une probabilité de dépendance à la température et une probabilité que la vacance se détache et s'éloigne de la dendrite. Par conséquent ce modèle prédit un faible taux de fatigue à des températures plus élevées, ce qui est consistant avec certaines observations expérimentales. Il prédit également une augmentation linéaire de la vitesse de basculement et trois régimes discrets de fatigue : (i) une décroissance rapide de la polarisation rémanente apparente pour les 10^7

premiers cycles correspondant au temps requis pour que les vacances d'oxygène atteignent un état d'équilibre, (ii) un long plateau où $P_s(N)$ reste constant à cause de la longueur plus courte des dendrites par rapport à l'épaisseur du film, (iii) et finalement un régime d'affaiblissement logarithmique ou plus abrupt où une grande partie du film est éliminée en termes de participation au basculement par les longues dendrites embranchées. Il a été également montré que la prédiction de $P_s(N)$ par cette théorie en utilisant les simulations de Monte Carlo est comparable aux données expérimentales collectées des couches minces de PZT sol-gel ¹⁰².

I.5.2.5 Modèle d'imprint local

Shur *et al.* ^{186, 187} propose une approche cinétique pour expliquer l'effet de la fatigue dans les couches minces ferroélectriques. Ce modèle considère l'évolution de la surface de basculement durant les cycles de basculement accompagnée par une formation et une croissance de domaines cinétiquement gelés. Ce modèle considère qu'il y a un champ de dépolarisation résiduel (i.e. le champ de dépolarisation moins le champ externe d'écrantage) après l'inversion de la polarisation dû au gap diélectrique de surface existant. Le lent processus de compensation du champ résiduel par l'écrantage de la couche ferroélectrique mène à l'apparition du champ de polarisation interne pour les impulsions alternatives avec une période beaucoup plus courte que la constante de temps d'écrantage de la couche ferroélectrique. Les auteurs supposent que la fatigue est induite par une formation spontanée d'un champ de polarisation interne spatialement non-uniforme (imprint cinétique) due à l'écrantage retardé du champ de dépolarisation par la couche ferroélectrique, ce qui supprime la nucléation de nouveaux domaines et ralentit l'inversion de la polarisation. Les mécanismes d'écrantage de la couche ferroélectrique discutés dans ce modèle incluent (i) la réorientation des dipôles de défauts, (ii) la redistribution des charges de la couche ferroélectrique ou des porteurs, et (iii) les charges injectées de l'électrode. Les auteurs montrent que les résultats de simulation informatique utilisant cette idée sont en bon accord avec les données de fatigue collectées à partir de leurs films de PZT sol-gel.

I.5.2.6 Modèle de décomposition locale de phase : basculement induit par injection de charges

Très récemment, X. J. Lou et ses collègues¹⁸⁸ montraient que les films de PZT subissaient une décomposition locale de phase de la structure pérovskite à une phase semblable à une phase pyrochlore (contenant peut-être des clusters de Ti/Zr-O) durant la fatigue bipolaire. D'après eux, la polarisation rémanente initiale du film fatigué est totalement restaurée après recuit sous oxygène à 600°C pendant 10 min, suivant une (ré)croissance d'une phase pyrochlore à une phase pérovskite. Ils trouvent une consistance de leurs résultats expérimentaux avec ceux d'autres chercheurs sur des couches minces de PZT, des céramiques de PZT et des monocristaux de BTO¹⁸⁹, ce qui suggérerait fortement que la décomposition locale de phase est la raison générique de la fatigue électrique des ferroélectriques. Pour expliquer leurs résultats expérimentaux, les auteurs mettent au point une théorie de fatigue basée sur le basculement induit par injection de charges. Selon cette théorie, la fatigue est causée par une décomposition locale de phase initiée par un phénomène de basculement induit par injection de charges (par abréviation, le phénomène s'appelle LPD-SICI : local phase decomposition- switching-induced charge injection)^{188, 189}. Ce modèle s'appuie sur différents autres modèles déjà existants dans la littérature. Il montre par exemple qu'il y a un fort champ de dépolarisation qui est créé (par les charges liées à la surface du matériau ferroélectrique) dans les zones des électrodes et qui est de l'ordre de quelques MV/cm ($E_{bc} \sim P_r / \epsilon_i \epsilon_0$ où P_r est la polarisation rémanente et ϵ_i est la constante diélectrique à l'interface). Les nucléus doivent subir ce champ extrêmement élevé pendant chaque cycle de fatigue. Les auteurs pensent qu'avec un champ de dépolarisation aussi élevé, un fort courant injecté des électrodes se produit et est probablement déterminé par l'équation ci-dessous (39) qui est définie par la relation de Fowler-Nordheim^{88, 188, 189}.

$$J = C_{FN} E_{bc}^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m^*} (q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar E_{bc}}\right], \quad (\text{I.3})$$

(où C_{FN} est le coefficient de Fowler-Nordheim) qui dépend de la hauteur de barrière ϕ_B et la masse effective m^* de l'électron à l'interface. Avec un tel courant tunnel aussi élevé, les auteurs pensent qu'on peut raisonnablement s'attendre à une décomposition

locale de phase dans les sites de nucléation des domaines. Ce qui serait la cause de la fatigue de deux manières : d'une part le champ appliqué au bulk (couche ferroélectrique) du film est réduit de façon significative après décomposition en raison de la faible constante diélectrique de la couche dégradée, i.e. une structure de condensateurs en série [la constante diélectrique de la pyrochlore est ~30, un ordre de grandeur plus faible que celui du PZT (~400)] ; d'autre part, on peut voir que les endroits les plus probables où la décomposition de phase se produit sont les sites de nucléation des domaines. L'effondrement des nucléus et la diminution du nombre de sites de nucléation disponibles pendant le cyclage électrique rendent également le basculement plus difficile. Le modèle LPD-SICI suggère que les interfaces film-électrode (ou film-tout autre couche d'interface insérée) sont des facteurs clés déterminant les propriétés de fatigue des ferroélectriques aussi bien en couche mince que sous forme massive. Ces couches d'interface modifieraient les propriétés de fatigue en influant sur les propriétés interfaciales telles que ϕ_B , m^* , ε_i et les propriétés de la couche ferroélectrique telles que la taille des grains et P_r . Les auteurs établissent une expression analytique entre $P_r(N)$ et $P_r(0)$ qui sont respectivement les polarisations rémanente avant et après fatigue.

$$\frac{P_r(N)}{P_r(0)} = D \exp \left\{ -AN \frac{C_{FN} P_r^3}{27 \varepsilon_i^3 \varepsilon_0^3} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*} (q\phi_B)^{3/2} \varepsilon_i \varepsilon_0}{q\hbar P_r} \right] \right\} + F, \quad (\text{I.4})$$

où A est la probabilité de décomposition par unité de densité de puissance par cycle et $P_r(0)D$ et $P_r(0)F$ sont respectivement les polarisations rémanentes « avec fatigue » et « sans fatigue », quand N tend vers l'infini. $D+F=1$ et F est en pratique beaucoup plus faible que D.

En partant de l'équation (I.4), les auteurs affirment que le système ferroélectrique est plus résistif en termes de fatigue si les valeurs ϕ_B , m^* et ε_i sont augmentées et P_r , $A(N,T)$ et la taille des grains sont diminués de quelle manière que ce soit. Cette corrélation est réversible. Un autre phénomène évoqué est la corrélation entre l'effet d'épaisseur et la fatigue (discuté plus haut). Pour X. J. Lou⁸⁸ il est évident que pour accroître la résistance à la fatigue, le rapport P_r/ε_i doit être minimisé et le moyen conventionnel d'y arriver est d'utiliser des électrodes d'oxyde pour le PZT. L'utilisation des électrodes d'oxyde maintiendrait une forte constante diélectrique interfaciale, ce qui libérerait le film ferroélectrique de l'effet d'épaisseur. Il explique

que les structures Pt/SBT/Pt et Pt/BLT/Pt éviteraient ce problème du fait de la faiblesse de P_r contre une forte constante diélectrique (~ 400). Il ajoute dans son argumentation que depuis quelques années, les chercheurs s'intéressent à l'obtention de fortes P_r ($\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) par la croissance épitaxiale du PZT mais que le modèle LPD-SICI indique que bien que ces échantillons puissent être excellents d'un point de vue structural et électrique, leurs propriétés en termes de fatigue sont plutôt pauvres du fait de leurs fortes valeurs de P_r .

Synthèse des modèles de fatigue ferroélectrique :

Après cet état de l'art de la fatigue et des modèles existants à cet effet, on peut se rendre compte de la diversité des scénarios suggérés par les différents chercheurs. Clairement, il y a une partie des auteurs qui attribue la fatigue aux propriétés intrinsèques à la couche ferroélectrique (structure de domaines et des murs de domaines...) tandis que pour un autre groupe d'auteurs la fatigue est un phénomène dont l'origine est localisée aux interfaces ferroélectrique/électrode. Pour l'heure, tous les modèles sont constructifs mais aucun ne fait l'unanimité, preuve qu'il y a encore du travail à faire sur le sujet.

I.6 Conclusion

A l'issue de ce tour d'horizon sur les effets d'interfaces, on réalise l'étendue de l'influence que peuvent avoir les électrodes et les interfaces ferroélectrique-électrode sur les performances des films ferroélectriques. On peut également se rendre compte de la complexité du problème et de la diversité des interprétations dans la littérature. Evidemment, des facteurs autres que les interfaces (tels que les conditions de croissance et cristallisation) influent également sur ces propriétés mais on peut tout de même discerner l'effet des électrodes et des interfaces qu'elles créent avec la couche ferroélectrique.

Des deux électrodes de la structure EFE classique, l'électrode inférieure est celle qui a l'effet dominant sur les propriétés microstructurales de la couche ferroélectrique : orientation cristallographique, taille des grains, densité, inter diffusion électrode-

ferroélectrique, contraintes...mais on ne peut pas négliger l'influence de l'électrode supérieure surtout lorsqu'on aborde la question de l'effet des interfaces sur la dégradation des propriétés électriques des films ferroélectriques lorsque leur épaisseur diminue. Concernant ce point, on remarque que bien que les modèles existants sur le sujet soient différents, il est indéniable que l'interface électrode/ferroélectrique joue un rôle important en ce qui concerne cette dépendance des propriétés électriques de l'épaisseur. La fatigue des ferroélectriques est diversement expliquée par des modèles différents mais le fait que ceux-ci évoquent souvent l'interface ferroélectrique/électrode ou la nature du matériau utilisé comme électrode n'est pas à ignorer. Une synthèse de cette étude bibliographique laisse apparaître le fait que l'effet d'interface n'est pas encore parfaitement élucidé et c'est en cela que notre travail est d'intérêt puisque constituant une contribution à la compréhension de cet effet qu'il est primordial de cerner afin d'optimiser les structures ferroélectriques que la dynamique actuelle de la nanotechnologie veut de plus en plus minces.

Références :

- 1 F. Tyholdt, F. Calame, K. Prume, H. Ræder, P. Muralt, Chemically derived seeding layer for {100}-textured PZT thin films, *J Electroceram* 19, pp. 311–314 (2007).
- 2 C. Millon, C. Malhaire, D. Barbier, Ti and TiO_x seeding influence on the orientation and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films, *Sensors and Actuators A* 113, pp. 376–381 (2004).
- 3 Zhan Jie Wang, Jia Ru Chu, Ryotaro Maeda, Hiroyuki Kokawa, Effect of bottom electrodes on microstructures and electrical properties of sol–gel derived Pb(Zr_{0.53} Ti_{0.47})O₃ thin films, *Thin Solid Films* 416 (2002) 66–71.
- 4 Seung-Hyun Kim, D.-Y. Park, H.-J. Woo, D.-S. Lee, J. Ha, Cheol Seong Hwang, I.-B. Shim, Orientation effects in chemical solution derived Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O₃ thin films on ferroelectric properties, *Thin Solid Films* 416 (2002) 264–270.
- 5 Woo Sik Kim, Jun-Kyu Yang, Hyung-Ho Park, Influence of preferred orientation of lead zirconate titanate thin film on the ferroelectric properties, *Applied Surface Science* 169-170 (2001) 549-552.
- 6 B.G. Chae, Y.S. Yang, S.H. Lee, M.S. Jang, S.J. Lee, S.H. Kim, W.S. Baek, S.C. Kwon, Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films deposited on metallic LaNiO₃ and Pt electrodes, *Thin Solid Films* 410 (2002) 107–113.
- 7 Thibault Haccart, Elaboration et caractérisation de films minces piézoélectriques de PZT et de PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique-Intégration dans les microsystèmes, thèse de l'Université de Valenciennes, N° d'ordre 0033 (2000).
- 8 W. R. Buessem, L. E. Cross, A. K. Goswami, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1) (1996) 33.
- 9 M. P. Mcneal, S. J. Jang, R. E. Newnham, *J. Appl. Phys.* 83 (6) (1998) 3288.
- 10 M.S. Chen, J.M. Wu, T.B. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 4870.
- 11 C. J. Kim, D. S. Yoon, J. S. Lee, C. G. Choi, W. J. Lee, K. No, *J. Appl. Phys.* 76, 7478 (1994).

- 12 X.-H. Du, U. Belegundu, K. Uchino, Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in lead zirconate titanate: theoretical expectation for thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 5580–5587 (1997).
- 13 X.-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, K. Uchino, Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 2421–2423 (1998).
- 14 S. Hiboux, P. Muralt, Piezoelectric and dielectric properties of sputter deposited (111), (100) and random-textured Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) thin films, *Ferroelectrics*, vol. 224, pp. 315–322 (1999).
- 15 H. Fujita, M. Imade, M. Sakashita, A. Sakai, S. Zaima, Y. Yasuda, *Appl. Surf. Sc.*, 134, 159-160 (2000).
- 16 D. V. Taylor, D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1615 (2000).
- 17 T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasamai, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, No. 9, pp. 7607-7611 (2008).
- 18 Ronit Kar-Gupta, T. A. Venkatesh, Electromechanical response of piezoelectric composites: Effects of geometric connectivity and grain size, *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 3810–3823 (2008).
- 19 F. Xu, S. Trolier-McKinstry, W. Ren, and Baomin Xu, Z.-L. Xie and K. J. Hemker, Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, N°2, pp. 1336-1348 (2001).
- 20 X. Du, U. Belegundu, and K. Uchino. Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate: Theoretical Expectation for Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (9A): 5580, 1997.
- 21 M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang and L. E. Cross, *Ferroelectrics* 99 (1989) 13.
- 22 X. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (19): 2421, 1998.

- 23 A.Z. Simões, M.A. Ramírez, E. Longo, J.A. Varela, Leakage current behavior of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films deposited on different bottom electrodes, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 72–76.
- 24 Mikaël Detalle, Elaboration et caractérisations de films ferroélectriques relaxeurs de PMN-PT : intégration sur silicium et applications MEMS. , thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, (2008).
- 25 Ming-Ming Zhang, Ze Jia, Tian-Ling Ren, Effects of electrodes on the properties of sol-gel PZT based capacitors in FeRAM, *Solid-State Electronics* 53 (2009), pp. 473–477.
- 26 Nicolas Menou and Hiroshi Funakubo, Preparation of (111)-Oriented SrRuO_3/Pt Electrodes for $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Based Ferroelectric Capacitors: Grain Size and Roughness Impact, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 2 (2008), pp. 1003-1007.
- 27 Sung-Tae Kim, Hyun-Ho Kim, Moon-Yong Lee and Won-Yon Lee, Investigation of Pt/Ti Bottom Electrodes for $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol 36, (1997), pp. 294-300.
- 28 D. Kaewchinda, T. Chairaungsri, M. Naksata, S.J. Milne, R. Brydson, TEM characterisation of PZT films prepared by a diol route on platinised silicon substrates, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1277-1288.
- 29 C.C. Mardare, T. E. Joanni, A.I. Mardare, C.P.M. de Sá, P.B. Tavares, The performance of Zr as barrier layer for Pt bottom electrodes in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors, *Thin Solid Films* 483 (2005) 21– 26.
- 30 K. B. Lee, S. Tirumala, and S. B. Desu, Highly c-axis oriented $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films grown on Ir electrode barrier and their electrical properties, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 10, (1999).
- 31 Zhan Jie Wang, Jia Ru Chu, Ryotaro Maeda, Hiroyuki Kokawa, Effect of bottom electrodes on microstructures and electrical properties of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films, *Thin Solid Films* 416 (2002) 66–71.
- 32 Ta-Jeng Wu, Dah-Shyang Tsai, Structure and properties of PZT thin films on strontium ruthenate and calcium ruthenate electrodes, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 88–95.

- 33 Lulu Zhang, Masaaki Ichiki, Ryutaro Maeda, Residual stresses in Pt bottom electrodes for sol-gel derived lead zirconate titanate thin films, *Journal of the European Ceramic Society* 24 1673–1676 (2004).
- 34 Feizhou He, B. O. Wells and S. M. Shapiro, Strain Phase Diagram and Domain Orientation in SrTiO₃ Thin Films, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, Vol. 94, 176101 (2005).
- 35 http://www.nsls.bnl.gov/newsroom/publications/activityreport/2005/pdf/sh_mat_sci_2.pdf
- 36 Won Woong Jung, Si Kyung Choi, Soon Yong Kweon & Seung Jin Yeom, Platinum (100) Hillock Growth in Pt/Ti Electrode Stack for SrBi₂Ta₂O₉ Ferroelectric Random Access Memory, *Journal of Electroceramics*, vol. 13 (2004), pp. 55–63.
- 37 Hyo-Jin Nam, Duck-Kyun Choi, Won-Jong Lee, Formation of hillocks in Pt/Ti electrodes and their effects on short phenomena of PZT films deposited by reactive sputtering, *Thin Solid Films* 371 (2000), pp. 264-271.
- 38 Kenji Takahashi, Takahiro Oikawa, Keisuke Saito, Hironori Fujisawa, Masaru Shimizu and Hiroshi Funakubo, Thermal Stability of SrRuO₃ Bottom Electrode and Electric Property of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film Deposited on SrRuO₃, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 41 (2002) pp. 6873–6876.
- 39 Valentino R. Cooper and Karin M. Rabe, Enhancing piezoelectricity through polarization-strain coupling in ferroelectric superlattices, *PHYSICAL REVIEW B* 79, 180101 (R) (2009).
- 40 H. Wu, Y.G. Zhan, H.Z. Xing, W.Z. Shen, Size effect on SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ ferroelectric ultrathin film capacitor, *Solid State Communications* 149 (2009) 802-805.
- 41 S. P. Beckman, Xinjie Wang, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, Ideal barriers to polarization reversal and domain-wall motion in strained ferroelectric thin films, *PHYSICAL REVIEW B* 79, 144124 (2009).
- 42 W. J. Jie, Y. Zhang, Effects of bottom electrodes on dielectric properties of epitaxial 2% Mn doped Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films, *J Mater Sci : Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-009-9884-5 (2009).
- 43 S. Hyun and K. Char, Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric SrTiO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 2, 9 July 2001.

- 44 I. P. Pronin, E. Yu. Kaptelov, A. V. Gol'tsev, and V. P. Afanas'ev, The Effect of Stresses on Self-Polarization of Thin Ferroelectric Films, *Physics of the Solid State*, Vol. 45, No. 9, 2003, pp. 1768–1773.
- 45 H. H. A. Krueger, Stress Sensitivity of Piezoelectric Ceramics: Part 1. Sensitivity to Compressive Stress Parallel to the Polar Axis, *J. Acoust. Soc. Am.* 42, 636 (1967); 43,576 (1968); 43, 583 (1968).
- 46 D. Berlincourt, Piezoelectric ceramics: Characteristics and applications, *J. Acoust. Soc. Am.* 70, 1586 (1981).
- 47 Seshu B. Desu, Influence of Stresses on the Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2981 (1993).
- 48 B. A. Tuttle, J. A. Voigt, T. J. Garino, D. C. Goodnow, R. W. Schwartz, D. L. Lamppa, T. J. Headley, and M. O. Eatough, in *Proceedings of the IEEE 8th International Symposium on Applied Ferroelectrics* (IEEE, New York, 1992), pp. 344-348.
- 49 Jae-Wung Lee, Chee-Sung Park, Miyoung Kim, and Hyoun-Ee Kim, Effects of Residual Stress on the Electrical Properties of PZT Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [4] 1077–1080 (2007).
- 50 Keisuke Fujito, Naoki Wakiya, Nobuyasu Mizutani and Kazuo Shinozaki, Stress Control and Ferroelectric Properties of Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Film on Si Substrate with Buffer Layers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, N° 9B, pp. 6900-6904 (2005).
- 51 Yue Zheng, Biao Wang, C.H. Woo, Effects of interface dislocations on properties of ferroelectric thin films, *J. Mech. Phys. Solids* 55 (2007) 1661–1676.
- 52 J. A. Thornton and D. W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, *Thin Solid Films* 117, 5-31 (1989).
- 53 Y. Kumura, T. Ozaki, H. Kanaya, O. Hidaka, Y. Shimojo, S. Shuto, Y. Yamada, K. Tomioka, K. Yamakawa, S. Yamazaki, D. Takashima, T. Miyakawa, S. Shiratake, S. Ohtsuki, I. Kunishima, A. Nitayama, A SrRuO₃/IrO₂ top electrode FeRAM with Cu BEOL process for embedded memory of 130 nm generation and beyond, *Solid-State Electronics* 50 (2006), pp. 606-612.

- 54 Mitsuaki Izuha, Kazuhide Ade and Noburu Fukushima, Electrical Properties of All-Perovskite Oxide (SrRuO₃/Ba_xSr_{1-x}TiO₃/SrRuO₃) Capacitors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, (1997), pp. 5866-5869.
- 55 R. Plonka, R. Dittmann, N. A. Pertsev, E. Vasco, and R. Waser, Impact of the top electrode material on the permittivity of single-crystalline Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 86, 202908 (2005).
- 56 Ye Chen and Paul C. McIntyre, Effects of chemical stability of platinum/lead zirconate titanate and iridium oxide/lead zirconate titanate interfaces on ferroelectric thin film switching reliability, *Appl. Phys. Lett.* 91, 232906 (2007).
- 57 Lucian Pintilie, Ionela Vrejoiu, Dietrich Hesse and Marin Alexe, The influence of the top-contact metal on the ferroelectric properties of epitaxial ferroelectric Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films, *J. Appl. Phys.* 104, 114101 (2008).
- 58 Eun Gu Lee, Jin Seong Park, Jae Gab Lee, Ferroelectric properties of crystalline oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films prepared by sol-gel technique, *Thin Solid Films*, Vol. 312 (1998), pp. 228-231.
- 59 Eun Gu Lee, Jae Gab Lee, Sun Jae Kim, Effects of the deposition and patterning processes of the top electrode on the ferroelectric properties of Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt thin film capacitors, *J. Mater. Sci.*, Vol. 42 (2007), pp. 3772-3777.
- 60 G. A. C. M. Spierings, G. J. M. Dormans, W. G. J. Moors, M. J. E. Ulenaers, and P. K. Larsen, Stresses in Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt thin-film stacks for integrated ferroelectric capacitors, *J. Appl. Phys.* 78, 1926 (1995).
- 61 B. Vilquin, G. Le Rhun, R. Bouregba, G. Poullain, H. Murray, Effect of in situ Pt bottom electrode deposition and of Pt top electrode preparation on PZT thin films properties, *Applied Surface Science* 195 (2002), pp. 63–73.
- 62 L.A. Bursill, I. Reaney, D.P. Vijay, S.B. Desu, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1521.
- 63 K. Niwa, Y. Kotoka, M. Tomotani, H. Ashida, Y. Goto, S. Otani, *Acta Mater.* 48 (2000) 4755.
- 64 K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki, K. Torii, Y. Fujusaki, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3188.

- 65 A. K. Tagantsev and G. Gerra, Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films, *J. Appl. Phys.* 100, 051607 (2006).
- 66 A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* 78,2623 (1995).
- 67 C. J. Brennan, *Ferroelectrics* 132, 245 (1992).
- 68 S. L. Miller, R. D. Nasby, J. R. Schwank, M. S. Rogers, and P. V. Dressendorfer, *J. Appl. Phys.* 58, 6463 (1990).
- 69 A. K. Tagantsev and I. A. Stolichnov, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1326 (1999).
- 70 O. G. Vendik and S. P. Zubko, *J. Appl. Phys.* 82, 4475 (1997).
- 71 A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, and N. Setter, in *Science and Technology of Electroceramic Thin Films*, NATO ASI, edited by O. Auciello and R. Waser (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995), pp. 301–314.
- 72 J. F. M. Cillessen, M. W. J. Prins, and R. W. Wolf, *J. Appl. Phys.* 81, 2777 (1997).
- 73 Alexander K. Tagantsev, Igor Stolichnov, and Nava Setter, Nature of nonlinear imprint in ferroelectric films and long-term prediction of polarization loss in ferroelectric memories, *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, No. 11, (2004).
- 74 C. J. Brennan, *Integr. Ferroelectr.* 7, 93 (1995).
- 75 J. G. Simmons, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2581 (1971).
- 76 A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, *Phys. Rev. B* 61, 15042 (2000).
- 77 A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, and N. Setter, *J. Electroceram.* 11, 5 (2003).
- 78 A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. B* 34, 5883 (1986).
- 79 A. K. Tagantsev, *Phase Transitions* 35, 119 (1991).
- 80 S. M. Kogan, *Sov. Phys. Solid State* 5, 2069 (1964).

- 81 W. Ma and L. E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* 79, 4420 (2001).
- 82 K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, and T. Kawakubo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 36, 5846 (1997).
- 83 K. Abe, N. Yanase, T. Yasumoto, and T. Kawakubo, *J. Appl. Phys.* 91, 323 (2002).
- 84 A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, *Phys. Rev. Lett.* 94, 107601 (2005).
- 85 M. D. Glinchuk and A. N. Morozovska, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 3517 (2004).
- 86 R. Kretschmer and K. Binder, *Phys. Rev. B* 20, 1065 (1979).
- 87 R. Bouregba, G. Le Rhun, G. Poullain, and G. Leclerc, Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ thin-film capacitors, *J. Appl. Phys.* 99, 034102 (2006).
- 88 X. J. Lou, Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials, *J. Appl. Phys.* 105, 024101 (2009).
- 89 E. L. Colla, A. K. Tagantsev, A. L. Kholkin, and N. Setter, *Integr. Ferroelectr.* 10, 289 (1995).
- 90 W. J. Merz and J. R. Anderson, *Bell Lab. Rec.* 33, 335 (1955).
- 91 T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. P. de Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 33, 3996 (1994).
- 92 M. Grossmann, D. Bolten, O. Lohse, U. Boettger, R. Waser, and S. Tiedke, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1894 (2000).
- 93 P. J. Schorn, D. Brauhaus, U. Bottger, R. Waser, G. Beitel, N. Nagel, and R. Bruchhaus, *J. Appl. Phys.* 99, 114104 (2006).
- 94 E. L. Colla, A. K. Tagantsev, A. L. Kholkin, and N. Setter, *Integr. Ferroelectr.* 10, 289 (1995).
- 95 V. Chikarmane, C. Sudhama, J. Kim, J. Lee, A. Tasch, and S. Novak, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 1562 (1992).

- 96 R. Ramesh, W. K. Chan, B. Wilkens, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidas, D. K. Fork, J. Lee, and A. Safari, *Integr. Ferroelectr.* 1, Issue 1, pp. 1-15 (1992).
- 97 K. Lee, B. R. Rhee, and C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 79, 821 (2001).
- 98 S. B. Majumder, Y. N. Mohapatra, and D. C. Agrawal, *Appl. Phys. Lett.* 70, 138 (1997).
- 99 M. Grossmann, D. Bolten, O. Lohse, U. Boettger, R. Waser, and S. Tiedke, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1894 (2000).
- 100 B. G. Chae, C. H. Park, Y. S. Yang, and M. S. Jang, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2135 (1999).
- 101 D. J. Taylor, P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, and A. E. M. Deveirman, *Integr. Ferroelectr.* 7, 123 (1995).
- 102 H. M. Duiker, P. D. Beale, J. F. Scott, C. A. P. de Araujo, B. M. Melnick, J. D. Cuchiaro, and L. D. McMillan, *J. Appl. Phys.* 68, 5783 (1990).
- 103 C. J. Brennan, R. D. Parrella, and D. E. Larsen, *Ferroelectrics* 151, 33 (1994).
- 104 E. Paton, M. Brazier, S. Mansour, and A. Bement, *Integr. Ferroelectr.* 18, 29 (1997).
- 105 G. L. Yuan, J. M. Liu, Y. P. Wang, D. Wu, S. T. Zhang, Q. Y. Shao, and Z. G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3352 (2004).
- 106 Q. Y. Jiang, E. C. Subbarao, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* 75, 7433 (1994).
- 107 D. Wang, Y. Fotinich, and G. P. Carman, *J. Appl. Phys.* 83, 5342 (1998).
- 108 A. Y. Kudzin, T. V. Panchenko, and S. P. Yudin, *Sov. Phys. Solid State* 16, 1589 (1975).
- 109 M. Brazier, S. Mansour, and M. McElfresh, *Appl. Phys. Lett.* 74, 4032 (1999).
- 110 W. L. Warren, B. A. Tuttle, and D. Dimos, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1426 (1995).
- 111 W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, R. D. Nasby, and G. E. Pike, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1018 (1994).

112 W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, R. W. Schwartz, P. J. Clews, and D. C. McIntyre, *J. Appl. Phys.* 77, 6695 (1995).

113 H. N. Alshareef, O. Auciello, and A. I. Kingon, *J. Appl. Phys.* 77, 2146 (1995).

114 R. Ramesh, W. K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidas, D. K. Fork, J. Lee, and A. Safari, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1537 (1992).

115 C. B. Eom, R. B. Vandover, J. M. Phillips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava, R. M. Fleming, and D. K. Fork, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2570 (1993).

116 R. Ramesh, J. Lee, T. Sands, V. G. Keramidas, and O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.* 64, 2511 (1994).

117 T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1522 (1994).

118 C. A. P. de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott, *Nature (London)* 374, 627 (1995).

119 B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, *Nature (London)* 401, 682 (1999).

120 G. L. Yuan, J.-M. Liu, S. T. Zhang, D. Wu, Y. P. Wang, and Z. G. Liu, H. L. W. Chan and C. L. Choy, Low-temperature switching fatigue behavior of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 6, pp. 954-956 (2004).

121 H. N. Al-Shareef, D. Dimos, T. J. Boyle, W. L. Warren, and B. A. Tuttle, Qualitative model for the fatigue-free behavior of SrBi₂Ta₂O₉, *Appl. Phys. Lett.* 68 (5), pp. 690-692 (1996).

122 Z. G. Zhang, J. S. Liu, Y. N. Wang, J. S. Zhu, F. Yan, X. B. Chen, and H. M. Shen, Fatigue characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ thin films prepared by metalorganic decomposition, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 6, pp. 788-790 (1998).

123 Jaemoon Pak, Sungmin Park, Kuangwoo Nam, Gwangseo Park, Ferroelectric and fatigue-free properties of Au/(Bi,La)₄Ti₃O₁₂/ITO thin film capacitors by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* (2009), doi:10.1016/j.tsf.2009.10.037.

124 S. Thakoor, *J. Appl. Phys.* 75, 5409 (1994).

- 125 Q. Y. Jiang, E. C. Subbarao, and L. E. Cross, *Ferroelectrics* 154, 119 (1994).
- 126 Q. Y. Jiang, W. W. Cao, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 211 (1994).
- 127 X. F. Du and I. W. Chen, *J. Appl. Phys.* 83, 7789 (1998).
- 128 D. H. Kang, Y. J. Maeng, S. H. Shin, J. H. Park, and K. H. Yoon, *Ferroelectrics* 260, 125 (2001).
- 129 D. Bao, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *J. Phys. D* 35, L1 (2002).
- 130 J. K. Yang, W. S. Kim, and H. H. Park, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 39, 7000 (2000).
- 131 H. Z. Jin and J. Zhu, *J. Appl. Phys.* 92, 4594 (2002).
- 132 Q. Y. Jiang, E. C. Subbarao, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* 75, 7433 (1994).
- 133 W. J. Lin, T. Y. Tseng, S. P. Lin, S. L. Tu, H. Chang, and S. J. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1065 (1997).
- 134 W. Y. Pan, C. F. Yue, and B. A. Tuttle, in *Ceramic Transactions, Ferroelectric Films*, edited by A. S. Bhalla and K. M. Nair, 1992, Vol. 25, pp. 385–397.
- 135 S. A. Mansour and R. W. Vest, *Integr. Ferroelectr.* 1, 57 (1992).
- 136 W. S. Kim, J. K. Yang, and H. H. Park, *Appl. Surf. Sci.* 169–170, 549 (2001).
- 137 K. Takemura, M. Ozgul, V. Bornand, S. Trolier-McKinstry, and C. A. Randall, *J. Appl. Phys.* 88, 7272 (2000).
- 138 F. Chu and G. Fox, *Integr. Ferroelectr.* 33, 19 (2001).
- 139 Q. Y. Jiang, E. C. Subbarao, and L. E. Cross, *Acta Metall. Mater.* 42, 3687 (1994).
- 140 F. Yan, P. Bao, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and Y. N. Wang, *Thin Solid Films* 406, 282 (2002).

- 141 J. S. Lee, C. S. Kim, and S. K. Joo, in IEEE Proceeding of the 12th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF), 2000 (unpublished), p. 595.
- 142 Q. Y. Jiang and L. E. Cross, *J. Mater. Sci.* 28, 4536 (1993).
- 143 E. M. Griswold, M. Sayer, D. T. Amm, and I. D. Calder, *Can. J. Phys.* 69, 260 (1991).
- 144 K. Aoki and Y. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 36, L1195 (1997).
- 145 R. D. Klissurska, K. G. Brooks, and N. Setter, *Ferroelectrics* 225, 977 (1999).
- 146 J. K. Yang, W. S. Kim, and H. H. Park, *Thin Solid Films* 377–378, 739 (2000).
- 147 Z. T. Song, J. X. Gao, X. R. Zhu, L. W. Wang, X. R. Fu, and C. L. Lin, *J. Mater. Sci.* 36, 4285 (2001).
- 148 I. W. Chen and Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 75, 4186 (1999).
- 149 A. Jiang, M. Dawber, J. F. Scott, C. Wang, P. Migliorato, and M. Gregg, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 42, 6973 (2003).
- 150 E. L. Colla, A. L. Kholkin, D. Taylor, A. K. Tagantsev, K. G. Brooks, and N. Setter, *Microelectron. Eng.* 29, 145 (1995).
- 151 P. Gerber, C. Kugeler, U. Ellerkmann, P. Schorn, U. Bottger, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* 86, 112908 (2005).
- 152 T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. P. de Araujo *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 33, 5281 (1994).
- 153 I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter, S. Okhonin, P. Fazan, J. S. Cross, and M. Tsukada, *J. Appl. Phys.* 87, 1925 (2000).
- 154 Jia Ze, Ren Tian-Liang, Liu Tian-Zhi, Hu Hong, Zhang Zhi-Gang, Xie Dan, Liu Li-Tian, Comparison of properties of Pt/PZT/Pt and Ru/PZT/Pt ferroelectric capacitors, *Chin. Phys. Lett.* Vol. 23, N°4 (2006) 1042.
- 155 D. C. Lupascu, S. Fedosov, C. Verdier, J. Rodel, and H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* 95, 1386 (2004).

- 156 N. Menou, C. Muller, I. S. Baturin, V. Y. Shur, and J. L. Hodeau, *J. Appl. Phys.* 97, 064108 (2005).
- 157 E. L. Colla, S. B. Hong, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, N. Setter, and K. No, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2763 (1998).
- 158 A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3191 (1996).
- 159 J. S. Liu, S. R. Zhang, L. S. Dai, and Y. Yuan, *J. Appl. Phys.* 97, 104102 (2005).
- 160 V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, C. Verdier, and D. C. Lupascu, *J. Appl. Phys.* 98, 094109 (2005).
- 161 J. F. Scott, C. A. P. de Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan, and R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.* 70, 382 (1991).
- 162 M. J. Pan, S. E. Park, C. W. Park, K. A. Markowski, S. Yoshikawa, and C. A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2971 (1996).
- 163 J. Nuffer, D. C. Lupascu, J. Rodel, and M. Schroeder, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3675 (2001).
- 164 H. C. Cao and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1783 (1994).
- 165 W. R. Salaneck, *Ferroelectrics* 4, 97 (1972).
- 166 K. Carl, *Ferroelectrics* 9, 23 (1975).
- 167 J. Nuffer, D. C. Lupascu, A. Glazounov, H. J. Kleebe, and J. Rodel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 2133 (2002).
- 168 J. Nuffer, D. C. Lupascu, and J. Rodel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1421 (2001).
- 169 H. Weitzing, G. A. Schneider, J. Steffens, M. Hammer, and M. J. Hoffmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1333 (1999).
- 170 W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, G. E. Pike, and H. N. AlShareef, *Integr. Ferroelectr.* 16, 77 (1997).

- 171 D. Dimos, H. N. AlShareef, W. L. Warren, and B. A. Tuttle, *J. Appl. Phys.* 80, 1682 (1996).
- 172 S. Poykko and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1231 (1999).
- 173 C. Brennan, *Integr. Ferroelectr.* 150, 198 (1993).
- 174 I. K. Yoo and S. B. Desu, *Phys. Status Solidi A* 133, 565 (1992).
- 175 I. K. Yoo and S. B. Desu, *Mater. Sci. Eng., B* 13, 319 (1992).
- 176 M. Dawber and J. F. Scott, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1060 _2000_; M. Dawber and J. F. Scott, *ibid.* 76, 3655 (2000).
- 177 J. F. Scott and M. Dawber, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3801 (2000).
- 178 G. Arlt and H. Neumann, *Ferroelectrics* 87, 109 (1988).
- 179 R. Lohkamper, H. Neumann, and G. Arlt, *J. Appl. Phys.* 68, 4220 (1990).
- 180 U. Robels and G. Arlt, *J. Appl. Phys.* 73, 3454 (1993).
- 181 P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. Vanveldhoven, *J. Appl. Phys.* 76, 2405 (1994).
- 182 J. J. Lee, C. L. Thio, and S. B. Desu, *J. Appl. Phys.* 78, 5073 (1995).
- 183 A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3177 (2000).
- 184 A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. L. Colla, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* 90, 1387 (2001).
- 185 E. L. Colla, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2478 (1998).
- 186 V. Y. Shur, E. L. Romyantsev, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, and I. S. Baturin, *Phys. Solid State* 44, 2145 (2002).
- 187 V. Y. Shur, E. L. Romyantsev, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, and I. S. Baturin, *J. Appl. Phys.* 90, 6312 (2001).

188 X. J. Lou, M. Zhang, S. A. T. Redfern, and J. F. Scott, Phys. Rev. Lett. 97, 177601 (2006).

189 X. J. Lou, M. Zhang, S. A. T. Redfern, and J. F. Scott, Phys. Rev. B 75, 224104 (2007).

Chapitre II

Croissance et caractérisations de films de PZT en fonction des électrodes

Le premier chapitre nous a permis de voir que bien qu'ils ne soient pas parfaitement identiques d'un auteur à l'autre, les effets d'interface électrode/ferroélectrique existent bel et bien et ont un impact important sur les propriétés des couches minces ferroélectriques. Dans ce deuxième chapitre, nous faisons un travail d'observation à travers la croissance et la caractérisation de films de PZT avec des configurations d'électrode différentes, en combinant une électrode métallique de Pt et un oxyde conducteur LaNiO_3 aussi bien en tant qu'électrode inférieure que supérieure (de manière à avoir les structures planaires suivantes : Pt/PZT/Pt, Pt/PZT/LNO/Si, LNO/PZT/Pt/Si et LNO/PZT/LNO). L'effet de la nature et de la position de l'électrode pourra ainsi être déterminé. Ainsi ce chapitre présente dans l'ordre la croissance des électrodes inférieures de LNO et Pt sur SiO_2/Si , la croissance des films de PZT, la croissance des électrodes supérieures de LNO et Pt, l'analyse des interfaces électrode/ferroélectrique par STEM/EDX et les caractérisations électriques des différentes structures EFE (Electrode/Ferroélectrique/Electrode) obtenues, pour une épaisseur de la couche de PZT donnée.

II.1 Croissance des films	63
II.1.1 Elaboration des électrodes inférieures	63
II.1.1.1 Elaboration des électrodes inférieures de Pt	63
II.1.1.2 Elaboration des électrodes inférieures de LNO.....	67
II.1.1.2.1 Etude de l'influence de la stœchiométrie des électrodes de LNO sur leur résistivité..	67
a) Dépôt in situ du LNO.....	69
b) Dépôt ex situ du LNO.....	71
c) Synthèse de l'étude de l'influence de la stœchiométrie des films de LNO sur leur résistivité.....	75
II.1.1.2.2 Influence de l'épaisseur des électrodes de LNO sur leur résistivité.....	79
II.1.1.2.3 Propriétés microstructurales des électrodes inférieures de LNO	81
II.1.2 Elaboration des films de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$	83
II.1.2.1 Analyses structurales et microstructurales des films de PZT	84
II.1.2.1.1 Analyses par diffraction aux rayons X des films de PZT.....	84
II.1.2.1.2 Analyses par MEB des films de PZT	85
II.1.2.1.3 Analyses par AFM des films de PZT	88
II.1.3 Elaboration des électrodes supérieures	89
II.2 Analyse des interfaces électrode/ferroélectrique par STEM/EDX	91
II.3 Caractérisations électriques des films de PZT	96
II.3.1 Mesures des courants de fuites	97
II.3.2 Propriétés diélectriques	98
II.3.3 Propriétés ferroélectriques	101
II.3.4 Propriétés piézoélectriques	104
II.4 Synthèse et conclusion	106

II.1 Croissance des films

La croissance (par pulvérisation cathodique rf magnétron) et les caractérisations des couches minces de PZT sont des techniques bien maîtrisées au sein de l'équipe MIMM depuis plusieurs années. C'est aussi le matériau ferroélectrique « vedette » en microélectronique et surtout dans les microsystèmes (capteurs, actionneurs, etc.) ces dernières années. Le PZT est donc largement utilisé pour différentes applications, notamment celles utilisant les capacités ferroélectriques sous la forme MIM (Métal-Isolant-Métal), d'où l'intérêt de ce matériau pour une investigation sur l'influence des électrodes et de leur nature sur les propriétés structurales, microstructurales et électriques.

Le substrat utilisé pour le dépôt des films de PZT est le silicium. Une couche de passivation SiO_2 (3000 Å) est nécessaire pour isoler électriquement le condensateur ferroélectrique du silicium. En effet, cette couche fait « à priori » office de barrière de diffusion lors des traitements thermiques subis par le PZT, évitant ainsi la diffusion des éléments du condensateur ferroélectrique vers le silicium ¹.

II.1.1 Elaboration des électrodes inférieures

La qualité de l'électrode inférieure est un facteur déterminant qui entre en jeu en termes de qualité de la structure, de la microstructure du film ferroélectrique mais également des interfaces et de facto de ses propriétés électriques. La croissance des électrodes inférieures de LaNiO_3 par pulvérisation cathodique rf magnétron sur SiO_2/Si a fait l'objet d'une étude lors de la thèse de [M. Detalle](#) ², notamment pour la croissance des couches minces de PZT et PMNT. Dans ce chapitre, en nous appuyant sur ce qui avait déjà été fait, nous apportons notre contribution en termes d'optimisation de la résistivité du LNO. Quant-aux électrodes de Pt/TiO_x , la croissance se fait depuis déjà plusieurs années au sein de l'équipe MIMM par pulvérisation cathodique ³.

II.1.1.1 Elaboration des électrodes inférieures de Pt

La couche de Pt adhère mal au SiO_2 donc une fine couche de TiO_x est nécessaire pour l'accrochage du Pt sur le substrat. Le rôle premier du TiO_x est donc de

servir de couche d'accrochage mais dans la bibliographie, il n'est pas rare de voir qu'elle peut avoir une influence sur l'énergie de surface du Pt et donc sur ses propriétés surfaciques en termes de sites de nucléation. Les paramètres de pulvérisation de nos électrodes inférieures de Pt/TiO_x sont répertoriés dans le tableau II.1 ci-dessous.

	Paramètres (TiO _x)	Paramètres (Pt)
<i>Nature de la cible</i>	Métallique (Ø 150 mm)	Métallique (Ø 150 mm)
<i>Distance cible-substrat</i>	75 mm	75 mm
<i>Pression</i>	15 mTorr	10 mTorr
<i>Gaz</i>	Ar	Ar
<i>Puissance rf</i>	400 W	200 W
<i>Température</i>	Ambiante	Ambiante
<i>Épaisseur</i>	10 nm	120 nm

Tableau II.1 : Synthèse des paramètres de dépôts des électrodes inférieures de TiO_x/Pt.

Les vitesses de dépôt respectives des couches de TiO_x et Pt sont de 50 Å/min et 250 Å/min. Les films de Pt/TiO_x/SiO₂/Si ainsi obtenus présentent une orientation cristallographique suivant le plan (111) comme on peut le voir sur la figure II.1 qui présente un exemple de diffractogramme d'un film de platine. L'analyse de la structure cristallographique des films est faite par diffraction des rayons X suivant le mode balayage $\theta-2\theta$ à partir d'un diffractomètre Siemens D5000 avec une radiation filtrée Cu K_{α1} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le balayage couvre une zone 2θ entre 20° et 60° avec un pas de 0,02°.

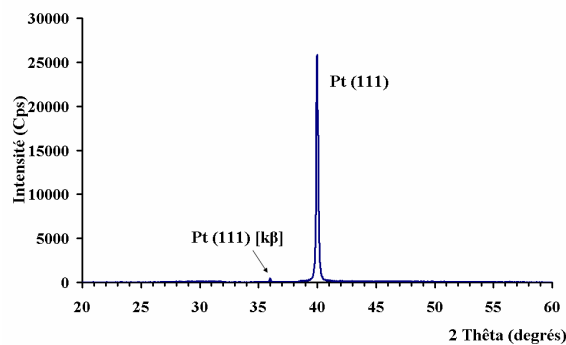


Figure II.1 : Diffractogramme d'une électrode inférieure de Pt/TiO_x/SiO₂/Si.

Les films de platine sont ensuite recuits conventionnellement pendant 1 heure sous air à 700°C, température supérieure à celle de recuit du PZT qui sera ensuite déposé. Cette étape a pour objectif de stabiliser l'électrode inférieure afin d'éviter ou de limiter les diffusions entre le film ferroélectrique et l'électrode/substrat. Le recuit ne modifie en rien l'orientation cristallographique, si ce n'est l'intensité du pic d'orientation, observée par diffractométrie des rayons X, qui augmente assez considérablement. En revanche ce recuit améliore la résistivité du Pt (nous en donnons les valeurs avant et après recuit à la suite) et est susceptible de faire évoluer également sa morphologie de surface. Dans notre cas, nous n'avons ni déterminé de variation de la taille des grains du film de Pt avant et après recuit, ni observé l'apparition d'hillocks. Les hillocks qui sont des défauts caractérisés par de larges cristaux peuvent apparaître (à la surface du film) et devenir nombreux pour de fortes températures de recuit (800°C) mais pour des températures de recuits inférieures ou égales à 750°C, les films sont corrects ². Précisons que M. Detalle ² a déterminé à travers une analyse de clichés en électrons rétrodiffusés que ces cristaux sont des clusters composés partiellement ou totalement de Pt. La figure II.2 montre des images par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en surface et en tranche d'un film de Pt/TiO_x/SiO₂/Si. Ces images ont été obtenues grâce à un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra 55.

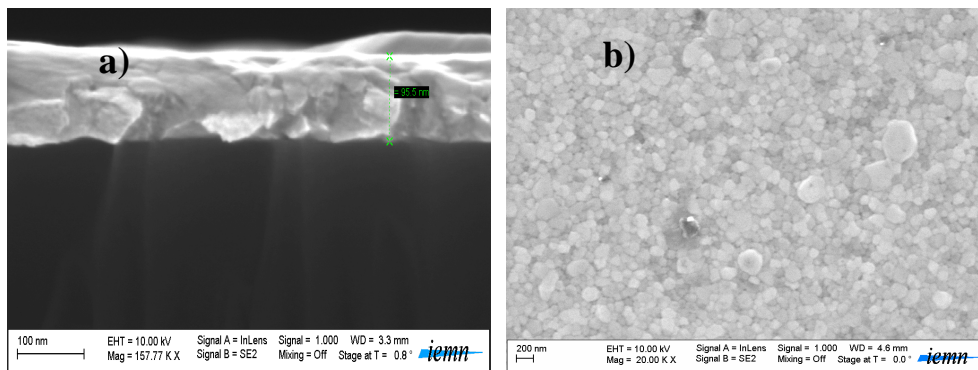


Figure II.2 : Images par microscopie électronique à balayage a) de la tranche et b) de la surface d'une couche mince de Pt/TiO_x/SiO₂/Si.

L'image de surface prise par MEB montre des similitudes avec celle obtenue par AFM (Atomic Force Microscopy, i.e. microscopie à force atomique en français) [cf. figure II.3] en termes de densité et de taille des grains. Le film est dense et les grains petits

avec en moyenne un diamètre de 30 nm. On observe parmi ces grains, de plus petits grains (~20 nm) et quelques rares cristaux plus larges (~100 nm). L'image MEB en tranche semble montrer une bonne adhérence du Pt sur le substrat de SiO_2/Si et ceci grâce à la couche d'accrochage de TiO_x qui n'est d'ailleurs pas distinguable sur la photographie MEB. Soulignons que l'utilisation du TiO_x (plutôt que du Ti) s'explique par le fait que le Ti étant très réactif à l'oxygène, il diffuse plus facilement vers la surface du Pt (donc vers la couche de PZT) et vers la silice afin de s'oxyder. Ce qui peut rendre difficile le contrôle de l'interface et la composition des films ; avec la présence du TiO_x (déjà oxydé), on limite, voire on supprime cet effet de diffusion.

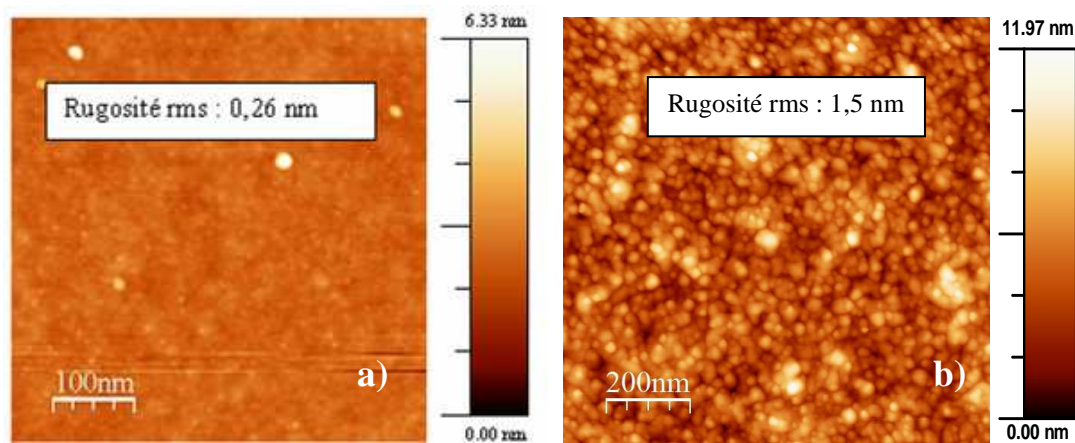


Figure II.3 : Images topographiques par AFM du SiO_2/Si (a) et du $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ (b).

La rugosité rms (root mean square) de l'électrode de Pt, déterminée par analyse AFM, est de 1,5 nm, soit une rugosité relativement faible et acceptable quand on a déterminé que la rugosité de surface du substrat de SiO_2/Si de départ est de 0,26 nm. La résistivité de nos électrodes de $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$, mesurée par un système 4 pointes JANDEL MULTIPOSITION WAFER PROBE, est de $2,26 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$ avant recuit et $1,3 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$ après recuit. La résistivité que nous obtenons après recuit est conforme à la littérature concernant les films de Pt déposés en couches minces³. En massif, le Pt présente une résistivité de $1,06 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$ ⁴. Cet écart est sans doute dû à l'effet de l'épaisseur du Pt qui, en couche mince, commence à approcher le libre parcours moyen des électrons de conduction⁴. Mais en couche mince, la résistivité peut également être influencée par d'autres facteurs comme la rugosité de surface, le substrat (les contraintes) et les conditions de croissance et cristallisation par exemple^{4,5}.

II.1.1.2 Elaboration des électrodes inférieures de LNO

II.1.1.2.1 Etude de l'influence de la stœchiométrie des électrodes de LNO sur leur résistivité

L'intérêt des électrodes d'oxyde (par rapport aux métaux) réside principalement dans l'endurance à la fatigue ferroélectrique qu'elles améliorent, d'après la littérature. Depuis quelques années l'équipe MIMM s'est lancée dans la croissance d'électrodes de LaNiO_3 (LNO). Le LNO a été choisi sans doute parce que d'une part la littérature lui attribue (sous sa forme massive) une résistivité assez faible parmi celles des autres oxydes pérovskites conducteurs classiques tels que le SrRuO_3 , le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, le BaPbO_3 ,... (d'après la littérature, la résistivité du LNO, du LSCO, du BPO et du SRO sous leurs formes massives est de $2,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ⁶, $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ⁷, $8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ⁸ et $2,8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ⁷ respectivement). Il existe également des travaux comme ceux de *C. Guerrero et al.* ⁹ par exemple, qui suggèrent l'intérêt du LNO par rapport au SRO (en tant qu'électrode inférieure) en termes de favorisation de la polarisation du matériau ferroélectrique (la raison de cette amélioration a été attribuée à une interface plus lisse entre l'électrode et le ferroélectrique et à la formation de la phase quadratique du PZT au lieu de la phase rhomboédrique). Ces raisons contribuent à justifier l'intérêt des électrodes de LNO pour les couches minces ferroélectriques. Même si la croissance des électrodes de LNO était déjà maîtrisée au sein de l'équipe, il faut dire que l'optimisation de leur résistivité (beaucoup plus élevée que celle des métaux classiques) reste toutefois un enjeu important puisqu'avec des valeurs optimales de résistivité, on pourrait espérer améliorer les propriétés électriques et la stabilité des mesures. Nous avons donc jugé intéressant de faire au préalable une étude en vue de l'optimisation de la résistivité des couches minces de LNO avant de poursuivre le processus d'élaboration des structures EFE. Nous sommes donc partis des travaux déjà effectués sur le sujet par *M. Detalle* ². Il avait tout d'abord mis au point le dépôt d'électrodes de LNO par pulvérisation cathodique in et ex situ (à chaud et à froid) avec les paramètres optimaux (pour la cristallisation et la résistivité) à l'aide d'une cible stœchiométrique $\text{La/Ni} = 50/50$. Il avait mesuré des résistivités plus élevées pour les électrodes déposées in situ et ayant une orientation cristallographique (100) [$6,9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$] que celles pour les électrodes déposées ex situ ayant une orientation polycristalline ($3,84 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$). Il

avait émis l'hypothèse que cela pourrait s'expliquer par l'écart à la stœchiométrie noté par analyses EDS (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy) : rapport La/Ni > 1 pour le film pulvérisé in situ et sous un mélange Ar/O₂, à partir de la cible de composition La/Ni = 50 /50 (soit La/Ni = 1).

Nous précisons qu'ici, il est effectivement difficile d'émettre l'hypothèse de l'orientation cristallographique (pour justifier la différence de résistivité entre les électrodes in situ et ex situ) dans la mesure où les compositions diffèrent (car pour le dépôt ex situ, les films sont plutôt stœchiométriques) suivant les conditions de dépôt (in ou ex situ, sous Ar pur ou sous mélange Ar/O₂). Il est également important de souligner que l'orientation (100) du LNO (déposé in situ) nous intéresse pour une texture optimale des couches ferroélectriques, donc pour des propriétés électriques optimales ; pour cela on ne peut pas abandonner la croissance in situ sous prétexte qu'elle donne des films de « forte » résistivité. Les résultats de [M. Detalle](#)² montrent que même si la pulvérisation in situ sous Ar pur donne des films de LNO orientés (100), leur résistivité est tout de même plus élevée² que dans le cas où la pulvérisation se fait sous un mélange Ar : O₂ = 4 : 1 ; ces résultats montrent également que la résistivité se remet à augmenter au-delà d'un pourcentage d'O₂ de 20%. Tous ces éléments permettent de montrer tout d'abord que la saturation du LNO en oxygène est un facteur d'influence en termes de résistivité. Cela contribue aussi à comprendre que les paramètres retenus par M. Detalle pour l'élaboration des électrodes étaient le meilleur compromis (conditions de croissance, conditions de recuit de cristallisation...) pour les meilleures propriétés des films de LNO. Cette étude effectuée à partir de la cible LNO (50/50) par M. Detalle était donc suffisamment détaillée et complète pour nous indiquer qu'une étude en vue de l'amélioration de la saturation en oxygène des films déposés in situ était sans intérêt. Nous avons donc décidé d'exploiter l'hypothèse de l'effet de la stœchiométrie (rapport La/Ni) sur la résistivité des électrodes de LNO (et ce dans l'esprit que ne peut être « meilleur » conducteur qu'un film de LaNiO₃ stœchiométrique). Ainsi à partir de cibles de différentes compositions, 50/50, 45/50, 45/55, 40/60 (La/Ni) et des conditions optimales de croissance des électrodes de LNO, nous avons pu effectuer cette étude. Les cibles utilisées sont des cibles céramiques frittées à haute température élaborées par le SICCAS (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences) de Shanghai dans l'équipe du Professeur Genshui Wang. Les expériences menées antérieurement par [M. Detalle](#)², avec des cibles

pressées à froid au MIMM par un mélange de poudres de La_2O_3 et NiO dans des proportions stœchiométriques se sont révélées peu intéressantes à cause de la très mauvaise tenue mécanique des cibles de LNO et donc de la difficulté d'obtenir des dépôts d'électrodes reproductibles (en particulier lors des dépôts en température).

a) Dépôt in situ du LNO

Les paramètres de pulvérisation, communs à toutes les compositions de la cible de LNO, sont réunis dans le tableau II.2. Les électrodes inférieures de LNO sont déposées directement sur le SiO_2/Si . Les couches de LNO adhèrent parfaitement.

Paramètres	
<i>Composition des cibles</i>	La/Ni : 50/50, 45/50, 45/55, 40/60
<i>Diamètre de la cible</i>	76,2 mm (3")
<i>Distance cible-substrat</i>	60 mm
<i>Gaz</i>	Argon + Oxygène (20 %)
<i>Pression</i>	10^{-2} mbar
<i>Puissance rf</i>	2,36 W/cm ²
<i>Substrat</i>	SiO_2/Si
<i>Température du substrat</i>	450 °C
<i>Vitesse de dépôt</i>	~ 31 Å/min en moyenne
<i>Recuit post-dépôt</i>	700°C

Tableau II.2 : Synthèse des paramètres de dépôt in situ des électrodes de LaNiO_3 .

L'épaisseur de la couche de LNO déposée est de 250 nm et ne varie pas quelle que soit la cible. Les films obtenus après pulvérisation in-situ sont cristallisés et présentent une orientation cristallographique suivant le plan (100). Des exemples de diffractogrammes sont présentés à la figure II.4. Les électrodes de $\text{LNO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pulvérisées in situ sont également recuites conventionnellement à 700°C pendant 1 heure sous air comme le $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$, afin qu'elles soient stables lors du traitement thermique du film de

PZT. La structure cristalline n'est pas modifiée à l'issue du recuit (à part une légère augmentation de l'intensité des pics d'orientation) mais ce recuit a l'avantage d'améliorer la résistivité du LNO qui passe par exemple de $9.10^{-6} \Omega.m$ à $6,9.10^{-6} \Omega.m$ pour le film de LNO déposé à partir de la cible de composition La/Ni = 50/50. Précisons qu'il a été déterminé expérimentalement et à partir des diffractogrammes, qu'avec la croissance in situ du LNO au-delà de 450°C, on commence à observer une détérioration de la cristallisation ², raison pour laquelle le LNO n'est pas déposé directement à 700°C.

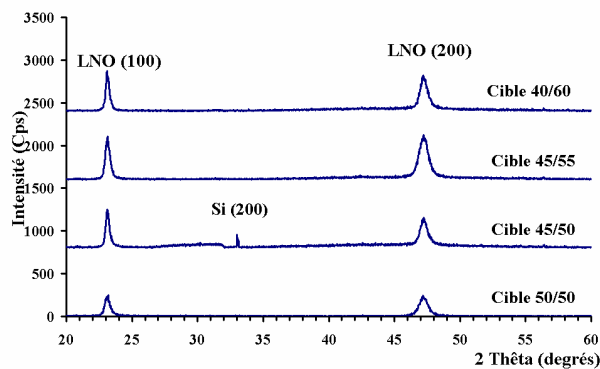


Figure II.4 : Diffractogrammes des électrodes de LNO/SiO₂/Si déposées in situ à partir de cibles de différentes compositions.

Des analyses par EDS des films obtenus ont été effectuées afin de déterminer leurs compositions en termes de La et Ni. Les mesures de résistivité ont ainsi permis de croiser les différentes données obtenues. Elles sont ci-dessous présentées sous forme de tableau (cf. tableau II.3).

Cible de LNO (La/Ni)	50/50	45/50	45/55	40/60
Rapport La/Ni de la cible	1	0,9	0,82	0,67
Rapport La/Ni film déposé à 450°C et recuit à 700°C	1,24	1,17	1,01	0,74
Résistivité ρ de l'électrode déposée à 450°C et recuites à 700°C (* $10^{-6}\Omega.m$)	6,9	4,5	3,4	7,2

Tableau II.3 : Récapitulatif de la résistivité des électrodes de LNO en fonction des rapports La/Ni (cibles et électrodes déposées in situ et recuites à 700°C sous air).

Pour les dépôts in situ du LNO, on note effectivement un écart du rapport La/Ni de l'électrode par rapport à la cible. Ce rapport est plus élevé pour l'électrode que pour la cible correspondante. On observe également une évolution non linéaire de la résistivité en fonction de la composition de l'électrode. Une diminution de la résistivité est déterminée lorsque le rapport La/Ni diminue (de 1,24 à 1,01). Ensuite elle augmente à nouveau de 1,01 à 0,74 (rapport La/Ni de l'électrode). La plus faible résistivité est finalement celle du film de LNO de composition La/Ni=1,01, qui correspond à la cible de composition La/Ni=45/55. La même étude est faite ensuite pour les dépôts à froid des films de LNO.

b) Dépôt ex situ du LNO

Les paramètres de dépôt ex situ sont disponibles dans le tableau I.4 ci-dessous. Le substrat utilisé est toujours le SiO₂/Si.

Paramètres	
<i>Composition des cibles</i>	La/Ni : 50/50, 45/50, 45/55, 40/60
<i>Diamètre de la cible</i>	76,2 mm (3")
<i>Distance cible-substrat</i>	60 mm
<i>Gaz</i>	Argon
<i>Pression</i>	10 ⁻² mbar
<i>Puissance rf</i>	2,36 W/cm ²
<i>Température du substrat</i>	Température de départ ambiante mais échauffement naturel par bombardement (stabilisation autour de 180 °C)
<i>Vitesse de dépôt</i>	~ 63 Å/min en moyenne
<i>Recuit post-dépôt</i>	450°C-700°C

Tableau II.4 : Synthèse des paramètres de dépôt ex situ des électrodes de LaNiO₃.

L'épaisseur de la couche est identique à celle déposée à chaud (i.e. 250 nm). La vitesse de dépôt à froid étant différente de celle à chaud, le temps de pulvérisation est adapté en conséquence. Les films sont amorphes après leur dépôt, un recuit est nécessaire pour la cristallisation dans la phase pérovskite. D'après l'étude menée précédemment à partir de la cible 50/50, la température minimale de cristallisation du LNO est 450°C². Les résultats des analyses des films (recuits à 700°C) au diffractomètre sont présentés à la figure II.5.

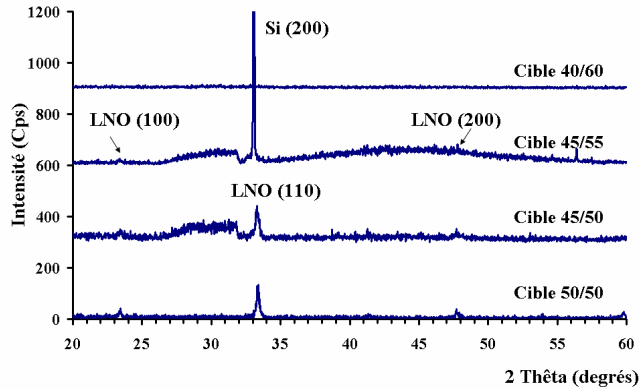


Figure II.5 : Diffractogrammes des électrodes de LNO/SiO₂/Si déposées ex situ à partir de cibles de différentes compositions et recuites à 700°C.

La figure II.5 présente uniquement les diffractogrammes des films recuits à 700°C mais nous avons expérimenté différentes températures entre 450 et 700°C. En termes d'orientation cristallographique, les observations sont identiques pour différentes températures et pour chaque composition. On peut ainsi voir sur la figure précédente que la phase pérovskite est bien définie pour les films déposés à partir des cibles de composition 50/50 et 45/50, avec une orientation polycristalline. Les cas des films déposés à partir des deux autres cibles sont moins clairs. En effet il n'est pas possible de distinguer la phase pérovskite pour ces deux autres films (surtout pour la cible de composition 40/60). La composition a une forte répercussion sur le caractère conducteur de la couche mince de LNO, comme on peut le voir sur la figure II.6 qui présente pour chaque composition de la cible correspondante, l'évolution de la résistivité de l'électrode déposée à froid et recuite sous air à différentes températures.

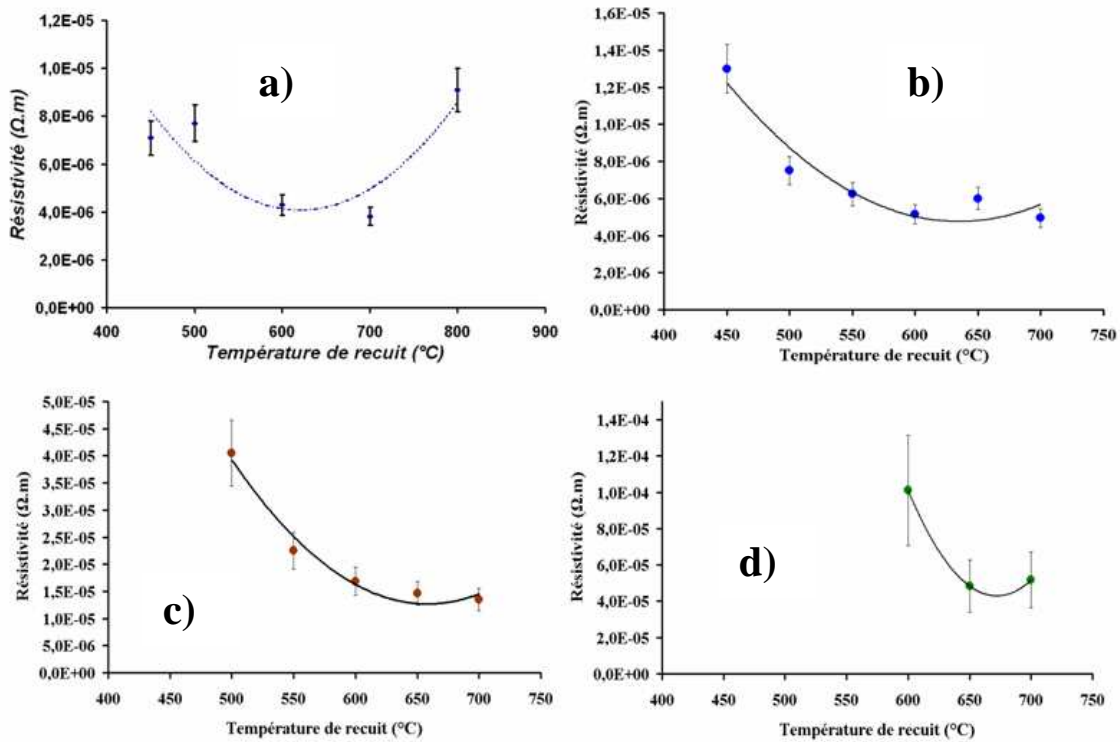


Figure II.6 : Evolution de la résistivité en fonction de la température de recuit des couches minces de LNO déposées ex situ : (a) à partir de la cible 50/50 [2] ; (b) à partir de la cible 45/50 ; (c) à partir de la cible 45/55, (d) à partir de la cible 40/60.

On remarque que pour chaque composition, la résistivité de la couche mince de LNO diminue avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 700°C. Au-delà, la résistivité se remet à augmenter (cf. figure II.6.a). On peut aussi remarquer que la résistivité augmente avec la diminution du rapport La/Ni de la cible, au point que pour les compositions 45/55 et 40/60, la couche de LNO devienne pratiquement « isolante », surtout pour les plus faibles températures de recuit (comme on peut le constater sur les figures II.6.c et II.6.d où la résistivité n'est pas présentée pour certaines températures de recuit, parce que trop élevée et/ou impossible à mesurer par le système 4 points JANDEL MULTIPosition WAFER PROBE). Le tableau II.5 donne le récapitulatif des données pour les couches de LNO déposées ex situ et recuites à 700°C, composition de l'électrode [évaluée par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)] y compris.

Cible de LNO (La/Ni)	50/50	45/50	45/55	40/60
Rapport La/Ni de la cible	1	0,9	0,82	0,67
Rapport La/Ni film déposé à froid et recuit à 700°C	1,03	0,94	0,85	0,67
Résistivité ρ de l'électrode déposée à froid et recuites à 700°C (*10 ⁻⁶ Ω.m)	3,84	4,95	13,5	51,8

Tableau II.5 : Récapitulatif de la résistivité en fonction des rapports La/Ni (cibles et électrodes déposées ex situ et recuites à 700°C sous air).

Le dépôt à froid des électrodes de LNO montre une quasi conservation de la stœchiométrie en La et Ni entre la cible et l'électrode correspondante. On note une augmentation de la résistivité avec la diminution du rapport La/Ni. Entre 1,03 et 0,94 (La/Ni) cette augmentation est faible, puis elle devient plus prononcée à partir de 0,94. La résistivité la plus faible est obtenue avec la cible 50/50. Il faut aussi remarquer que les films déposés ex situ à partir des cibles de composition 45/55 et 40/60 sont sous-stœchiométriques, ce qui pourrait expliquer le fait qu'ils ne cristallisent pas et le fait qu'ils présentent une forte résistivité.

c) Synthèse de l'étude de l'influence de la stœchiométrie des films de LNO sur leur résistivité

L'étude précédente révèle que les conditions d'élaboration des films de LNO influent sur la stœchiométrie de ceux-ci par rapport à la cible. La figure II.7 illustre cette évolution.

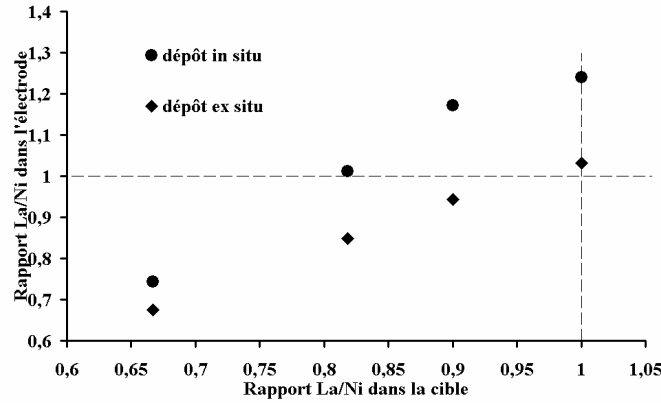


Figure II.7 : Evolution du rapport La/Ni dans l'électrode de LNO en fonction de celui dans la cible, pour les dépôts ex situ et in situ, puis recuits à 700°C sous air.

Etant donné que les films déposés ex situ sous argon et recuits à 700°C (sous air) conservent sensiblement la stœchiométrie par rapport à la cible correspondante, nous pouvons en déduire que la sous-stœchiométrie en Ni notée pour les films déposés in situ et recuits à 700°C, n'est pas le fait d'une perte de Ni lors du recuit mais est liée aux conditions de pulvérisation. Il semble donc que le fait de déposer in situ (à 450°C) sous $\text{Ar}/\text{O}_2 = 4 : 1$, affecte la stœchiométrie des électrodes de LNO. L'étude effectuée par M. Detalle ² le montrait déjà. Les figures ci-dessous présentent l'évolution du rapport La/Ni de l'électrode déposée in situ en fonction du taux d'oxygène et de la température de dépôt (avec la cible de composition 50/50).

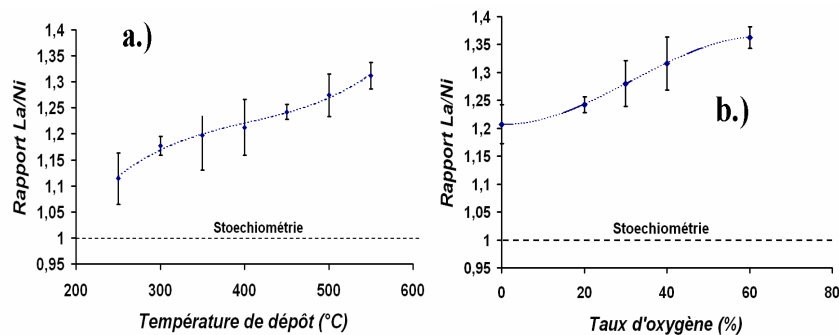


Figure II.9 : Evolution de la composition de couches minces de LNO à partir d'une cible 50/50 : a) déposées sous $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$ en fonction de la température de dépôt ; b) déposées à 450 °C en fonction du taux d'oxygène [2].

On peut voir sur la figure II.9 que la stœchiométrie des électrodes de LNO est sensible à la température de dépôt mais aussi au taux d'oxygène. M. Detalle² avait noté qu'une évolution similaire, mais plus abrupte avait déjà été reportée par C. C. Yang *et al.*¹⁰ grâce à des mesures de composition par la technique ICP (Inductively Coupled Plasma), justifiant d'une décomposition du LNO en La_2NiO_4 et NiO (excès de 60 % en Lanthane) à 600 °C. Dans notre cas, nous n'avons pas observé par diffraction des rayons X cette décomposition en La_2NiO_4 et NiO, jusqu'à des températures de 550°C (au-dessus de 550°C, nous n'avons pas fait l'expérience parce que notamment nous avons travaillé dans un esprit de limitation du budget thermique). Par contre nous observons bien que la composition de l'électrode n'est pas stœchiométrique par rapport à la cible.

Assez récemment, N. Wakiya *et al.*⁷ et P. A. Lane *et al.*¹¹ ont également observé cet aspect de la stœchiométrie du LNO (en 2002 et 2003 respectivement). Le premier auteur reporte une croissance du LNO par pulvérisation cathodique rf magnétron ex et in situ (entre l'ambiante et 600°C) sous Ar et O_2 ($\text{Ar}/\text{O}_2 = 8 : 2$) à partir d'une cible de composition $\text{La}/\text{Ni} = 1 : 1,86$. La température de dépôt change la composition du film de LNO. Le second auteur reporte une croissance du LNO par MOCVD entre 300 et 650°C sous un mélange d'Ar et d' O_2 (Ar : 500 sccm et O_2 : 100 sccm) à partir d'un mélange stœchiométrique de précurseurs. La composition des électrodes de LNO varie également en fonction de la température de dépôt. Encore plus récemment (en 2008), D.-H. Kuo *et al.*¹² reportait des résultats similaires pour des couches de LNO déposées par pulvérisation cathodique entre 100 et 400°C sous argon. Tous ces résultats montrent que la sous-stœchiométrie en Ni dans les films de LNO est un effet de la température de dépôt ; nos résultats sont en accord avec ce fait, avec cependant une petite précision, cette sous-stœchiométrie en Ni est liée à l'effet conjugué de la température et du taux d'oxygène lors du dépôt des films. Dès lors se pose la question de savoir en quoi la température de dépôt et le taux d'oxygène imposent une non-stœchiométrie entre la cible et le film. Pour l'heure, nous ne disposons pas d'éléments pour expliquer l'impact réel des conditions de pulvérisation sur la sous-stœchiométrie en Ni. Néanmoins on sait qu'il existe plusieurs facteurs qui caractérisent le transfert des éléments de la cible vers le substrat : le rendement de pulvérisation, le coefficient de collage ou probabilité d'adhésion, l'existence ou non d'une réévaporation des atomes pendant le dépôt, etc. Les hypothèses que nous pouvons donc avancer pour expliquer la

sous-stœchiométrie en Ni des films de LNO déposés in situ et sous Ar/O₂ sont la diminution du coefficient de collage ou une certaine réévaporation du Ni durant la pulvérisation.

Comme on l'a vu précédemment, les mesures de résistivité ont permis de déterminer que la stœchiométrie en La et Ni des électrodes influe sur la résistivité. La figure II.8 donne l'évolution de la résistivité en fonction du rapport La/Ni de l'électrode déposée ex situ ou in situ et recuite à 700°C.

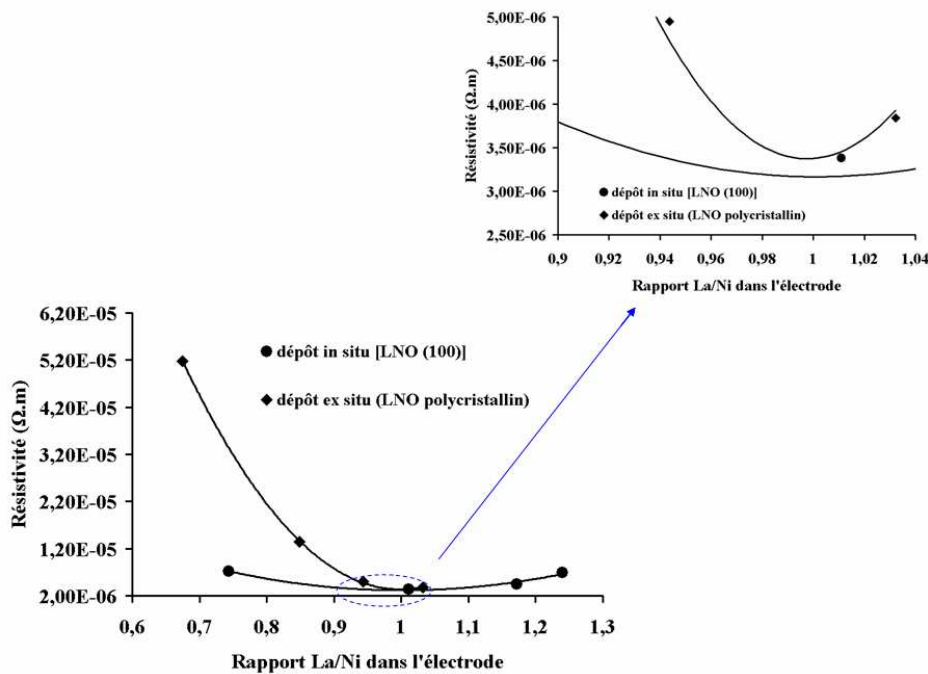


Figure II.8 : Evolution de la résistivité en fonction du rapport La/Ni des électrodes de LNO déposées (à chaud et à froid) et recuites à 700°C.

Pour ce qui existe comme études sur le sujet dans la littérature, les auteurs observent comme nous que la résistivité de l'électrode de LNO a une évolution non linéaire en fonction du rapport La/Ni, avec des valeurs plus faibles au voisinage du rapport La/Ni = 1.

Rappelons que cette observation est qualitativement faite pour nos films quelles que soient leurs conditions de pulvérisation (in situ et ex situ). *X. D. Zhang et al.*¹³ démontre que la résistivité du LaNiO_{3-δ} dépend fortement de la stœchiométrie en oxygène δ. De ce fait, le LaNiO₃ qui a des ions trivalents Ni³⁺ aurait un comportement

métallique tandis qu'une autre composition telle que le $\text{LaNiO}_{2.5}$ qui a des ions divalents Ni^{2+} est isolant. En s'appuyant sur cette hypothèse, on peut donc supposer que le Ni joue un rôle primordial sur le comportement conducteur du LNO et qu'une sous-stœchiométrie en Ni serait évidemment défavorable pour sa résistivité. Cependant la « forte » concentration en Ni n'induit pas systématiquement une meilleure conductivité, il faut aussi tenir compte de la stœchiométrie $\text{La/Ni}=1$. D'après nos résultats, plus on s'éloigne de cette stœchiométrie, plus la résistivité se dégrade. Et ceci est valable pour les couches de LNO élaborées in situ comme ex situ. En particulier pour les dépôts ex situ, les électrodes déposées à partir des cibles 40/60 et 45/55 présentent de mauvaises résistivités ; ce qui est sans doute lié au fait que la phase pérovskite ne soit pas obtenue pour ces films parce qu'il y a un trop fort déficit en Ni, tel que l'a déjà mentionné [D.-H. Kuo et al.](#) ¹². Il semblerait également que l'orientation (100) soit favorable à la résistivité comparée à l'orientation (110) [on peut également le remarquer sur la partie zoomée des courbes présentant la résistivité en fonction du rapport La/Ni pour les deux procédés - en effet dans cette zone, il y a deux points calculés (in situ et ex situ) qui ont un rapport La/Ni assez proche donc à peu près comparables pour déterminer l'orientation favorable à une plus faible résistivité].

Fort des résultats obtenus avec différentes compositions de cible de LNO, nous avons choisi, pour une question de gestion de temps, de n'utiliser qu'une seule cible, celle dont la composition (La/Ni) est 45/50. Cette cible est le meilleur compromis pour déposer aussi bien des électrodes in situ qu'ex situ avec des résistivités acceptables. Comme nous le disions précédemment, les films déposés in situ ayant une meilleure qualité cristalline [et une bonne texture suivant le plan (100)] que ceux déposés ex situ, les premiers seront utilisés comme électrodes inférieures parce que nous pensons que cela contribuera à favoriser une bonne qualité cristalline, avec une orientation cristallographique (100) de la couche ferroélectrique.

II.1.1.2.2 Influence de l'épaisseur des électrodes de LNO sur leur résistivité

Toujours dans l'optique d'optimiser les électrodes de LNO, nous nous sommes proposés d'examiner l'influence de leur épaisseur sur leur résistivité, l'objectif étant éventuellement de réduire l'épaisseur des couches de LNO. Jusqu'alors, l'épaisseur de

LNO utilisée est 250 nm. Nous avons donc élaboré des couches de différentes épaisseurs : 75 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm et 250 nm, in situ et ex situ. L'ensemble des échantillons est recuit à 700°C sous air. La figure II.10 montre les diffractogrammes de ces couches.

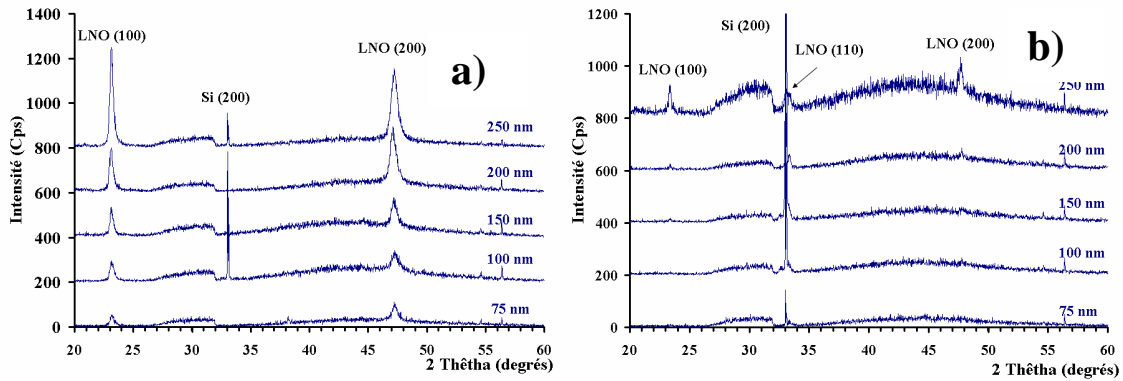


Figure II.10 : Diffractogrammes des électrodes de LNO de différentes épaisseurs déposées in situ (a) et ex situ (b) puis recuites à 700°C.

L'épaisseur de la couche ne change pas son orientation cristallographique mais fait varier l'intensité des pics d'orientation. Plus la couche est épaisse, plus cette intensité augmente mais cela ne signifie pas que les couches plus épaisses sont meilleures d'un point de vue structural, il s'agit d'une conséquence de l'analyse aux rayons X d'échantillons de volumes différents. Les mesures de résistivité ont permis de tracer les courbes de la figure II.11 ci-dessous.

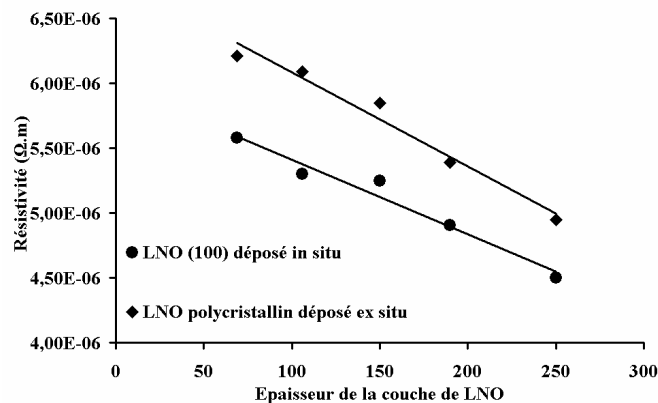


Figure II.11 : Evolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur de la couche de LNO déposée in situ ou ex situ puis recuite à 700°C.

Quelle que soit l'orientation cristallographique, la résistivité augmente avec la diminution de l'épaisseur du LNO. Pour le dépôt in situ, ρ passe de $4,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ à $5,58 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ entre 250 et 70 nm. Pour le dépôt ex situ, ρ varie entre $4,95 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ et $6,21 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ pour une épaisseur entre 250 et 70 nm. Des tendances identiques sont reportées par I. Shturman *et al.*¹⁴ pour des électrodes de LNO (d'épaisseurs comprises entre 25 et 175 nm) déposées par CSD (Chemical Solution Deposition) et recuites à 700°C sous air mais il ne propose aucune explication à part le fait qu'il note que la taille des grains du film de LNO n'a pas d'influence sur la résistivité. Mais nous proposons plutôt une explication analogue à l'hypothèse avancée précédemment au sujet de l'effet de l'épaisseur du Pt (puisque le LNO a également un comportement métallique¹²) sur sa résistivité ; cette hypothèse prévoit une augmentation de la résistivité inversement à l'épaisseur parce que plus la couche conductrice est mince, plus son caractère conducteur devient sensible au libre parcours moyen des électrons de conduction^{4, 15}.

Par rapport à ces résultats, il ne serait donc pas judicieux de diminuer l'épaisseur de la couche de LNO pour la croissance des structures EFE des expériences à suivre. Nous choisissons donc de conserver l'épaisseur de la couche de LNO à 250 nm dans ce cadre.

II.1.1.2.3 Propriétés microstructurales des électrodes inférieures de LNO

La microstructure de surface de l'électrode de LNO est analysée à travers les images MEB qui sont présentées par la figure II.12. Nous rappelons que le dépôt de l'électrode inférieure de LNO se fait in situ à partir d'une cible de composition (La/Ni) 45/50. Un recuit de celle-ci à 700°C sous air permet d'obtenir une résistivité de $4,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$.

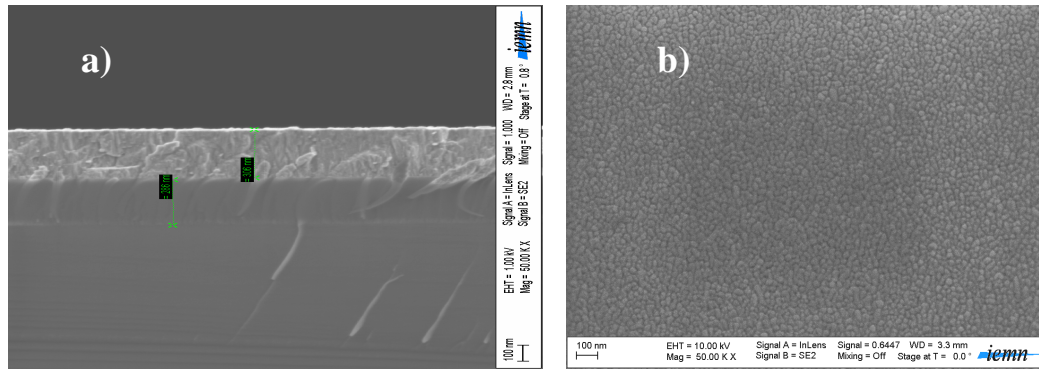


Figure II.12 : Images par microscopie électronique à balayage a) de la tranche et b) de la surface d'une couche mince de LNO/SiO₂/Si.

Le film de LNO présente une interface nette et propre avec le substrat de SiO₂/Si, témoignant d'un bon accrochage entre les deux couches LNO et SiO₂. Sa morphologie de surface présente une couche dense, avec une excellente homogénéité de la répartition de petits grains de 25 nm de diamètre en moyenne, ce qui est corroboré par l'image topographique par AFM (figure II.13).

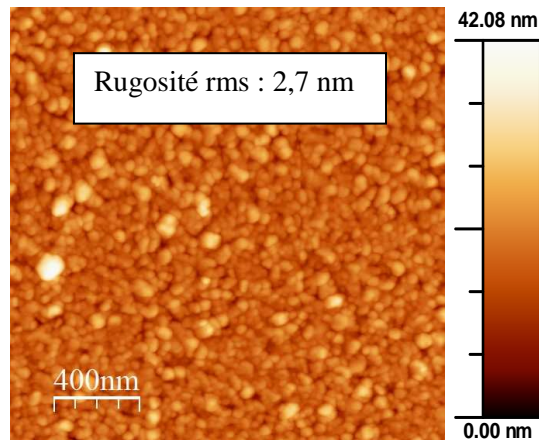


Figure II.13 : Image topographique par AFM d'une couche mince de LNO/SiO₂/Si.

La rugosité rms du LNO/SiO₂/Si, déterminée par microscopie AFM est de 2,7 nm. Celle-ci est plus élevée que celle de l'électrode de Pt/TiO_x/SiO₂/Si mais les deux valeurs restent tout à fait acceptables.

II.1.2 Elaboration des films de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$

Les généralités sur le composé $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ sont disponibles en annexe A. Comme nous le disions précédemment, la croissance de ce matériau ferroélectrique en couche mince par pulvérisation cathodique rf magnétron étant déjà maîtrisée au sein de l'équipe MIMM, elle n'est pas détaillée dans ce chapitre. Nous donnons néanmoins les paramètres de pulvérisation qui sont récapitulés au tableau II.6 (à noter que les cibles sont fabriquées au sein de l'équipe). La composition des films est située dans la zone morphotropique $[\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3]$ car dans cette zone, les propriétés électriques sont généralement meilleures (cf. annexe A). Le PZT est pulvérisé simultanément sur des électrodes inférieures de $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et $\text{LNO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. L'épaisseur de la couche de PZT est de 560 nm (contrôlée via la vitesse de dépôt et vérifiée par mesure au profilomètre Veeco Dektak 150).

	Paramètres
<i>Composition de la cible</i>	PZT 54/46
<i>Diamètre de la cible</i>	76.2 mm (3")
<i>Distance cible-substrat</i>	60 mm
<i>Gaz</i>	Argon
<i>Pression</i>	10^{-2} mbar
<i>Puissance rf</i>	2,36 W/cm ²
<i>Substrats</i>	$\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$
<i>Température du substrat</i>	Température de départ ambiante mais échauffement naturel par bombardement (stabilisation autour de 180°C)
<i>Vitesse de dépôt</i>	~ 30 Å/min en moyenne

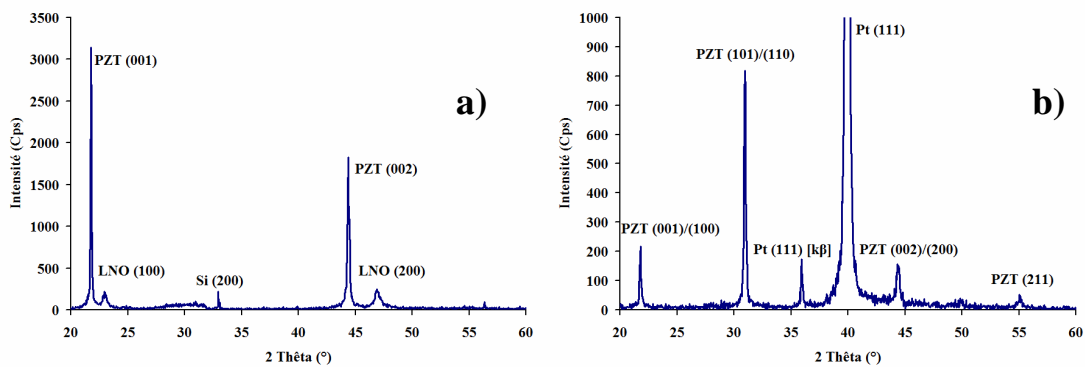
Tableau II.6 : Synthèse des paramètres de dépôts des films de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$.

Les films ainsi déposés sont amorphes et un recuit conventionnel est alors effectué. Les conditions de recuit sont : 625°C pendant 30 min sous air. A l'issue de ce recuit dont l'objectif est la cristallisation du PZT dans la phase pérovskite, le film déposé sur LNO et celui déposé sur Pt présentent des propriétés physico-chimiques et microstructurales différentes. Nous en discutons dans les paragraphes qui suivent.

II.1.2.1 Analyses structurales et microstructurales des films de PZT

II.1.2.1.1 Analyses des films de PZT par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus révèlent que le film déposé sur l'électrode de LNO présente une orientation cristallographique suivant le plan (001) [Cf. analyse par figures de pôle au chapitre V] tandis que celui déposé sur l'électrode de Pt a une orientation polycristalline : orientations suivant les plans (001)/(100) et (101)/(110), avec une orientation préférentielle suivant le plan (101)/(110) ; cf. figure II.14. Pour le film polycristallin, faute d'analyse par figure de pôles, nous supposons possible, l'une ou l'autre des deux orientations dont les angles de Bragg sont très proches i.e. (001)/(100) et (101)/110).



L'orientation cristallographique suivant le plan (001) du film de PZT sur LNO est le fait de la forte orientation (100) de l'électrode inférieure de LNO et du bon accord de maille entre le PZT et le LNO ($a = 3,84 \text{ \AA}$ [JCPDS-33-0710] pour le LNO et $a = 4,036 \text{ \AA}$ et $c = 4,146 \text{ \AA}$ pour le PZT dans la phase morphotropique¹⁶). Le cas de l'orientation

du film de PZT/Pt/TiO_x est plus complexe puisque le PZT suit une orientation préférentielle suivant les plans (101)/(110) bien que déposé sur une électrode de Pt d'orientation cristallographique (111). Cela peut en effet paraître paradoxal même si d'autres auteurs ont déjà observé ce phénomène d'orientation cristallographique différente entre le PZT et l'électrode inférieure de Pt ^{17, 18}. D'après ces auteurs cela s'explique par l'hypothèse de l'évolution qualitative de l'énergie de surface du Pt avec la diffusion du TiO_x à travers les joints de grains du Pt. En effet durant le recuit de l'électrode inférieure de Pt/TiO_x à haute température, il est possible que dans certains cas, le TiO_x diffuse à travers les joints de grains du Pt jusqu'à sa surface et que dans d'autres cas, le TiO_x n'atteigne pas la surface du Pt (où qu'il y ait un déficit de cations libres de Ti). Dans le premier des cas, la diffusion de TiO_x mènerait à la formation d'une couche intermétallique Pt₃Ti qui réduirait l'énergie d'interface entre le Pt et le PZT favorisant la croissance du PZT suivant le plan (111) ^{18, 19}. Dans le deuxième cas, l'absence de cette couche intermétallique serait synonyme d'interface propre manquant de sites de nucléation et de croissance. Ce qui entraînerait donc la croissance du PZT suivant une orientation aléatoire (en l'occurrence celle polycristalline). Cette dernière hypothèse pourrait expliquer le fait que nous obtenions pour nos films de PZT/Pt(111), des orientations cristallographiques préférentielles suivant les plans (110). Pour cause, il existe bien une inhomogénéité de la couche de TiO_x même si son épaisseur est contrôlée. Et des expériences sont encore en cours au sein de l'équipe MIMM dans le but de maîtriser la diffusion du TiO_x à travers le Pt.

Dans notre étude, nous nous sommes principalement focalisés sur l'influence de l'interface électrode/ferroélectrique. Nous ne nous sommes donc pas particulièrement penchés sur l'étude de l'orientation cristallographique du PZT sur le Pt/TiO_x. Le plus important pour nous était d'avoir une orientation cristallographique reproductible dans des conditions identiques, ce qui est le cas pour nos films.

II.1.2.1.2 Analyses par MEB des films de PZT

La morphologie des films a été caractérisée par MEB et la figure II.15 montre les images obtenues sur les films de PZT sur Pt/TiO_x et LNO, en surface et en tranche.

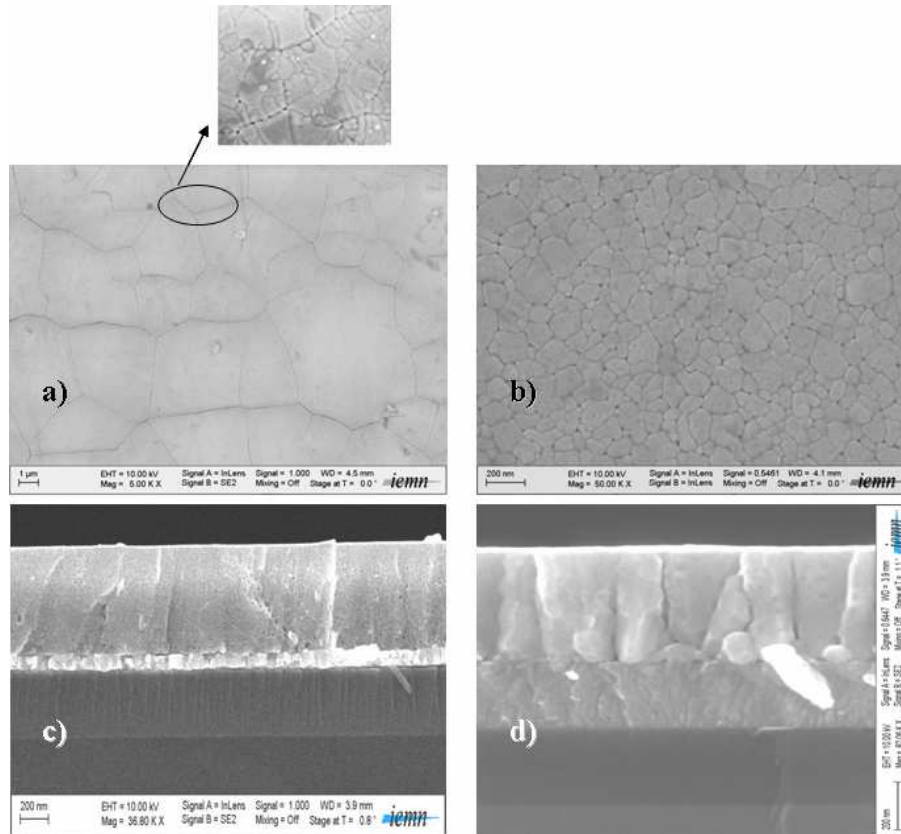


Figure II.15 : Images par microscopie électronique à balayage de la surface des films de PZT sur Pt/TiO_x/SiO₂/Si (a), sur LNO/SiO₂/Si (b) et de leurs tranches sur Pt/TiO_x/SiO₂/Si (c) et sur LNO/SiO₂/Si (d).

Nous pouvons voir une nette différence des microstructures du PZT/LNO et du PZT/Pt/TiO_x. Les grains du PZT/Pt/TiO_x sont beaucoup plus larges (3 à 6 μm de diamètre) que ceux du PZT/LNO (entre 80 et 100 nm de diamètre). La distribution du diamètre des grains est plus uniforme pour la couche de PZT/LNO que celle de PZT/Pt/TiO_x. D'après ces fortes différences de microstructures obtenues, il semble que la taille des grains soit liée à l'orientation cristallographique du PZT et/ou de l'électrode inférieure ²⁰⁻²². La taille des grains du PZT sur l'électrode inférieure de LNO est classique et largement reportée en littérature ^{23, 24}. Par contre la taille des grains du PZT/Pt/TiO_x paraît au premier abord trop élevée pour une couche de 560 nm d'épaisseur. Notons que d'autres auteurs tels que *Van Genechten et al.* ²⁵ et *Ren et al.* ²⁶ ont déjà observé sur des couches minces de PZT/IrO₂/TiO₂/SiO₂/Si et PT/NaCl (respectivement), des tailles de grains similaires. Ce qui est surprenant à travers ces résultats est que la taille d'un grain est supérieure à l'épaisseur du film. Comme le

précise [Ren et al.](#), dans ces cas là, la croissance des grains se fait essentiellement dans le plan de la couche ferroélectrique, et évidemment il n'y a pas d'augmentation de l'épaisseur du film durant le recuit.

On peut deviner sur la figure [II.6.a](#), une certaine rugosité des grains. Un grossissement de l'image de surface du PZT/Pt/TiO_x permet d'analyser de façon plus précise la microstructure locale à plus faible échelle. On devine quelques porosités au niveau des joints de grains. Il apparaît également une morphologie spécifique à la surface même des grains. Comme l'avait déjà constaté [T. Haccart](#)²² dans ses travaux de thèse, on peut voir des lignes dirigées du bord vers le centre du grain qui suggèrent des plissements à la surface des grains. Mais on pourrait parler d'un agglomérat de plusieurs petits grains formant un large grain. Les images en tranche de nos films de PZT montrent une croissance quasi colonnaire sur l'électrode de LNO qui n'est par contre pas évidente sur l'électrode de Pt. Etant donné les diamètres élevés des grains du film de PZT il est nécessaire d'observer la tranche de la couche de PZT à plus faible échelle pour déterminer avec plus de précisions, la nature de sa croissance. La figure [II.16](#) montre une image MEB du film de PZT avec un faible grossissement.

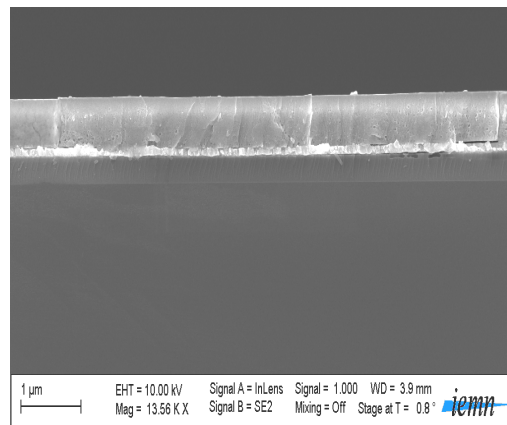


Figure II.16 : Image MEB de la tranche du film de PZT à faible grossissement.

Cette image semble montrer que la croissance du PZT sur Pt/TiO_x n'est pas colonnaire (contrairement au PZT sur LNO). La croissance colonnaire du PZT/LNO est sans doute liée à un bon accord de maille entre le PZT et le LNO²⁷. Enfin quelques porosités résiduelles entre les grains peuvent être devinées dans les deux cas (PZT sur Pt/TiO_x et LNO).

II.1.2.1.3 Analyses par AFM des films de PZT

Une analyse plus précise de la morphologie de surface des films de PZT est réalisée par microscopie à force atomique (AFM). La figure II.17 présente les images ainsi obtenues sur nos films.

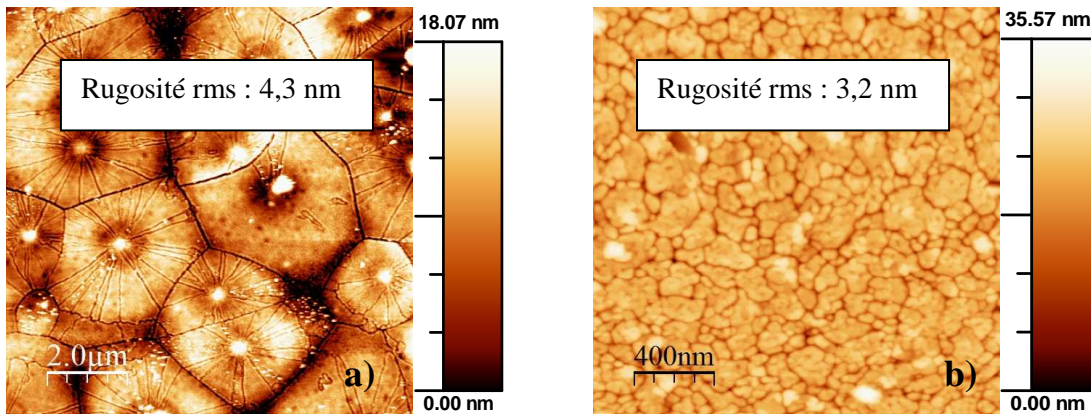


Figure II.17 : Images topographiques par AFM du PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si (a) et du PZT/LNO/SiO₂/Si (b).

Nous avons une confirmation des observations faites par microscopie électronique à balayage (MEB) : une structure avec de plus larges grains pour le film de PZT/Pt/TiO_x que pour celui de PZT/LNO. Sont également confirmées pour la couche de PZT sur Pt/TiO_x, les lignes allant du bord vers le centre des grains. La rugosité rms déterminée est de 4,3 nm et 3,2 nm respectivement pour les films de PZT/Pt/TiO_x et PZT/LNO. Il faut remarquer qu'au départ, la rugosité des électrodes inférieures était plutôt à l'avantage du Pt/TiO_x/SiO₂/Si. Après dépôt et cristallisation du PZT, la rugosité se révèle être meilleure pour la couche de PZT/LNO alors que l'on pouvait s'attendre au contraire. Ceci montre que la rugosité finale de la couche ferroélectrique dépend non seulement de celle de l'électrode inférieure de départ, mais aussi du mode de cristallisation de la couche ferroélectrique. En l'occurrence, pour nos films il apparaît effectivement que la cristallisation est différente suivant l'électrode inférieure.

II.1.3 Elaboration des électrodes supérieures

Les électrodes supérieures sont toutes déposées par pulvérisation cathodique rf (magnétron pour les électrodes de LNO). La pulvérisation des électrodes supérieures de LNO et Pt/TiO_x (dans la suite du manuscrit, pour désigner les couches de Pt/TiO_x, il est possible que nous mentionnions simplement Pt mais il faut garder à l'esprit qu'il existe une couche de TiO_x entre le Pt et la surface du PZT) ne se fait pas pleine plaque mais de façon localisée de sorte à obtenir plusieurs électrodes dont la géométrie désirée est obtenue par la technique classique photolithographie UV/lift-off. Ainsi la lithographie est une étape préalable au dépôt des électrodes supérieures. Le dépôt du Pt/TiO_x en tant qu'électrode supérieure est identique à celui de l'électrode inférieure (pour les paramètres de pulvérisation, cf. tableau II.1 du § II.1.1.1). L'utilisation de la résine lors de la phase de photolithographie exige une pulvérisation ex situ (afin d'éviter la dégradation de la résine à haute température : typiquement supérieure à 120°C dans le cas de la résine que nous utilisons) des électrodes supérieures, par conséquent les électrodes supérieures de LNO ne sont pas déposées in situ comme l'électrode inférieure mais plutôt ex situ (sans chauffage du substrat). Les paramètres de pulvérisation de la couche supérieure de LNO sont donnés par le tableau II.4 du § II.1.1.2.1. Rappelons que la cible de LNO utilisée est la cible de composition 45/50 (La/Ni).

Afin d'être plus rigoureux dans l'étude de l'effet d'interface, les électrodes supérieures de différents matériaux (LNO et Pt) sont déposées sur un même film, afin d'éviter toute différence de microstructure de la couche ferroélectrique qui pourrait légitimement entrer en jeu dans la discussion de nos résultats (vis-à-vis des électrodes supérieures). Ainsi deux lithographies ont été nécessaires pour chaque film : une première lithographie pour le Pt et une deuxième pour le LNO (ou vice versa). Les électrodes, aussi bien de LNO que de Pt, ont la même géométrie puisque le même masque est utilisé à chaque fois. Ensuite, le recuit de l'électrode supérieure se fait une seule fois après que toutes les électrodes (Pt et LNO) sont déposées. Ce qui donne in fine, 4 structures de condensateur EFE différentes : Pt/PZT/Pt, LNO/PZT/LNO, Pt/PZT/LNO et LNO/PZT/Pt.

Pour chaque matériau (LNO ou Pt), l'épaisseur de l'électrode supérieure est identique à celle de l'électrode inférieure. Après dépôt, l'ensemble des électrodes supérieures (Pt et LNO) est recuit à 500°C pendant 1 heure sous air. La raison principale de ce recuit est d'améliorer l'interface entre l'électrode supérieure et la couche de PZT mais il est également nécessaire pour cristalliser les électrodes de LNO qui sont amorphes et isolantes juste après leur dépôt. Il faut souligner au passage, que la température de recuit de l'électrode supérieure est inférieure à celle de la couche de PZT, et c'est à dessein puisque l'idée est d'éviter non seulement de troubler la stabilité de la couche de PZT mais également d'éventuelles inter-diffusions entre les deux couches. Le Pt est naturellement orienté (111) avant recuit et il conserve cette orientation après recuit sur les différentes couches de PZT (Cf. figure II.18.b où la couche supérieure de Pt est déposée pleine surface sur un film de PZT/LNO/SiO₂/Si et recuite à 500°C). A la différence de l'orientation cristallographique (100) du LNO/SiO₂/Si déposé in situ, l'orientation de la couche de LNO déposée à froid sur les couches de PZT (quelle que soit l'orientation cristallographique du PZT) est préférentiellement suivant le plan (110) [cf. § II.1.1.2.1]. Pour exemple, le pic LNO (110) de l'électrode supérieure est discernable à travers le spectre obtenu par diffraction des rayons X d'un film de PZT/Pt/TiO_x sur lequel est déposée pleine plaque, une couche de LNO à froid et recuite à 500°C (cf. figure II.18.a). La résistivité mesurée sur l'électrode de LNO (déposée à froid à partir d'une cible 45/50 et recuite à 500°C) est $\rho = 7,3 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$.

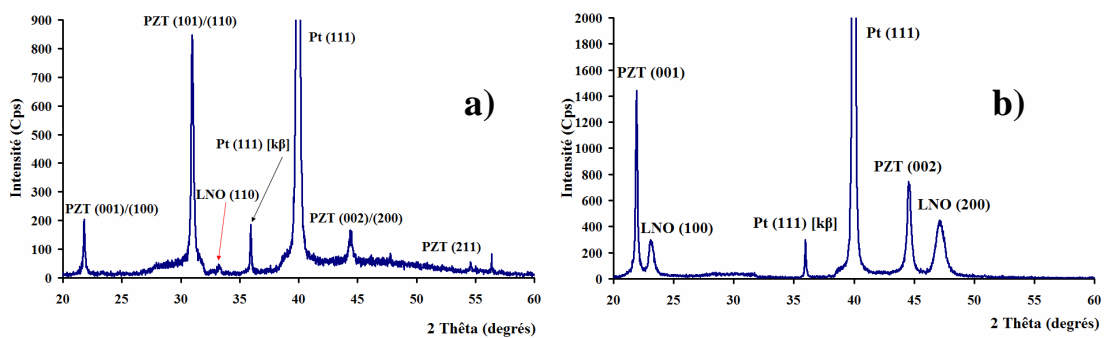


Figure II.18 : Diagramme de diffraction d'un film de PZT : (a) déposé sur platine et recouvert pleine surface par une couche de LNO déposée à froid et recuite à 500°C ; (b) déposé sur LNO et recouvert pleine surface par une couche de Pt déposée à froid et recuite à 500°C.

La figure II.19 présente une illustration schématique des structures EFE obtenues après les dépôts d'électrodes supérieures de Pt et LNO.

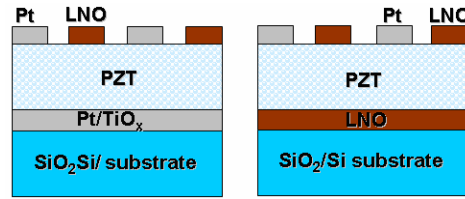


Figure II.19 : Schéma des différentes structures finales Pt (LNO) / PZT / Pt (LNO).

II.2 Analyse des interfaces électrode/ferroélectrique par STEM/EDX

Pour en savoir plus sur la qualité des interfaces (inférieures comme supérieures) électrode/ferroélectrique de nos couches, nous avons réalisé des analyses de composition chimique des différentes couches des différentes structures EFE par STEM/EDX (Scanning Transmission Electron Microscopy/Energy Dispersion X ray) avec la collaboration de Pierre Patrick Bassoul de l'ESPCI de Paris. Les préparations FIB (Focused Ion Beam) ont été faites par David Troadec à l'IEMN afin d'affiner suffisamment la tranche des films pour qu'ils soient observables par STEM et que leur composition soit mesurée par microanalyse EDX. Les images et spectres STEM ont été effectués avec un microscope Jeol 2010 FX équipé d'un analyseur sélectif d'énergie Princeton Gamma-Tech. Une analyse spectrale en ligne perpendiculaire aux plans d'électrode donne la variation de la concentration des éléments métalliques. Des concentrations métalliques plus précises sont obtenues par analyse ponctuelle. Ces microanalyses nous donnent des informations importantes sur les interfaces ferroélectriques/électrode et sur les phénomènes d'interdiffusion entre les différentes couches. Les résultats sont présentés dans un premier temps pour la structure Pt/TiO_x/PZT/Pt/TiO_x. Cette structure étant assez classique dans la littérature, plusieurs investigations existent dans ce sens et il est souvent reporté une diffusion du plomb à travers l'électrode inférieure ²⁸⁻³².

- **Pt/TiO_x/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si**

Pour cette structure, nous nous sommes d'abord intéressés aux interfaces de la partie inférieure i.e. PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si parce qu'elle semble la plus critique d'après la littérature. La figure II.20 en donne l'image faite par STEM.

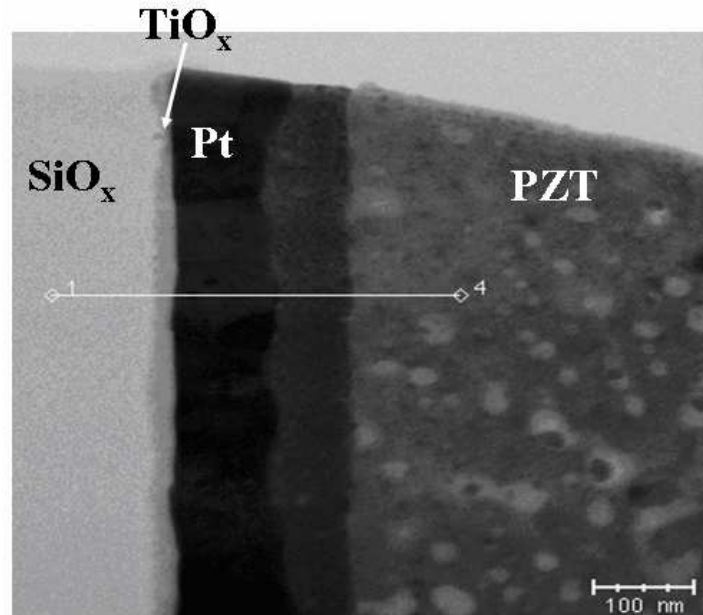


Figure II.20 : Image STEM agrandie de la zone PZT/Pt/TiO_x/SiO₂ du Pt/PZT/Pt en coupe transverse.

Sur cette image, il est facile d'observer que l'électrode inférieure de Pt comporte une zone d'interdiffusion entre le PZT et le Pt. On peut également distinguer la présence d'une zone intermédiaire entre le SiO₂ et le Pt. Pour savoir la composition chimique de ces deux zones déterminées, nous nous intéressons au profil linéaire effectué par analyse EDX de la tranche présentée par la figure II.20. Rappelons que le profil renseigne sur les différents éléments chimiques présents à un point choisi dans chaque couche. Le profil présenté à la figure II.21 confirme bien la présence d'une couche d'interdiffusion entre le PZT et le Pt. Cette couche est chimiquement et essentiellement constituée de Pt-Pb. On a également une faible diffusion du Pb et du Ti dans l'électrode inférieure de Pt. Par contre il est difficile de déterminer la nature de la zone

intermédiaire entre le Pt et le SiO_2 mais une hypothèse possible est que cette zone normalement constituée de TiO_x contient peut-être du plomb et/ou du Pt en plus.

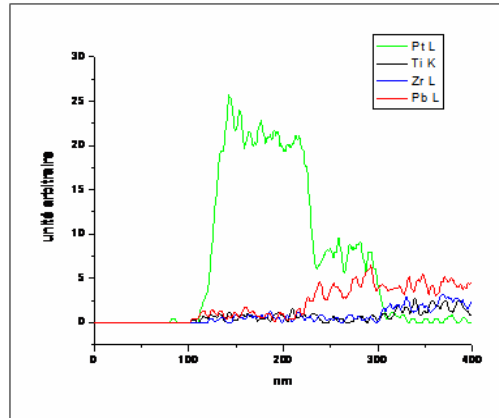


Figure II.21 : Profil de l'analyse linéaire EDX en coupe transverse du PZT/Pt/ TiO_x / SiO_2 .

Les informations que nous apporte la figure II.21 sont très intéressantes puisqu'à travers elles, nous pouvons supposer que l'apport en Ti vers la couche de Pt (électrode inférieure) provient de la couche d'accrochage TiO_x et non de la couche de PZT. Il aurait été difficile de faire une telle analyse si la couche intermétallique entre le Pt et le PZT était riche en Ti (autant que le Pt et le Pb). Il semble donc que dans notre film de PZT/Pt/ TiO_x , le Ti de la couche d'accrochage diffuse à travers les joints de grains du Pt mais n'atteint pas (ou alors en très faible quantité) la surface de la couche de Pt. Peut-être que dans une certaine mesure, ce résultat pourrait corroborer l'hypothèse selon laquelle l'orientation du PZT suivant le plan (111), conformément à celle du Pt, serait liée à la présence d'une couche intermétallique du type Pt-Ti. En l'occurrence, l'absence de cette couche dans notre film de PZT sur Pt/ TiO_x serait la cause de sa cristallisation polycristalline. Toutefois, il est important de remarquer que certains auteurs suggèrent qu'une couche intermétallique de type Pb-Pt est à l'origine de la cristallisation suivant le plan (111) du PZT sur Pt(111)/Ti/ SiO_2 /Si³²⁻³⁴. Mais cela ne semble pas être le cas pour nos films. L'analyse de la structure suivante donne une idée de l'état de l'interface PZT/électrode supérieure de Pt. La phase Pt-Pb est probablement due au fait que le PZT est pulvérisé sous Ar pur. Il y a sans doute un manque d' O_2 au début de la cristallisation lors du recuit.

- **Pt/TiO_x/PZT/LNO/SiO₂/Si**

L'image (cf. figure II.22), faite par microscopie électronique à transmission, du film Pt/PZT/LNO/Si met en évidence les différentes interfaces électrode/substrat et électrodes/PZT.

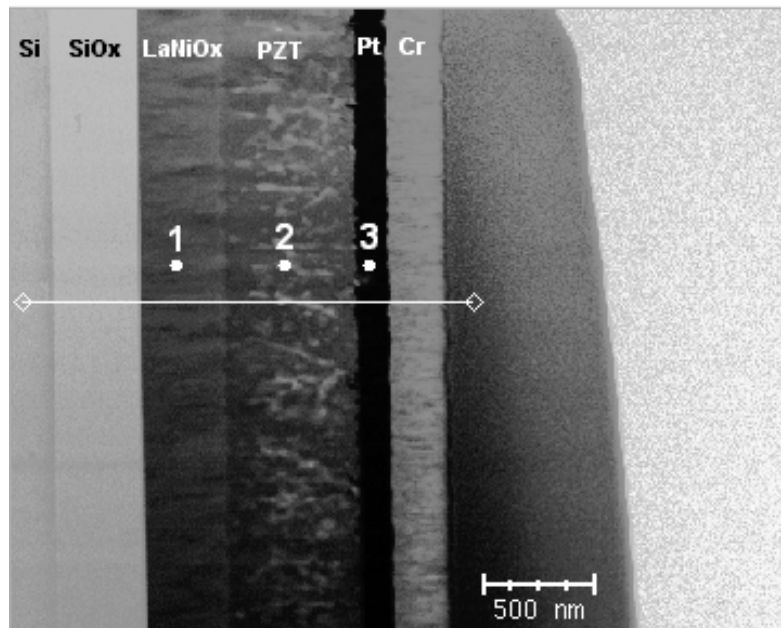


Figure II.22 : Image STEM en coupe transverse du Pt/PZT/LNO/SiO₂.

Il est difficile de déterminer d'éventuelles zones de diffusion à partir de la seule image ci-dessus. Néanmoins, il semble y avoir une interface franche entre le SiO₂ et le LNO, ce qui pourrait signifier l'absence d'une zone de diffusion entre le SiO₂ et le LNO. Le profil (par analyse EDX) ci-dessous (figure II.23) apporte plus d'informations sur les diffusions d'éléments chimiques dans les différentes couches de SiO₂, LNO et PZT.

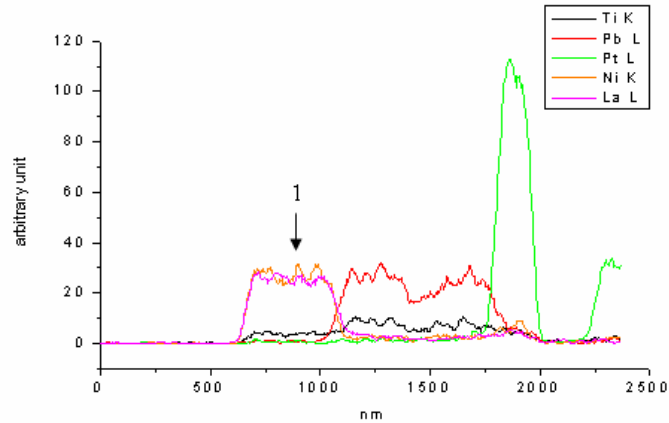


Figure II.23 : Profil de l'analyse linéaire EDX en tranche du Pt/PZT/LNO/SiO₂.

D'après les résultats précédents, nous pouvons dire que par rapport au Pt, le LNO constitue une meilleure barrière contre la diffusion du plomb. Ce constat est d'autant conforté que la quantité de Pb décelée à travers la couche de LNO est négligeable. En revanche, on peut se rendre compte qu'il y a du Ti (en faible quantité) qui diffuse à travers la couche de LNO. Dans la couche de PZT, il y a une faible diffusion du Ni et du Pt (électrode supérieure). Les résultats enregistrés pour l'électrode supérieure sont identiques pour les deux films Pt/PZT/Pt et Pt/PZT/LNO/Si, à savoir des interdiffusions plus faibles entre PZT et électrode supérieure, comparées aux interdiffusions PZT/électrode inférieure. Nous pensons que ceci est le fait de la température de recuit de l'électrode inférieure (700°C) qui est plus élevée que celle de l'électrode supérieure (500°C).

Regardons à présent l'interface supérieure LNO/PZT (celle du LNO/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si par exemple).

- **LNO/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si**

Comme on pouvait s'y attendre, l'électrode supérieure de LNO présente une interface propre avec la couche de PZT, comme on peut le constater sur la figure II.24 qui présente la photographie par STEM agrandie sur l'interface LNO/PZT (électrode supérieure) du film LNO/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si par exemple.

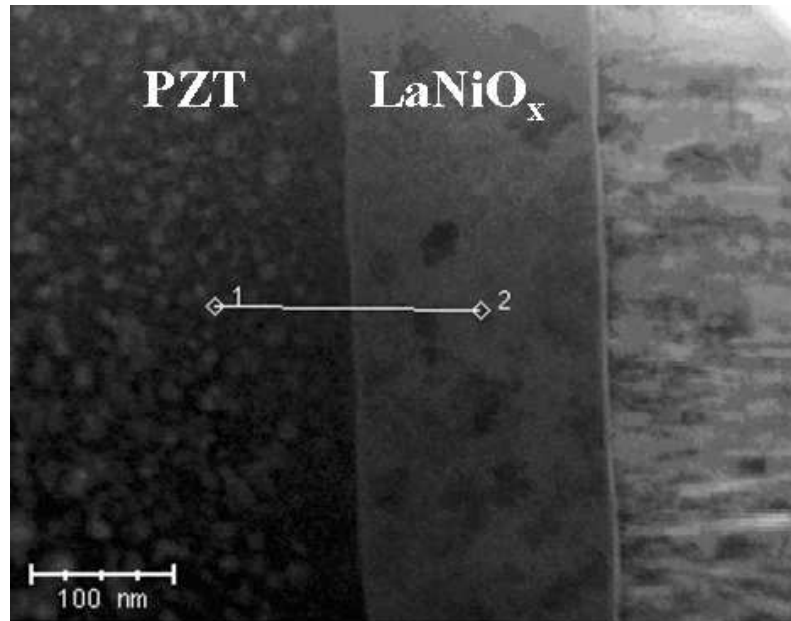


Figure II.24 : Image STEM agrandie de la zone LNO/PZT du LNO/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si en coupe transverse.

On peut y voir une interface nette LNO/PZT, sans couche intermédiaire. Ce qui démontre par la même occasion que les phénomènes de diffusion sont limités pour la structure LNO/PZT/LNO. En récapitulatif, le LNO comme électrode inférieure limite plus la diffusion du Pb que l'électrode inférieure de Pt. Au niveau de l'interface électrode supérieure (quelle que soit sa nature)/ferroélectrique, il y a moins d'interdiffusions qu'au niveau de l'interface électrode inférieure/ferroélectrique à cause de la plus faible température de recuit.

II.3 Caractérisations électriques des films de PZT

La fiabilité du condensateur ferroélectrique, garante de ses performances électriques est tout d'abord liée à son caractère isolant. Dans le cas idéal, les courants de conduction devraient être insignifiants mais en pratique, le matériau présente un certain nombre d'imperfections aussi bien microscopiques (arrangement des ions, impuretés, défauts...) que macroscopiques (porosités, fissures...). Ces défauts entraînent des mouvements de charges lorsque l'on soumet le matériau à un champ électrique. Si ce

dernier est trop élevé, le matériau se dégrade et devient conducteur, on parle alors de champ de claquage ¹⁹. Les premières mesures électriques qui sont présentées par la suite sont donc celles des courants de fuite. Ensuite, seront présentées les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques.

II.3.1 Mesures des courants de fuites

Ces mesures, effectuées à l'aide d'un module HP4142B, permettent de contrôler la qualité isolante des films de PZT (rappelons que l'épaisseur du film de PZT est de 560 nm). La caractéristique I(V) permet non seulement de définir la plage d'utilisation en tension du composant, mais elle permet également d'avoir une idée de la nature du courant de conduction qui circule à travers le condensateur soumis à un champ électrique. La tension de claquage doit être la plus élevée possible et la densité de courant la plus faible possible. Les évolutions relevées pour chacun de nos films à ± 250 kV/cm sont présentées par la figure II.25.

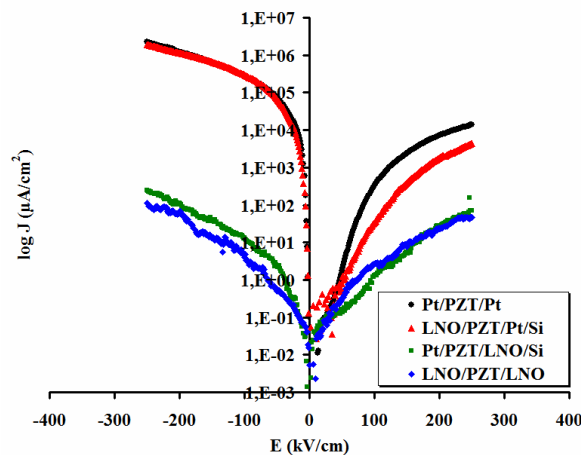


Figure II.25 : Evolution de la densité de courant de fuite en fonction du champ de polarisation I(V) pour les différents films.

Une tendance remarquée sur l'évolution des caractéristiques I(V) est que l'amplitude du courant de fuite varie en fonction de l'électrode inférieure et/ou de la microstructure de la couche ferroélectrique. En l'occurrence elle est plus élevée pour l'électrode

inférieure de Pt/TiO_x/SiO₂ que celle de LNO/SiO₂. Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces résultats :

- Les phénomènes sous-jacents dans le film de PZT, résultant de la réaction entre le Pb et l'électrode inférieure ³⁵. En particulier, la couche intermétallique de type Pb-Pt entre le Pt et la couche de PZT (cf. figure II.20) favoriserait la conduction d'un courant à travers la couche ferroélectrique. La diffusion (quoique faible) du Pt à travers les joints de grains du PZT pourrait contribuer à ce courant de conduction. En revanche, pour le PZT/LNO/SiO₂, en dépit de la diffusion du Ni à travers les joints de grains du PZT, l'absence d'une couche intermétallique du type LNO-Pb ou Ni-Pb (par exemple) à l'interface inférieure serait la raison de la faiblesse du phénomène de conduction de la couche ferroélectrique.
- Les porosités qui sont tout de même un peu plus marquées sur la couche de PZT/Pt/TiO_x/SiO₂ que celle PZT/LNO/SiO₂ (cf. figure II.15) pourraient être un facteur macroscopique pouvant contribuer au fait que la première couche présente des courants de fuite plus élevés que la seconde.

L'évolution des I(V) en fonction de l'électrode supérieure n'est pas très explicite. Aucune tendance ne se dégage réellement. Une autre remarque sur les caractéristiques I(V) est que pour le PZT/Pt/TiO_x, les courants de fuites sont plus élevés pour les champs électriques négatifs. Cela démontre que le comportement du film ferroélectrique peut différer avec la polarité du signal électrique qui lui est appliqué.

Les densités de courant de fuites présentées par l'ensemble des films sont acceptables de sorte qu'on puisse obtenir des propriétés électriques intéressantes. La tension de claquage mesurée pour les capacités de différentes structures est assez commune et fluctue entre 465 et 536 kV/cm.

II.3.2 Propriétés diélectriques

Les caractérisations diélectriques qui consistent à déterminer le couple constante diélectrique (ϵ_r) - facteur de pertes ($\tan \delta$) du matériau, et éventuellement à étudier leur évolution en fonction de différents facteurs (température, fréquence, tension), sont faites à partir d'un analyseur d'impédance HP4192A. Cet analyseur permet une

calibration en circuit ouvert (C.O.) et en court-circuit (C.C.) sur les gammes de fréquences 5 Hz – 13 MHz et de tensions utilisables $\pm 30 V_{DC}$ et 0 – 1,1 Vac. La tension alternative de mesure, Vac, doit être choisie de manière à ne pas modifier l'état de polarisation de l'échantillon testé. Celle-ci a été fixée constante et égale à 100 mV pour l'ensemble de nos mesures. Des travaux réalisés au MIMM sur des films de PZT montrent en effet que cette valeur de la tension de mesure n'entraîne pas de modification de la capacité et du facteur de pertes de plus de 1% sur une gamme d'épaisseur variant de 400 à 1500 nm environ ^{2, 22}. La fréquence de travail est fixée à 10 kHz. Cette fréquence est suffisante pour éviter les instabilités et le bruitage du signal observés aux basses fréquences, en particulier en-dessous de 1 kHz. Les mesures diélectriques sont faites sans polarisation du condensateur ferroélectrique (Tension *bias* = 0). La permittivité est calculée à partir de la relation Eq. (II.1) définissant la constante diélectrique relative d'un condensateur plan :

$$\epsilon_r = \frac{C.e}{\epsilon_0.S} , \quad \text{(II.1)}$$

où *C* est la capacité mesurée par l'analyseur d'impédance, *e* est l'épaisseur du film, ϵ_0 est la permittivité du vide et égale $8,854.10^{-12} F/m$. *S* est la surface de l'électrode.

Les pertes $\tan \delta$ sont mesurées directement par l'analyseur d'impédance et caractérisent le rapport entre l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique. Pour un matériau linéaire homogène isotrope, où la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence) : $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$, le facteur de pertes diélectriques est défini comme suit :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} , \quad \text{(II.2)}$$

où δ est l'angle des pertes diélectriques.

Ainsi les pertes diélectriques sont une expression du déphasage entre la variation du champ électrique $\Delta U = \Delta U_0 \cos \omega t$ et celle de la polarisation ou du courant induit(e) $\Delta I = \Delta I_0 \cos (\omega t + \varphi)$. En électronique, l'angle φ étant très proche de $\pi/2$, on utilise la tangente de l'angle complémentaire δ pour exprimer les pertes diélectriques ³⁶.

La permittivité et les pertes diélectriques mesurées pour chacun de nos films avec différentes configurations d'électrodes sont reportées dans le tableau II.7 ci-dessous.

	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO/Si	LNO/PZT/LNO
Permittivité ϵ	606	797	804	1087
Tan δ (%)	2,2	3	3,5	4,3

Tableau II.7 : Permittivité relative ϵ et pertes tan δ .

Une comparaison de la permittivité pour les structures ayant une même électrode inférieure montre que les électrodes supérieures de LNO donnent de meilleures permittivités que celles de Pt. En considérant les structures avec les mêmes électrodes supérieures, la permittivité est également meilleure avec l'électrode inférieure de LNO. Nous pouvons ainsi noter la plus forte permittivité pour le film LNO/PZT/LNO et la plus faible pour le film Pt/PZT/Pt. En revanche il y a une tendance des pertes diélectriques à être légèrement plus élevées avec les électrodes de LNO qu'avec celles de Pt de sorte que les pertes les plus faibles sont pour le film Pt/PZT/Pt et les plus élevées pour le film LNO/PZT/LNO. L'effet favorable de l'électrode inférieure de LNO sur la permittivité pourrait être lié aux propriétés microstructurales qu'elle impose au film de PZT, notamment l'orientation suivant le plan (001). Il est en effet bien connu que dans la phase morphotropique, les films de PZT présentent une meilleure permittivité lorsqu'ils sont orientés suivant le plan (001) que suivant d'autres plans cristallographiques ³⁷. Mais dans le cas de nos résultats, ce n'est pas sûr que cette hypothèse soit suffisante tant les autres propriétés microstructurales sont différentes d'un film à l'autre (i.e. PZT sur Pt et PZT sur LNO) : la géométrie des grains et les interdiffusions PZT/électrode inférieure. Cela rend ainsi la comparaison entre électrodes inférieures (en termes d'influence sur les propriétés diélectriques) un peu difficile. Par contre on peut aisément comparer les effets des différentes électrodes supérieures qui sont quand-même assez frappants ici, puisqu'une amélioration systématique de la permittivité est notée quand on passe d'une électrode supérieure de Pt à une de LNO. **Dans la littérature (à notre connaissance), on peut constater que de nombreux auteurs ne prennent parfois pas la peine de préciser l'électrode supérieure utilisée pour leurs capacités ferroélectriques. A notre avis cela donne le sentiment que les chercheurs ont tendance à penser que seule l'électrode inférieure peut avoir une influence substantielle sur les propriétés électriques. Or**

les résultats tirés de nos expériences nous laissent croire que l'électrode supérieure (du moins sa nature) est un paramètre important en couches minces. Néanmoins il y a quelques auteurs qui se sont intéressés à l'effet de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques, notamment diélectriques des films ferroélectriques. *M. Izuha et al.*³⁸ observe par exemple qu'une électrode supérieure de SrRuO₃ (SRO) donne une permittivité plus importante de ses films de Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (déposés sur SrRuO₃/SiO₂/Si et SrRuO₃/SrTiO₃) qu'une électrode supérieure de Pt. *Plonka et al.*³⁹ reporte également des observations similaires entre les électrodes supérieures d'oxyde SRO et métallique Pt avec une couche mince de Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ /SrRuO₃/SrTiO₃. Ces résultats corroborent les nôtres. Pour les auteurs précités, ces résultats s'expliquent en termes de différences entre les interfaces PZT/Pt et PZT/SRO et par une possible existence d'une couche de faible permittivité à l'interface entre l'électrode supérieure de Pt et le Ba_xSr_{1-x}TiO₃. Concernant les pertes diélectriques qui sont plus élevées avec les électrodes de LNO, nous pensons que cela est lié à la relativement forte résistivité du LNO par rapport au Pt. Etant donné qu'une partie des pertes est due au courant momentané (et est dite ohmique) tandis que l'autre partie est associée au déplacement des charges (et est dite diélectrique³⁶), nous pensons que le LNO agit comme une résistance en série avec la couche ferroélectrique (contact résistif avec le PZT), ce qui aurait tendance à augmenter les pertes dites ohmiques de la structure EFE globale que mesure l'analyseur d'impédance. L'hypothèse des pertes ohmiques s'explique par le fait qu'en toute logique, les pertes d'ordre purement diélectriques devraient être plus faibles pour le film déposé sur l'électrode inférieure de LNO (donc structure LNO/PZT/LNO incluse) puisque celui-ci présente les plus faibles courants de conduction (cf. figure II.25).

II.3.3 Propriétés ferroélectriques

Au sein de l'équipe MIMM, les caractérisations ferroélectriques se font à l'aide d'un analyseur aixACCT TF 2000. L'appareil délivre une tension d'excitation dépendante du temps décrite figure II.26.

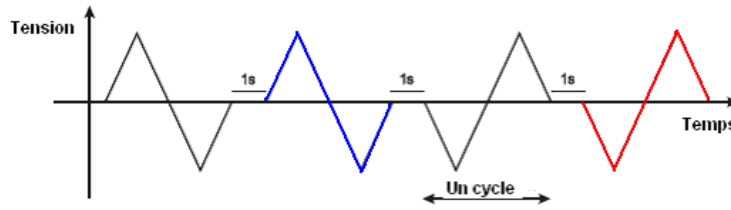


Figure II.26 : Cycle d'excitation utilisé pour les caractérisations ferroélectriques.

La mesure débute par un pulse de pré-polarisation (facultatif), suivi par trois excitations consécutives séparées par un palier de relaxation d'1 s. La mesure des courants de basculement (générés par la réorientation des dipôles sous l'influence du champ électrique) est effectuée pendant les pulses 2 (en bleu sur la figure) et 4 (en rouge sur la figure), les deux autres servant simplement à renverser la polarisation. La polarisation est déterminée par intégration des courants de basculement. Les valeurs caractéristiques peuvent être étudiées de 0,01 Hz à 2 kHz, pour des tensions jusqu'à plusieurs centaines de volts. Le signal peut être de forme triangulaire comme sinusoïdale. Le système renvoie automatiquement le cycle d'hystérésis qui est la marque du matériau ferroélectrique. L'annexe B donne plus de détails sur le phénomène de ferroélectricité. Les cycles que nous présentons figure II.27 sont mesurés à 100 Hz (signal alternatif sinusoïdal) avec un champ électrique maximal fixe pour tous les films (± 250 kV/cm).

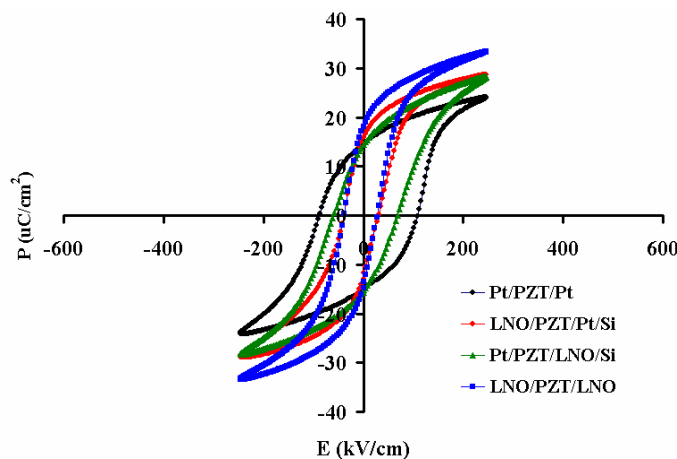


Figure II.27 : Cycles de polarisation des films de PZT avec différentes électrodes.

Le tableau II.8 récapitule les propriétés ferroélectriques des quatre films ferroélectriques avec différentes configurations d'électrodes.

	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO/Si	LNO/PZT/LNO
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	14,6	16	14,3	17
P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	24	28,7	28,3	33,4
E_a (kV/cm)	98,3	34,6	65,1	33,2

Avec $E_a = (E_c^+ - E_c^-)/2$, le champ coercitif moyen.

Tableau II.8 : Récapitulatif des propriétés ferroélectriques des différents films.

La comparaison des résultats montre une forte influence de l'électrode supérieure sur le champ coercitif et la polarisation maximale. P_{max} (polarisation maximale, i.e. à champ électrique maximal appliqué) est plus élevée et E_c (champ coercitif) plus faible avec des électrodes supérieures de LNO. La dépendance des polarisations rémanentes P_r (polarisation rémanente, i.e. à champ électrique nul) des électrodes est moindre, comparée aux polarisations maximales. A électrode inférieure égale, un redressement du cycle ferroélectrique est notable lorsqu'on passe d'une électrode supérieure de Pt à une de LNO. On sait que le passage de la céramique massive à la couche mince ferroélectrique s'accompagne de la dégradation des propriétés électriques : augmentation du champ coercitif, inclinaison du cycle d'hystérésis⁴⁰, etc. On sait aussi selon les données de la littérature que l'inclinaison des cycles ferroélectriques et une forte augmentation des champs coercitifs sont observées quand l'épaisseur de la couche ferroélectrique diminue, et ce particulièrement quand des métaux classiques tels que le Pt, sont utilisés comme électrodes⁴¹. Ainsi, si nous analysons nos résultats d'un point de vue « effet d'électrode ou interface » et effet de l'épaisseur de la couche ferroélectrique (passage du massif à la couche mince), on peut dire que d'un côté, l'inclinaison des cycles d'hystérésis que nous observons pour l'électrode supérieure de Pt illustre la contribution de cette dernière en termes de dégradation des propriétés ferroélectriques de la couche mince de PZT. D'un autre côté, on peut penser que parce que le LNO est un pérovskite comme le PZT et qu'il y a probablement un bon accord de mailles entre les deux films, l'utilisation du LNO comme électrode supérieure contribue à une réduction des effets de dégradation des propriétés ferroélectriques des films de PZT observés pour l'électrode supérieure de Pt. Ainsi l'électrode supérieure de

LNO induirait une dégradation plus faible des propriétés ferroélectriques (comparées à l'électrode supérieure de Pt). A électrode supérieure égale, nous pouvons remarquer que les polarisations maximales sont plus élevées avec les électrodes inférieures de LNO : effet sans doute de la structure et de la microstructure du PZT partiellement influencées par l'électrode inférieure. Pour les films Pt/PZT/LNO/Si et Pt/PZT/Pt, les champs coercitifs sont plus faibles avec l'électrode inférieure de LNO. Les films LNO/PZT/LNO et LNO/PZT/Pt/Si montrent des valeurs de champs coercitifs assez similaires. Il semble ainsi d'après tous ces résultats que l'électrode supérieure a une plus forte influence sur le champ coercitif que l'électrode inférieure. Ainsi, à l'instar de la structure et de la microstructure (conditionnées en partie par l'électrode inférieure), la nature de l'électrode supérieure a aussi une forte influence sur les cycles de polarisation des couches minces de PZT. En l'occurrence, la structure LNO/PZT/LNO a des propriétés ferroélectriques plus intéressantes que les autres films, les moins intéressantes étant mesurées sur les films Pt/PZT/Pt.

II.3.4 Propriétés piézoélectriques

Le phénomène de la piézoélectricité est détaillé en annexe C. Le coefficient piézoélectrique mesuré dans le cas de notre étude est le coefficient d_{33eff} qui traduit l'aptitude du matériau piézoélectrique à se déformer dans la direction longitudinale par rapport au champ électrique et sous l'effet de ce dernier (effet inverse de la piézoélectricité). Au sein de l'équipe MIMM, la mesure du coefficient d_{33eff} se fait par un interféromètre de type Mach-Zhender avec simple faisceau laser⁴². Les détails de la méthode expérimentale sont présentés également en annexe C. Le coefficient d_{33eff} est lié au signal d'excitation alternatif par la relation (II.3) ci-dessous.

$$d_{33eff} = \frac{\Delta l}{V_{ac}} \quad \text{(II.3)}$$

où Δl est l'amplitude de la vibration et V_{ac} l'amplitude du petit signal alternatif.

Les mesures piézoélectriques effectuées sur nos films sont faites à une fréquence de 10 kHz. L'amplitude du signal sinusoïdal est fixée à 1V. Et le coefficient d_{33eff} est relevé en balayant en tension continue entre ± 250 kV/cm. Les cycles d'hystérésis piézoélectriques obtenus sont présentés figure II.29.

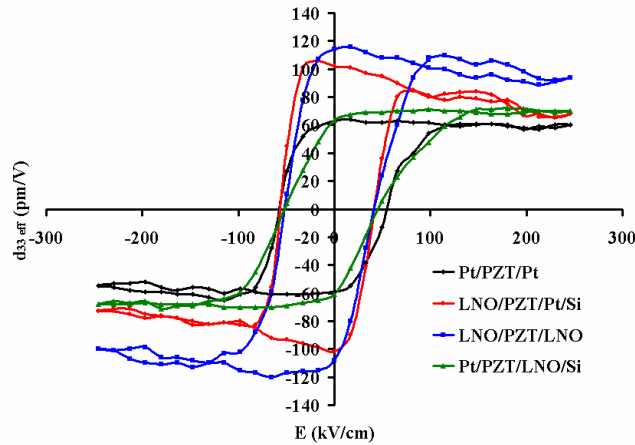


Figure II.29 : Cycles piézoélectriques des films de PZT avec différentes électrodes.

Le tableau II.10 récapitule les valeurs caractéristiques relevées sur les courbes piézoélectriques des films avec les quatre configurations d'électrodes.

	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO/Si	LNO/PZT/LNO
$d_{33\text{eff}}$ rémanent (pm/V)	63	102	64	114
$d_{33\text{eff}}$ maximum (pm/V)	64	107	71	116

Tableau II.10 : Récapitulatif des propriétés ferroélectriques des différents films.

A travers les mesures du coefficient $d_{33\text{eff}}$ sur l'ensemble des différents films de PZT, il apparaît que l'électrode supérieure joue un rôle important sur la capacité du film piézoélectrique à se déformer. Pour les films déposés sur Pt/TiO_x le coefficient $d_{33\text{eff}}$ rémanent augmente de 63 à 102 pm/V lorsque le Pt est remplacé par le LNO comme électrode supérieure. Une tendance similaire se dégage pour les films de PZT sur LNO également, soit un coefficient $d_{33\text{eff}}$ rémanent plus élevé sur l'électrode supérieure de LNO (114 pm/V) que sur celle de Pt (64 pm/V). Les coefficients $d_{33\text{eff}}$ maximaux (à E_{max}) suivent également la même tendance, de sorte que le film LNO/PZT/LNO présente les meilleures propriétés piézoélectriques et la structure Pt/PZT/Pt les plus

faibles. Au niveau des champs coercitifs il est à noter qu'ils ne présentent pas de dépendance en fonction des électrodes. Cela peut paraître surprenant quand on a vu que pour les propriétés ferroélectriques, il y a une dépendance remarquable du champ coercitif en fonction de la configuration d'électrodes. La seule hypothèse envisageable pour expliquer ces différences de comportement en termes de champs coercitifs « piézoélectriques » et « ferroélectriques » est la différence de la nature même de chaque champ coercitif. L'un est alternatif (ferroélectrique) et l'autre continu (piézoélectrique). Nous rappelons que pour les mesures piézoélectriques, une faible tension alternative (1 V/10 kHz) est superposée à la tension continue. Les résultats semblent ainsi indiquer que les mécanismes qui entrent en jeu dans le conditionnement des champs coercitifs par les effets d'interfaces électrodes/ferroélectrique ne sont pas identiques en alternatif et en continu ou alors en petits signaux (faibles amplitudes du signal alternatif) et grands signaux (fortes amplitudes du signal alternatif). Nous reviendrons sur ce point dans le prochain chapitre.

II.4 Synthèse et conclusion

L'étude préalable (à celle de la croissance et caractérisations des films de PZT) en vue de l'optimisation de la résistivité du LNO a clairement révélé la dépendance de la résistivité de la stœchiométrie et de la qualité cristalline de l'oxyde conducteur. Elle a également permis d'observer à quel point les conditions de pulvérisation pouvaient influencer ces deux paramètres (stœchiométrie et qualité cristalline). Les expériences suivantes résumées dans ce chapitre montrent que les films de PZT présentent des propriétés microstructurales différentes (orientation cristallographique, taille des grains, densité, rugosité, etc.) avec des électrodes inférieures de microstructure différente (orientation cristallographique, taille des grains, densité, rugosité). Les analyses par STEM/EDX montrent également que l'interface ferroélectrique/électrode est différente d'une électrode inférieure à l'autre. Les propriétés électriques sont d'autant dépendantes : par exemple les courants de fuite sont plus élevés sur les films déposés sur Pt sans doute à cause de l'existence d'une zone intermétallique entre le Pt et le PZT et/ou parce que ce film est légèrement moins dense que le film de PZT/LNO/Si. Les

propriétés diélectriques sont également liées à la microstructure du film qui elle-même dépend en partie de l'électrode inférieure ; néanmoins dans le cas de nos films nous nous sommes abstenus de faire une comparaison systématique des propriétés électriques en fonction de l'électrode inférieure parce qu'à la fois l'orientation cristallographique et la taille des grains (et même d'autres propriétés structurales) sont toutes différentes d'un film à l'autre. Par conséquent la comparaison devient difficile. Par contre l'effet de l'électrode supérieure est notable sur la permittivité. Cette observation est valable pour les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Globalement, toutes les propriétés électriques sont améliorées par l'électrode supérieure de LNO par rapport à celle de Pt. L'ensemble des observations de ce chapitre étaye l'idée selon laquelle l'interface ferroélectrique/électrode a une forte influence sur les propriétés des couches minces ferroélectriques. Nous entendons par interface ferroélectrique/électrode, l'interface de façon générale (qu'elle soit inférieure ou supérieure) car à ce stade, nous n'avons aucune précision sur les phénomènes sous-jacents dans ces zones respectives. Une analyse approfondie s'avère nécessaire pour déterminer les scénarios mis en jeu au niveau de ces interfaces et la façon dont ils influent sur les propriétés électriques des couches minces de PZT. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Références :

- 1 Emmanuel Defay, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr, Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° d'ordre : 99ISAL87 (1999).
- 2 Mikael Detalle, Elaboration et caractérisations de films ferroélectriques relaxeurs de PMN-PT : intégration sur silicium et applications MEMS, thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2008).
- 3 Gabriel Velu, Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisation électrique de couches minces ferroélectriques de PZT, thèse de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (1998).
- 4 J. S. Agustsson, U. B. Arnalds, A. S. Ingason, K. B. Gylfason, K. Johnsen, S. Olafsson and J. T. Gudmundsson, Electrical resistivity and morphology of ultra thin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO₂, Journal of Physics: Conference Series 100 (2008) 082006.
- 5 T. Pedersen, C. C. Hindrichsen, E.V. Thomsen, K. Hansen, R. Lou-Møller, Investigation of Top/Bottom Electrode and Diffusion Barrier Layer for PZT Thick Film MEMS Sensors, Sensors 2007 IEEE, pp. 756-759.
- 6 Pei-Ying Lai, Jen-Sue Chen, Preparation of perovskite conductive LaNiO₃ films by sol-gel techniques, Material Research Society.
- 7 Naoki Wakiya, Takaaki Azuma, Kazuo Shinozaki, Nobuyasu Mizutani, Low temperature epitaxial growth of conductive LaNiO₃ thin films by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films 410 (2002) 114-120.
- 8 Yih-Rong Luo and Jenn-Ming Wu, BaPbO₃ perovskite electrode for lead zirconate titanate ferroelectric thin films, APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 79, NUMBER 22, pp. 3669-3671 (2001).
- 9 C. Guerrero, F. Sanchez, C. Ferrater, J. Roldan, M.V. Garcia-Cuenca, M. Varela, Appl. Surf. Sci. 168 (2000) 219.

- 10 C.C. Yang, M.S. Chen, T.J. Hong, C.M. Wu, J.M. Wu et T.B. Wu, Preparation of (100)-oriented metallic LaNiO₃ thin films on Si substrates by radio frequency magnetron sputtering for the growth of textured Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃, Appl. Phys. Lett. vol. 66, p. 2643, 1995.
- 11 Penelope A. Lane, Michael J. Crosbie, Peter J. Wright, Paul P. Donohue, Philip J. Hirst, Christopher L. Reeves, Carl J. Anthony, Jason C. Jones, Michael A. Todd and Dennis J. Williams, The Metal-Organic CVD of Lanthanum Nickelate Electrodes for Use in Ferroelectric Devices, Chem. Vap. Deposition 2003, 9, N° 2, pp. 87-92.
- 12 Dong-Hau Kuo, Wun-Hao Wu, Ching-Long Chang, Growth and characterization of sputtered LaNiO₃ films obtained with (La₂NiO₄+Ni) cermet targets, Thin Solid Films 517 (2008) 731-736.
- 13 X. D. Zhang, X. J. Meng, J. L. Sun, G. S. Wang, T. Lin, and J. H. Chu, Investigation of room temperature electrical resistivities of LaNiO_{3-δ} thin films deposited by rf magnetron sputtering and high oxygen-pressure processing, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 24, No. 4, 2006.
- 14 Itzik Shturman, Gennady E. Shter, Aleksey Etin, Gideon S. Grader, Effect of LaNiO₃ electrodes and lead oxide excess on chemical solution deposition derived Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ films, Thin Solid Films 517 (2009) 2767-2774.
- 15 H.-D. Liu, Y.-P. Zhao, G. Ramanath, S.P. Murarka, G.-C. Wang, Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films, Thin Solid Films 384 (2001) 151-156.
- 16 Suzuki H, Miwa Y, Naoe T, Miyazaki H, Ota T, Fuji M and Takahashi M, J. of the European Ceramic Society 26 (2006) 1953.
- 17 L. Jiankang, Y. Xi, Microstructure and electrical properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ferroelectric films on different bottom electrodes, Materials Letters, vol. 58 (2004), pp. 3447-3450.
- 18 C. Millon, C. Malhaire, D. Barbier, Ti and TiO_x seeding influence on the orientation and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films, Sensors and Actuators A 113 (2004) 376-381.
- 19 T. Tani, Z. Xu, D. A. Payne, Preferred orientations for sol-gel derived PLZT thin layers, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 310 (1993), pp. 269-274.

- 20 Woo Sik Kim, Jun-Kyu Yang, Hyung-Ho Park, Influence of preferred orientation of lead zirconate titanate thin film on the ferroelectric properties, *Applied Surface Science* 169-170 (2001) 549-552.
- 21 A.Z. Simões, M.A. Ramírez, E. Longo, J.A. Varela, Leakage current behavior of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ ferroelectric thin films deposited on different bottom electrodes, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 72–76.
- 22 Thibault Haccart, Elaboration et caractérisation de films minces piézoélectriques de PZT et de PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique-Intégration dans les microsystèmes, thèse de l'Université de Valenciennes, N° d'ordre 0033 (2000).
- 23 Ming-Sen Chen, Jenn-Ming Wu and Tai-Bor Wu, Effects of (100)-Textured LaNiO₃ Electrode on Crystallization and Properties of Sol-Gel-Derived Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 34 (1195), pp. 4870-4875.
- 24 Biao Li, F. Koch, X. J. Meng, J. G. Cheng, and J. H. Chu, Investigation of interface and bulk fatigue scenarios in sol-gel derived Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ films by asymmetric field driving, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, No. 6 (2000).
- 25 D. Van Genechten, G. Vanhoyland, J. D'Haen, J. Johnson, D.J. Wouters, M.K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L.C. Van Poucke, Phase evolution of sol-gel prepared Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ thin films deposited on IrO₂/TiO₂/SiO₂/Si electrodes, *Thin Solid Films* 467 (2004) 104–111.
- 26 S. B. Ren, C. J. Lu, J. S. Liu, H. M. Shen, and Y. N. Wang, Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO₃ thin film, *Physical Review B* Volume 54, Number 20, 15 November 1996-II.

- 27 B.G. Chae, Y.S. Yang, S.H. Lee, M.S. Jang, S.J. Lee, S.H. Kim, W.S. Baek, S.C. Kwon, Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films deposited on metallic LaNiO_3 and Pt electrodes, *Thin Solid Films* 410 (2002) 107–113.
- 28 D. Kaewchinda, T. Chairaungsri, M. Naksata, S.J. Milne, R. Brydson, TEM characterisation of PZT films prepared by a diol route on platinised silicon substrates, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1277-1288.
- 29 Sung-Gap Lee, Kwang-Taek Shim and Young-Hie Lee, Preparation and Characterization of Lead Zirconate Titanate Heterolayered Thin Films on Pt/Ti/SiO₂/Si Substrate by Sol–Gel Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) pp. 217-218
- 30 K. Niwa, Y. Kotaka, M. Tomotani, H. Ashida, Y. Goto and S. Otani, Interface between electrode and PZT memory device, *Acta mater.* 48 (2000) 4755-4762.
- 31 Sung-Gap Lee, Kyoung-Tae Kim, Young-Hie Lee, Characterization of lead zirconate titanate heterolayered thin films prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by the sol-gel method, *Thin Solid Films* 372 (2000) 45-49.
- 32 S. Y. Chen and I. W. Chen, Temperature-time texture transition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films: Role of Pb-rich intermediate phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, N°9, pp. 2332-2336, 1994.
- 33 S. Y. Chen and I. W. Chen, Texture development, microstructure evolution and crystallization of chemically derived PZT thin films, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, N°1, pp. 97-105, 1998.
- 34 D. Kaewchinda, T. Chairaungsri, M. Naksata, S.J. Milne, R. Brydson, TEM characterisation of PZT films prepared by a diol route on platinised silicon substrates, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1277-1288.
- 35 Kwang Bae Lee, Seshu B. Desu, Improvement by surface modification of Ir electrode-barrier for $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ -based high-density non-volatile ferroelectric memories, *Current Applied Physics* 1 (2000) 379-384.

- 36 Abderrazak Bouzid, Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium, thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre 02ISAL0081 (2002).
- 37 L. Jiankang, Y. Xi, Microstructure and electrical properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ferroelectric films on different bottom electrodes, *Materials Letters*, vol. 58 (2004), pp. 3447–3450.
- 38 Mitsuaki Izuha, Kazuhide Ade and Noburu Fukushima, Electrical Properties of All-Perovskite Oxide (SrRuO₃/Ba_xSr_{1-x}TiO₃/SrRuO₃) Capacitors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, (1997), pp. 5866-5869.
- 39 R. Plonka, R. Dittmann, N. A. Pertsev, E. Vasco, and R. Waser, Impact of the top electrode material on the permittivity of single-crystalline Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 86, 202908 (2005).
- 40 Wenwu Cao, The strain limits on switching, *nature materials*, Vol. 4, October 2005, pp. 727-728.
- 41 R. Bouregba, G. Le Rhun, G. Poullain, and G. Leclerc, Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ thin-film capacitors, *J. Appl. Phys.* , vol. 99, (2006), 034102.
- 42 R. Herdier, D. Jenkins, E. Dogheche, D. Remiens and Miroslav Sulc, Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient d₃₃ on thin film, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77 (2006), p. 093905.

Chapitre III

Analyse de l'effet d'interface électrode/ferroélectrique sur les propriétés des films de PZT

Les couches minces de PZT, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, sont soumises à l'influence des électrodes et des interfaces électrode/PZT qui peuvent considérablement affecter les propriétés électriques de façon générale. L'analyse des scénarios qui entrent en jeu en termes d'influence de l'interface ferroélectrique/PZT sont l'objet d'une étude détaillée dans ce chapitre. Cette étude est basée sur une modélisation du condensateur ferroélectrique qui met en évidence la dépendance des propriétés diélectriques et ferroélectriques de l'épaisseur de la couche ferroélectrique. Les électrodes de différentes natures, i.e. métallique (Pt) et d'oxyde (LaNiO_3) sont combinées en tant qu'électrodes inférieures et supérieures, ceci afin de déterminer simultanément la contribution de la nature et de la position (inférieure ou supérieure) de l'électrode sur les propriétés électriques.

III.1 Présentation de la modélisation du condensateur ferroélectrique utilisée	113
III.1.1 Aspect diélectrique.....	114
III.1.2 Aspect ferroélectrique	115
III.2 Application du modèle aux films de PZT de différentes structures d'interface	118
III.2.1 Croissance et caractérisations microstructurales des films.....	119
III.2.2 Propriétés diélectriques	120
III.2.2.1 Caractérisations diélectriques	120
III.2.2.2 Application du modèle.....	122
III.2.3 Propriétés ferroélectriques.....	125
III.2.3.1 Caractérisations ferroélectriques.....	125
III.2.3.2 Application du modèle.....	129
III.3 Discussions	133
III.3.1 Evolution de la polarisation rémanente par rapport à l'épaisseur.....	133
III.3.2 Evolution du champ coercitif par rapport à l'épaisseur	136
III.4 Confirmation de l'analyse par simulation des cycles ferroélectriques	138
III.5 Caractérisations piézoélectriques	140
III.6 Conclusion	143

III.1 Présentation de la modélisation du condensateur ferroélectrique utilisée

La modélisation utilisée pour l'investigation des effets d'interfaces sur les propriétés électriques des couches minces ferroélectriques est proposée par Bouregba *et al.*¹. C'est une modélisation qui est assez facile à expérimenter et qui est construite à partir de résultats expérimentaux obtenus pour des films de Pt/PZT/Pt. L'auteur explique la dégradation des propriétés ferroélectriques des capacités Métal-Ferroélectrique-Métal qui survient quand l'épaisseur de la couche diminue, comme résultant probablement d'un mécanisme de modulation de la densité et du signe des charges d'espace aux interfaces ferroélectrique/électrode. Comme nous le notions au chapitre I, nous pensons que cette façon de modéliser le condensateur ferroélectrique prend en compte les aspects des modèles classiques existants (modèles de la couche passive et modèles de potentiel d'interface), avec la mise en évidence des phénomènes de potentiel interne, de couche passive (modèle de capacités en série), d'injection de charges aux interfaces. Ainsi d'après Bouregba *et al.*¹, les effets des couches d'interface peuvent s'expliquer en modélisant la capacité ferroélectrique comme un empilement formé par la couche ferroélectrique en série avec une capacité d'interface (capacité équivalente des deux capacités d'interface en série ; ces deux capacités d'interface ne sont pas forcément identiques) [Cf. figure III.1]. Sur cette figure, $\varepsilon_{i,2}$ et $N_{i,2}$ sont respectivement, la permittivité diélectrique et la concentration de charges par unité de volume (leur distribution est supposée uniforme) de chaque couche d'interface, ε_f est la permittivité diélectrique de la couche ferroélectrique. Le cycle $P_f - E_f$ représente la variation non linéaire de la polarisation due au basculement des domaines en fonction du champ électrique appliqué à la couche ferroélectrique. Le champ électrique appliqué est calculé à partir de la relation $E = V_{appl} / d$ (ce qui signifie que le champ électrique est supposé uniforme sur l'épaisseur d).

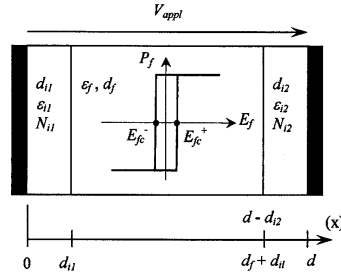


Figure III.1 : Représentation schématique du modèle de capacité en série (de la couche ferroélectrique et d'une couche de charge d'espace non ferroélectrique à chaque interface) [1].

Sur la figure III.1, $d = d_f + d_{i1} + d_{i2}$ avec d_f l'épaisseur de la couche ferroélectrique, d_i l'épaisseur de la couche interface (1 ou 2 matérialisant l'une ou l'autre interface de la structure EFE).

III.1.1 Aspect diélectrique

La capacité ferroélectrique étant modélisée comme une structure empilée formée par la couche ferroélectrique en série avec une capacité d'interface linéaire, on peut écrire la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{app}} = \frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_i}, \quad \text{(III.1)}$$

avec C_{app} la capacité apparente (mesurée) qui égale $\frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$,

C_f : Capacité de la couche ferroélectrique,

C_i : Capacité d'interface.

$$\text{(III.1)} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{1}{C_{app}} = \frac{d_f}{\epsilon_0 \epsilon_f A} + \frac{1}{C_i}$$

En posant $d \approx d_f$ (épaisseur du ferroélectrique uniquement), la relation peut s'écrire :

$$\frac{1}{C_{app}} = \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_f A} + \frac{1}{C_i},$$

soit l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_f A}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C_i}$.

Le tracé de la caractéristique $1/C(d)$ de la structure EFE permet donc de déterminer l'équation d'une droite dont la pente est proportionnelle à la permittivité diélectrique

propre de la couche ferroélectrique ϵ_f tandis que l'ordonnée à l'origine permet de déduire la capacité d'interface C_i . Ce modèle permet donc d'expliquer la diminution apparente de la permittivité diélectrique avec la diminution de l'épaisseur de la couche ferroélectrique ² et est en accord avec le modèle de la couche passive d'un point de vue diélectrique ³.

III.1.2 Aspect ferroélectrique

Les résultats ferroélectriques expérimentaux de l'auteur montrent (conformément à la littérature) une augmentation du champ coercitif avec la diminution de l'épaisseur, ce qui est reproduit qualitativement par les simulations basées sur un modèle dans lequel les couches d'interface sont assimilées à des couches non ferroélectriques mais uniformément chargées. L'auteur suppose donc que la charge injectée entraîne la présence de barrières de potentiel aux interfaces ferroélectrique/électrode. L'intérêt du présent modèle est qu'il permet l'évaluation des effets de ces couches chargées aux interfaces sur le cycle d'hystérésis ferroélectrique entier et non seulement sur les champs coercitifs. L'auteur propose ainsi une méthode permettant la détermination, à partir des données expérimentales, du potentiel total d'interface interne, de la capacité d'interface globale et de la constante diélectrique de la couche ferroélectrique. Est également démontrée, la possibilité de calculer la polarisation réelle due au basculement des domaines des cycles d'hystérésis mesurés. Le modèle décrit l'induction électrique D et le champ électrique appliqué à la couche ferroélectrique comme suit ⁴⁻⁷ :

$$D = \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_f}{d} (V_{appl} - V_{bi1} + V_{bi2}) + P_f \left(1 - \frac{d_{i1} + d_{i2}}{d} \right) \right] \frac{1}{\alpha}, \quad (\text{III.2})$$

avec

$$V_{bi1} = \frac{\rho_{i1} d_{i1}^2}{2\epsilon_0 \epsilon_{i1}}, \quad V_{bi2} = \frac{\rho_{i2} d_{i2}^2}{2\epsilon_0 \epsilon_{i2}} \quad \text{et} \quad \alpha = 1 - \frac{d_{i1} + d_{i2}}{d} + \frac{\epsilon_f}{d} \left(\frac{d_{i1}}{\epsilon_{i1}} + \frac{d_{i2}}{\epsilon_{i2}} \right).$$

et

$$E_f = \left[V_{appl} - V_{bi1} + V_{bi2} - \frac{P_f}{\epsilon_0} \left(\frac{d_{i1}}{\epsilon_{i1}} + \frac{d_{i2}}{\epsilon_{i2}} \right) \right] \frac{1}{d\alpha}. \quad (\text{III.3})$$

Dans ces relations, ϵ_0 est la permittivité du vide. ρ_{i1} et ρ_{i2} représentent la charge par unité de volume des deux couches de charge d'espace, donnée par $\rho_{i1,2} = eN_{i1,2}$ où e est la charge de l'électron. V_{bi1} et V_{bi2} représentent les barrières de potentiel dans ces couches. Ces relations sont considérées durant les simulations du cycle d'hystérésis externe ou apparent $D-E$ en fonction de l'épaisseur de la capacité ferroélectrique. Durant les simulations, ρ_{i1} et ρ_{i2} ne restent pas inchangés et la séquence adoptée pour les faire varier est celle proposée par [Tagantsev et Stolichnov](#)⁸ dans le cadre du modèle d'injection de charge au voisinage de l'électrode. Ces auteurs expliquent la dépendance de la valeur de E_c^+ de l'épaisseur en supposant que la charge est injectée aux interfaces quand la polarisation change de sa valeur maximale négative ($-P_{fm}$) à sa valeur maximale positive ($+P_{fm}$). Réciproquement, la dépendance de $|E_c^-|$ de l'épaisseur s'explique en supposant que l'injection de charge survient quand la polarisation change de $+P_{fm}$ à $-P_{fm}$. Selon [Bouregba et al.](#)¹, les deux interfaces semblent emmagasiner la charge avec des signes différents, et cette charge emmagasinée à chaque interface change de signe suivant la séquence décrite ci-dessus.

L'implémentation du modèle est faite par des caractérisations expérimentales. L'idée fondamentale établie est que les cycles $P_f - E_f$ de toute une série de condensateurs de PZT étudiés (avec des propriétés structurales et microstructurales identiques) sont réellement semblables et que la dépendance, observée expérimentalement, des propriétés ferroélectriques en fonction de l'épaisseur de la couche est provoquée par des effets d'interface comme ceux simulés. Il faut noter que pour la simplicité de l'analyse, les effets d'éventuels courants de fuite sont négligés, bien qu'il soit possible d'en tenir compte. Par ailleurs, le modèle suppose également que $d_{i1} \ll d$ et $d_{i2} \ll d$ parce qu'on s'attend à ce que l'épaisseur des deux interfaces soit beaucoup plus faible que celle de la couche ferroélectrique. Ainsi de l'expression (III.1), on peut démontrer^{5,6} que :

$$P_f = \left[D - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_f}{\alpha} \left(E - \frac{V_{bi}}{d} \right) \right] \alpha, \quad (\text{III.4})$$

avec

$$\alpha = 1 + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_f A}{d C_i}, \quad (\text{III.5})$$

où A est la surface de la capacité ferroélectrique. V_{bi} et C_i représentent le potentiel total interne et la capacité d'interface globale, respectivement. Ces grandeurs s'expriment comme ci-dessous :

$$V_{bi} = V_{bi1} - V_{bi2} = \frac{\rho_{i1} d_{i1}^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{i1}} - \frac{\rho_{i2} d_{i2}^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{i2}}, \quad (\text{III.6})$$

$$\frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{i1}} + \frac{1}{C_{i2}} = \frac{1}{\varepsilon_0 A} \left(\frac{d_{i1}}{\varepsilon_{i1}} + \frac{d_{i2}}{\varepsilon_{i2}} \right). \quad (\text{III.7})$$

De l'expression (III.3) et en utilisant l'hypothèse ci-dessus, on obtient pour E_f , l'expression simplifiée suivante ^{5,6} :

$$E_f = \left[E - \frac{1}{d} \left(V_{bi} + \frac{A P_f}{C_i} \right) \right] \frac{1}{\alpha}. \quad (\text{III.8})$$

Comme le déplacement électrique se conserve, on peut dire que le déplacement électrique dans la couche ferroélectrique, donné par $D_f = \varepsilon_0 \varepsilon_f E_f + P_f$, est égal au déplacement électrique D mesuré sur les électrodes du condensateur. Ainsi, des expressions (III.4) ou (III.8), on peut démontrer que :

$$E = E_f + \frac{\left(\frac{AD}{C_i} + V_{bi} \right)}{d}. \quad (\text{III.9})$$

Cette relation est très similaire à celle démontrée par [Tagantsev et Stolichnov](#) ⁸. Dans le cas spécial où $D=0$, la relation (III.9) révèle comment les barrières de potentiel aux deux interfaces contribuent à l'augmentation des champs coercitifs apparents : l'augmentation de E_{fc}^+ à E_c^+ provient d'un potentiel interne positif total, alors que l'augmentation de $|E_{fc}^-|$ à $|E_c^-|$ requiert une barrière de potentiel totale négative.

D'après la relation (III.9), si V_{bi} , C_i et E_f sont supposés indépendants de l'épaisseur, on prédit que la caractéristique $E_c(1/d)$ devrait donner une droite dont la pente est relative à V_{bi} . En outre, l'intersection avec l'axe des ordonnées devrait donner le champ

électrique coercitif de la couche ferroélectrique. Cependant, de telles prédictions sont valides uniquement si tous les films présentent le même déplacement électrique D . C'est pour cette raison qu'il est important d'ajuster V_{appl} lors des mesures pour obtenir la même polarisation maximale D_m pour tous les films. Les valeurs de V_{bi} , C_i et E_{fc} sont déductibles pour les parties positive et négative du cycle de polarisation.

En somme, à la lumière de la cohérence des résultats expérimentaux avec ceux des simulations, il semble que les cycles P_f - E_f (simulés) sont en réalité communs aux couches ferroélectriques des films de PZT (de structure et microstructure identiques) quelle que soit leur épaisseur. La dépendance du cycle ferroélectrique de l'épaisseur observée expérimentalement s'explique par l'interaction sous-jacente des paramètres V_{bi} et C_i (également communs aux films de PZT de même structure d'interface quelle que soit l'épaisseur) avec l'épaisseur de la couche ferroélectrique ; d'où en réalité une permittivité de la couche ferroélectrique ϵ_f identique pour tous les films de PZT de différentes épaisseurs mais de propriétés structurales et microstructurales identiques. Enfin, qualitativement, le modèle proposé par Bouregba *et al.* ¹ concorde parfaitement avec le modèle de potentiel de contact ⁸ sur la question de la dépendance du champ coercitif de l'épaisseur de la couche ; les résultats obtenus à partir de l'application de ce modèle sont cohérents avec les données de la littérature pour des structures classiques Pt/PZT/Pt ¹.

III.2 Application du modèle aux films de PZT de différentes structures d'interface

A partir de la modélisation décrite précédemment, nous allons qualifier les interfaces films/électrodes inférieure et supérieure et en tirer l'effet de la nature de l'interface sur les propriétés électriques des films de PZT. Pour ce faire, des caractérisations diélectriques et ferroélectriques seront faites sur des films de PZT de différentes épaisseurs (200 nm, 400 nm, 600 nm, et 800 nm) pour différentes structures d'interfaces [Pt/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si, LNO/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si, Pt/PZT/LNO/SiO₂/Si et LNO/PZT/LNO/SiO₂/Si (cf. figure II.19 du chapitre II pour la représentation schématique des structures)]. En accord avec le modèle, nous déterminerons les valeurs V_{bi} , C_i , ϵ_f , E_{cf} pour chaque structure d'interface Pt//Pt, LNO//LNO, LNO//Pt/Si,

Pt//LNO/Si afin de mieux cerner les scénarios mis en jeu dans chaque cas en termes d'effets d'interface sur les propriétés électriques.

III.2.1 Croissance et caractérisations microstructurales des films

Le substrat utilisé pour tous les films est le SiO_2/Si . La croissance des électrodes inférieures, des couches de PZT et des électrodes supérieures est faite telle que décrite au chapitre II. L'électrode inférieure et l'électrode supérieure (déposées et recuites simultanément pour chaque étape) ont la même épaisseur (l'épaisseur du LNO est 250 nm et celle du Pt/ TiO_x est de 120 nm ; Cf. chapitre II) pour tous les films tandis que l'épaisseur de la couche de PZT varie entre 200 et 800 nm pour chacune des structures d'interface. Pour chaque épaisseur, la couche de PZT est déposée simultanément sur l'électrode inférieure de Pt/ $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et celle de LNO/ SiO_2/Si . Les films de PZT de différentes épaisseurs sont recuits simultanément (Cf. chapitre II pour paramètres de recuit) pour leur cristallisation avant le dépôt des électrodes supérieures de Pt et LNO sur l'ensemble des films. La dernière étape est le recuit simultané de l'ensemble des électrodes supérieures (Cf. chapitre II) pour tous les films. Les analyses aux rayons X des films révèlent que les films PZT/Pt/ TiO_x/Si sont polycristallins avec une orientation préférentielle (110) tandis que les films déposés sur LNO/Si sont polycristallins texturés orientés suivant le plan (001). Les diagrammes de diffraction de l'ensemble des films sont présentés sur la figure III.2.

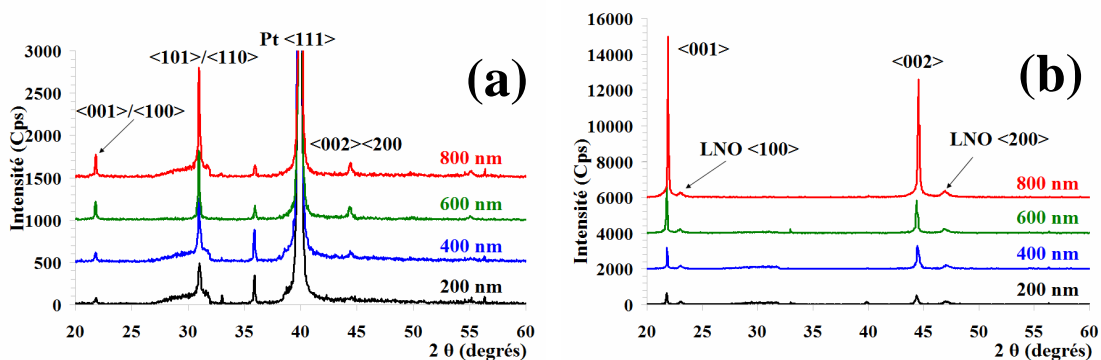


Figure III.2 : Diagrammes de diffraction des films de PZT de différentes épaisseurs : (a) films déposés sur Pt/ $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$; (b) films déposés sur LNO/ SiO_2/Si .

Dans les deux cas d'électrode inférieure, les intensités des pics d'orientation préférentielle du PZT évoluent avec l'épaisseur de la couche sans que cela ne change sa microstructure. D'ailleurs, en termes de taille des grains, nous ne notons aucune évolution avec l'épaisseur de la couche. Pour toutes les épaisseurs, les films de PZT sur LNO présentent des diamètres de grains de l'ordre de 80-100 nm tandis que ceux déposés sur Pt/TiO_x ont des grains plus larges (3 à 6 µm de diamètre), cf. chapitre II, § II.1.2.1.2. Dans la suite de notre étude, nous tiendrons toujours compte de ces différences de propriétés microstructurales entre le PZT/LNO et le PZT/Pt/TiO_x. Les films de PZT de 560 nm d'épaisseur (cf. chapitre II) étant élaborés exactement dans les mêmes conditions que les films de différentes épaisseurs du présent chapitre, nous supposons également que l'analyse des interfaces présentée au chapitre II est valable pour ces derniers films. Ainsi nous pouvons dire qu'en fonction de la structure d'interface, les interfaces ont des propriétés identiques pour toutes les épaisseurs de la couche de PZT. Il faut également préciser que même si nous visions au départ des épaisseurs de 200, 400, 600 et 800 nm, celles réellement mesurées par profilométrie et utilisées pour notre étude sont finalement de 268, 445, 612 et 832 nm. Ceci est le fait des gradients d'épaisseur des films, qui sont bien connus pour la technique de pulvérisation cathodique rf magnétron.

III.2.2 Propriétés diélectriques

III.2.2.1 Caractérisations diélectriques

Les mesures de capacités (qui ont permis le calcul des permittivités) et des pertes $\tan \delta$ donnent les résultats répertoriés dans les tableaux III.1 et III.2 suivants. Ces mesures ont été effectuées à 10 kHz pour une amplitude du signal alternatif de 0,1 V (crête-à-crête) et un *bias* nul. Globalement, l'écart-type des valeurs de capacité mesurées est assez faible (pour tous les échantillons) avec un maximum de 3% mais l'écart-type des valeurs de pertes $\tan \delta$ est plus élevé, avec un maximum de 9%. A la valeur de l'écart-type de 3% de la permittivité due aux dispersions de mesures de la capacité, il faut additionner les dispersions de mesure de l'épaisseur. Sachant que le profilomètre a une précision de mesure de ± 15 nm, cela revient à considérer une

incertitude supplémentaire de 5,6%, 3,4%, 2,5% et 1,8% sur la valeur de la permittivité calculée pour les films de 268, 445, 612 et 832 nm d'épaisseur respectivement.

Epaisseur (nm)	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO/Si	LNO/PZT/LNO
268	422	717	524	1021
445	476	755	632	1028
612	606	797	761	1087
832	710	928	812	1105

Tableau III.1 : Permittivité ϵ pour chaque film.

Epaisseur (nm)	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO/Si	LNO/PZT/LNO
268	1%	3%	2%	4%
445	2%	4%	2%	5%
612	2%	4%	4%	4%
832	1%	4%	3%	5%

Tableau III.2 : Pertes $\tan \delta$ pour chaque film.

Au regard des résultats ci-dessus, il y a une tendance de la permittivité à augmenter avec l'épaisseur de la couche, tendance beaucoup moins prononcée pour la structure LNO//LNO. Pour une épaisseur donnée, la permittivité est plus importante pour la structure LNO//LNO et plus faible pour celle Pt//Pt. Pour un film avec une électrode inférieure et une épaisseur données, nous pouvons noter une amélioration de la permittivité diélectrique lorsqu'on passe d'une électrode supérieure de Pt à une de LNO. Pour un film d'une épaisseur donnée, avec une électrode supérieure donnée, il est également possible de distinguer que le film déposé sur LNO présente une meilleure permittivité que celui déposé sur Pt/TiO_x. Ceci est le fait des différences structurales et microstructurales^{9, 10, 11} des films déposés sur LNO et sur Pt/TiO_x. En revanche, les pertes diélectriques sont en moyenne plus faibles avec les électrodes supérieures de Pt qu'avec celles de LNO. A la différence de la permittivité, il n'existe visiblement pas une évolution des pertes $\tan \delta$ en fonction de l'épaisseur de la couche de PZT (pour une structure d'interface donnée). Dans une certaine mesure, ceci confirme le fait que les

propriétés structurales et microstructurales sont les mêmes pour toutes les épaisseurs de films de PZT pour une électrode inférieure considérée. Cela pourrait corroborer également l'hypothèse selon laquelle pour une structure EFE identique donnée, l'interface ferroélectrique/électrode reste identique malgré les variations d'épaisseur de la couche de PZT. Ces deux analyses précisées ci dessus tiennent du fait que les propriétés structurales et microstructurales ^{10, 12} des films ferroélectriques constituent des facteurs qui influent sur les pertes diélectriques.

III.2.2.2 Application du modèle

La figure III.3 présente la variation de l'inverse de la capacité en fonction de l'épaisseur de la couche.

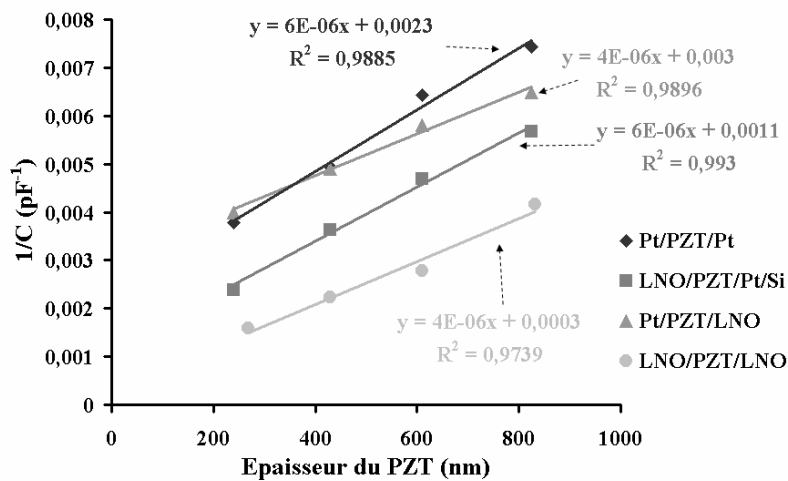


Figure III.3 : Caractéristiques 1/C(d) des films de PZT pour chaque configuration d'électrode.

Une variation linéaire est obtenue, en accord avec le modèle des capacités en série qui suppose des régions avec des propriétés diélectriques dégradées à proximité des interfaces électrode/ferroélectrique ^{2, 13}. La capacité d'interface déterminée pour chaque structure d'interface est donnée dans le tableau III.3 ci-dessous. Ces valeurs intègrent l'effet des 2 interfaces.

	Pt//Pt	LNO//Pt/Si	Pt//LNO	LNO//LNO
C_i (nF)	0,435	0,91	0,333	3,333

Tableau III.3 : Capacité d'interface pour chaque configuration d'électrode.

Les plus faibles capacités d'interface reviennent aux structures qui ont comme électrode supérieure le Pt. Elle est la plus faible pour la structure Pt//LNO/Si. Les plus fortes capacités d'interface sont notées pour les deux autres structures à électrode supérieure de LNO. Mais la structure LNO//LNO présente une capacité C_i très élevée (mais tout de même finie) par rapport à celle LNO//Pt/Si. Dans un modèle EFE, les capacités (ferroélectrique et interface) étant en série, la capacité d'interface élevée influe moins sur la capacité équivalente c'est-à-dire diminue moins la capacité totale mesurée. Dans notre cas précis, la structure LNO//LNO dégraderait moins les propriétés diélectriques du PZT. Les structures Pt//Pt et Pt//LNO/Si seraient à l'opposé des interfaces qui présenteraient plus d'effets dégradants sur la constante diélectrique des couches minces de PZT. L'électrode supérieure a une forte influence sur la capacité d'interface. La forte contribution de l'électrode supérieure de Pt (à la différence de l'électrode supérieure de LNO) à la détérioration de la permittivité du condensateur de PZT en couche mince, est matérialisée par la faible capacité d'interface C_i qu'elle induit.

Pour la détermination de la permittivité ε_f , les pentes obtenues traduisent bien l'égalité de ε_f pour les films ayant la même électrode inférieure (quelle que soit la nature de l'électrode supérieure), ce qui concorde avec le fait que cette propriété est déterminée par la structure et la microstructure du film qui dépend en partie de l'électrode inférieure. La permittivité ε_f de la couche ferroélectrique est présentée tableau III.4 pour les quatre configurations d'électrode.

	Pt//Pt	LNO//Pt/Si	Pt//LNO	LNO//LNO
Pente $\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_f A}$ [(pF.nm) ⁻¹]	6.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁶
ε_f	1070	1070	1600	1600

Tableau III.4 : Permittivité ε_f de la couche ferroélectrique pour chaque configuration d'électrode.

Le PZT/Pt présente un ε_f de 1070 et le PZT/LNO un ε_f de 1600. On voit bien ici que ε_f est supérieure à ε_r obtenu avec la contribution de l'interface. Plus C_i est faible, plus la différence entre ε_f et ε_r est grande. Les valeurs de ε_f de 1070 et 1600 sont de l'ordre des valeurs de permittivité qu'on peut rencontrer dans la littérature pour une céramique de PZT dont la composition se situe dans la zone morphotropique : 1100¹⁴, 1310¹⁵, 1600¹⁶... Ces dispersions des valeurs de ε_f dans la littérature traduisent l'impact des propriétés microstructurales (qui diffèrent d'un auteur à l'autre) des céramiques sur la permittivité. Cette relation est valable pour la permittivité des couches ferroélectriques de notre étude (PZT/Pt et PZT/LNO) vis-à-vis de la microstructure.

Nous pouvons conclure sur l'intérêt de l'électrode d'oxyde LNO aussi bien en tant qu'électrode inférieure que supérieure. Utilisé comme électrode supérieure le LNO garantit une meilleure interface (que le Pt) avec la couche de PZT, avec notamment une forte capacité d'interface (bien que finie). En position d'électrode inférieure, le LNO impose des propriétés structurales et microstructurales¹⁷ optimales (par rapport au Pt) à la couche de PZT, propriétés favorables aux performances diélectriques du condensateur ferroélectrique. Conformément au modèle, les résultats ci-dessus impliquent que pour une épaisseur donnée, du fait de la chute de tension à travers la capacité d'interface, les structures avec l'électrode supérieure de Pt devraient nécessiter le champ électrique externe le plus élevé pour atteindre la saturation des cycles d'hystérésis ferroélectriques. Par conséquent une plus grande extension des cycles le long de l'axe du champ électrique devrait être mise en évidence comparée aux structures avec l'électrode supérieure de LNO. La section suivante présente l'analyse du comportement ferroélectrique des films de différentes épaisseurs et différentes configurations d'électrode.

III.2.3 Propriétés ferroélectriques

III.2.3.1 Caractérisations ferroélectriques

Pour que l'analyse reste fidèle au modèle, les cycles de polarisation ont été mesurés de façon à avoir P_{\max} constant ($30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) pour les différents films. La fréquence de mesure est 100 Hz. Les cycles de polarisation mesurés sur l'ensemble des films sont présentés figure III.3 et regroupés en fonction de la configuration d'électrode.

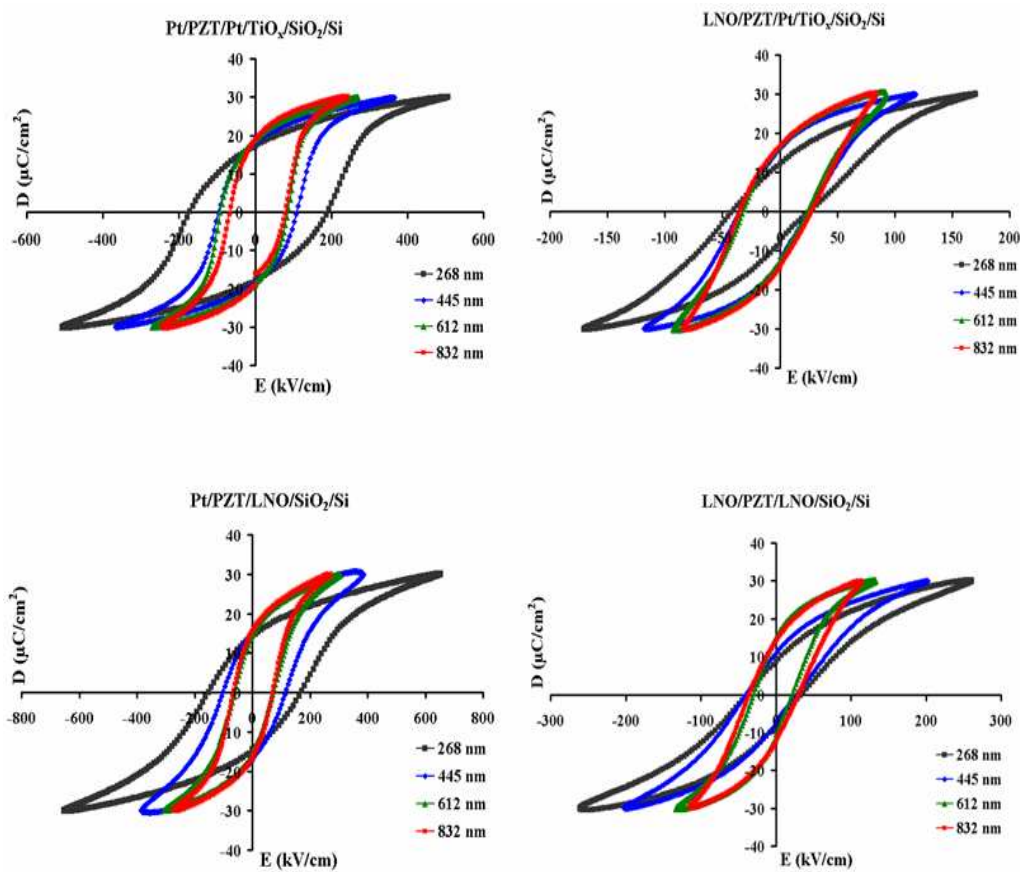


Figure III.4 : Cycles d'hystérésis des films de PZT à P_{\max} avec différentes épaisseurs et pour chaque configuration d'électrode.

Comme on pouvait s'y attendre vue les capacités d'interface déterminées précédemment, les condensateurs avec l'électrode supérieure de Pt requièrent des champs électriques maximaux (E_{\max}) de plus en plus élevés avec la diminution de

l'épaisseur. Cet effet existe également avec l'électrode supérieure de LNO mais il est plus faible (tout comme pour une épaisseur donnée, à D_{max} constant, E_{max} est plus faible pour l'électrode supérieure de LNO par rapport à l'électrode supérieure de Pt) à cause de la « forte » valeur de la capacité d'interface finie. Ainsi l'extension des cycles le long de l'axe des champs électriques est beaucoup moins marquée, mais tout de même observable (à cause du caractère fini de la capacité d'interface) pour les structures avec une électrode supérieure de LNO. Les valeurs caractéristiques des cycles ferroélectriques sont répertoriées dans les tableaux III.3, 4, 5 et 6 ci-dessous, pour chaque configuration d'électrode. Dans ces tableaux, E_a fait référence au champ coercitif moyen et s'exprime de la façon suivante : $E_a = (E_c^+ - E_c^-)/2$. Pour toutes les structures d'interface, l'écart-type sur les valeurs du champ coercitif et la polarisation est faible : au maximum $\pm 2\%$. Pour le champ coercitif, il faut ajouter la contribution de l'incertitude de mesure de l'épaisseur de la couche, soit 5,6%, 3,4%, 2,5% et 1,8% pour les films de 268, 445, 612 et 832 nm d'épaisseur respectivement.

Epaisseur (nm)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r^- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
268	190	-172	181	17,27	-17,27	29,97
445	111	-98	104,5	18,08	-18,13	29,92
612	89	-73	81	17,5	-17,7	30,01
832	78	-67	72,5	18,14	-18,29	29,96

Tableau III.3 : Récapitulatif des résultats Pt/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si.

Epaisseur (nm)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r^- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
268	27,5	-44,6	36,05	14,45	-8,32	30,02
445	25,57	-35,8	30,685	16	-12,07	29,93
612	24,8	-33	28,9	16,81	-12,29	30
832	27,75	-34,66	31,205	17,87	-14,8	29,9

Tableau III.4 : Récapitulatif des résultats LNO/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si.

Épaisseur (nm)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r^- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
268	169	-153	161	14,3	-14,5	30,08
445	105	-95	100	16,3	-17,25	29,95
612	75	-64	69,5	14,6	-15,12	29,95
832	72	-63	67,5	15,5	-16,7	30

Tableau III.5 : Récapitulatif des résultats Pt/PZT/LNO/SiO₂/Si.

Épaisseur (nm)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r^- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
268	34	-38	36	9	-7,5	30,05
445	26	-38	32	11	-7	29,96
612	22	-31	26,5	15	-10,5	30,09
832	30	-35	32,5	14,1	-12,1	29,8

Tableau III.6 : Récapitulatif des résultats LNO/PZT/LNO/SiO₂/Si.

Les mesures ferroélectriques démontrent que les prévisions du modèle sont vérifiées, corroborant de ce fait la présence probable de couches passives avec une faible constante diélectrique aux interfaces. Il faut noter que l'inclinaison et l'extension le long de l'axe du champ électrique des cycles ferroélectriques sont conformes aux résultats obtenus par d'autres auteurs à travers des simulations incluant des couches d'interface diélectriques non ferroélectriques ^{1, 4, 18, 19}. Deux autres remarques importantes peuvent être faites :

- Quelle que soit la nature de l'électrode inférieure, E_c montre une dépendance par rapport à l'épaisseur, i.e., des valeurs de plus en plus élevées avec la diminution de l'épaisseur de la couche, seulement quand le Pt est utilisé comme électrode supérieure, tandis que la variation du champ coercitif n'est plus observée quand ce dernier est remplacé par le LNO.
- Inversement, la polarisation rémanente P_r est presque indépendante de d quand le Pt est utilisé comme électrode supérieure, tandis que P_r commence à diminuer en-dessous d'une certaine épaisseur pour l'électrode supérieure de LNO.

A partir de ces constats, on relève qu'en moyenne, pour la structure LNO//Pt/Si, $E_c^+ = 26,4$ kV/cm et $E_c^- = -37$ kV/cm. Pour le LNO//LNO, la moyenne est de 28,14 kV/cm pour E_c^+ et de -35,55 kV/cm pour E_c^- .

J. F. M. Cillessen *et al.*²⁰ reporte des observations similaires en termes d'évolution du champ coercitif en fonction de l'épaisseur de la couche à partir d'une étude portant sur des films de PZT 53/47 avec des électrodes supérieures d'oxyde conducteur LSCO et métalliques d'Au (i.e. existence d'une dépendance du champ coercitif par rapport à l'épaisseur avec l'électrode supérieure en métal et pas avec celle en oxyde). L'auteur attribue la dépendance du champ coercitif de l'épaisseur à une injection de charges à la surface du film ferroélectrique.

Les deux observations que nous faisons ci-dessus (évolution de P_r et E_c par rapport à l'épaisseur pour les deux types d'électrode supérieure), apparemment contradictoires, soulèvent la question de leur rapprochement avec l'existence des couches passives d'interface déterminées précédemment [via les courbes $1/C(d)$], ou de la nécessité d'évoquer un autre mécanisme (tel que l'injection de charges aux interfaces). Les analyses qui suivent, visent à clarifier ceci en se basant notamment sur les données de la littérature.

L'influence des électrodes inférieure et supérieure est également mise en exergue sur la figure III.5 où les différentes structures d'interface sont représentées pour chaque épaisseur.

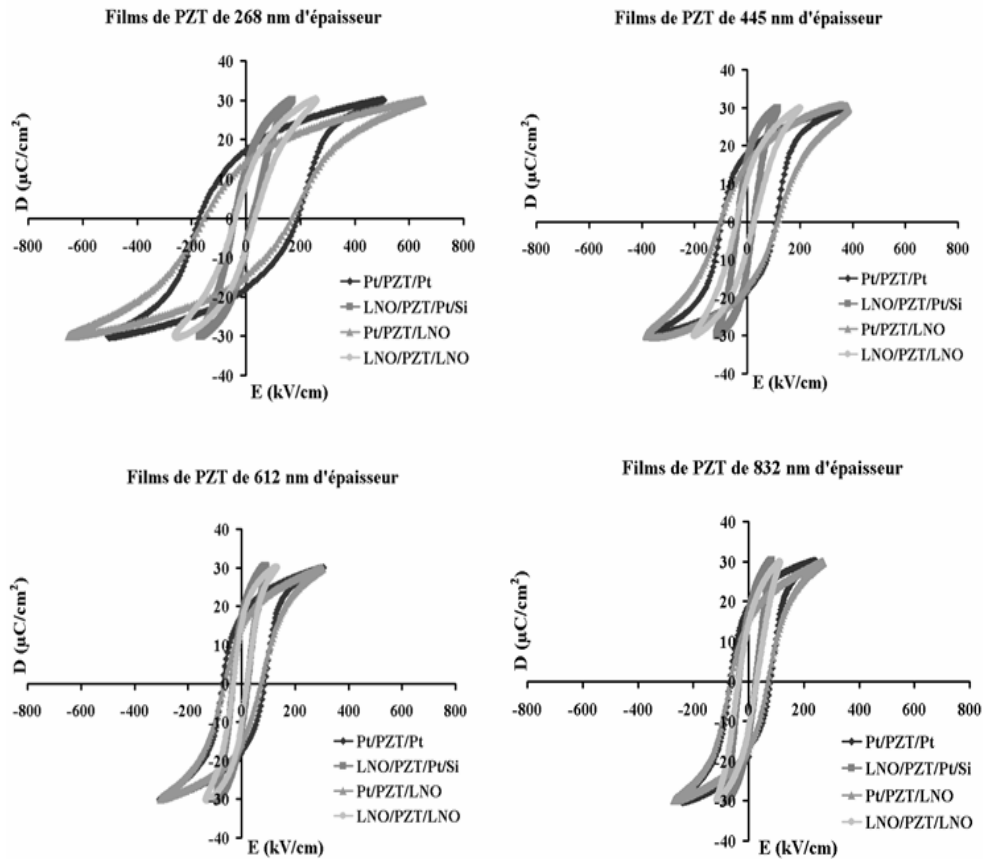


Figure III.5 : Cycles d'hystérésis des films de PZT à P_{\max} avec différentes configurations d'électrode et pour chaque épaisseur.

Les cycles mesurés sur l'électrode supérieure de LNO se démarquent clairement de ceux mesurés sur l'électrode supérieure de Pt en termes d'aire. En outre, par rapport à l'électrode supérieure de Pt, on peut également remarquer un redressement du cycle ferroélectrique lorsqu'il est mesuré sur l'électrode supérieure de LNO.

III.2.3.2 Application du modèle

Le modèle proposé par Bouregba *et al.*¹ inclut l'injection de charges modulées en densité et signe à travers la couche passive dans les zones d'interface ferroélectrique/électrode. La charge d'interface engendre un potentiel interne V_{bi} qui peut être estimé en traçant E_c en fonction de $1/d$, l'inverse de l'épaisseur, selon le modèle. La figure III.6 montre de telles caractéristiques pour les films de notre étude : Pt//Pt, LNO//Pt/Si, Pt//LNO et LNO//LNO.

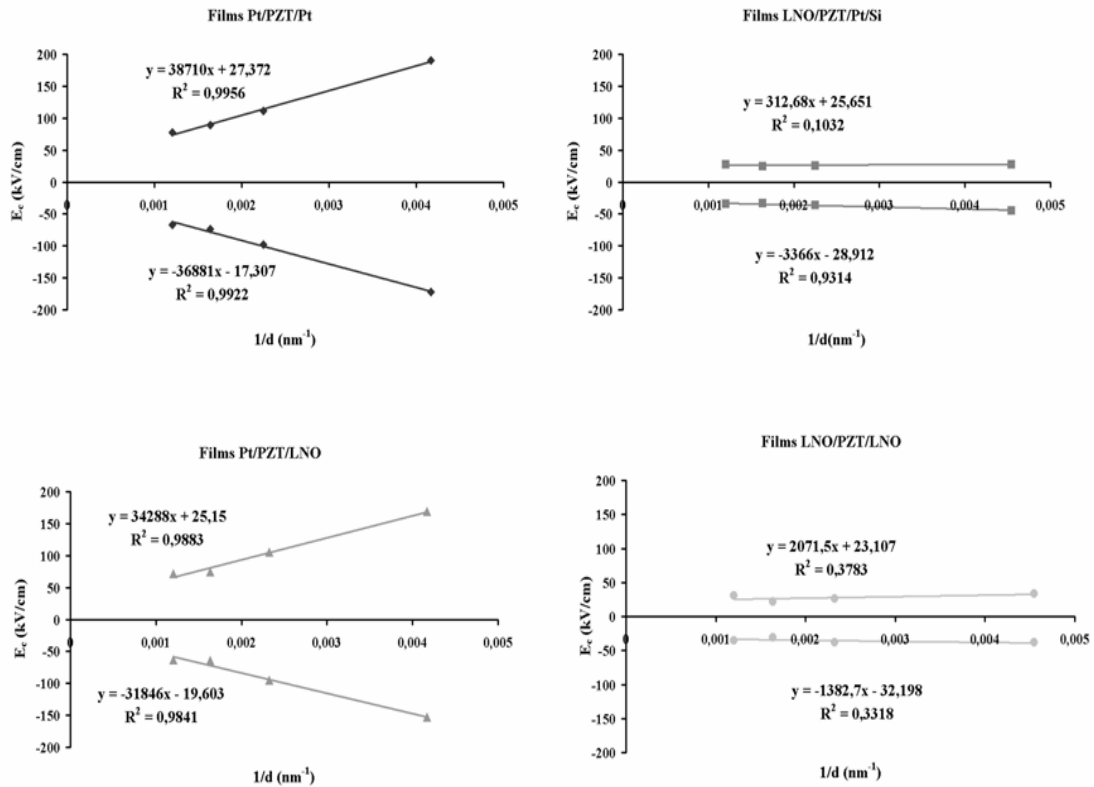


Figure III.6 : Caractéristiques $E_c(1/d)$ des films de PZT pour chaque configuration d'électrode.

Les champs coercitifs de l'ensemble des structures décrivent bien une droite en fonction de l'inverse de l'épaisseur du PZT. Les caractéristiques des structures ayant le LNO pour électrode supérieure décrivent des droites à faible pente tandis que pour celles Pt//Pt et Pt//LNO/Si, les droites présentent une pente relativement forte. Nous remarquons toutefois une asymétrie entre E_c^+ et E_c^- dans tous les cas. Ceci est l'effet des champs internes sans doute dus à la différence entre les interfaces supérieure et inférieure, du fait des différences de la nature des matériaux (électrodes) mais aussi de leurs conditions d'élaboration (croissance et traitement thermique). L'ordonnée à l'origine de l'équation de la droite donne le champ coercitif de la couche ferroélectrique (libre de tout effet d'interface ferroélectrique/électrode). En effet ce champ coercitif est celui de la couche mince de PZT dans la situation $1/d=0$, soit $d \rightarrow \infty$ (autrement dit l'épaisseur des couches d'interface $d_{i1} + d_{i2}$ est négligeable par rapport à d). Le tableau III.7 récapitule pour chaque configuration d'électrode, les champs coercitifs E_{fc} déterminés pour la couche ferroélectrique.

	Pt//Pt	LNO//Pt/Si	Pt//LNO	LNO//LNO
E_{fc}^+ (kV/cm)	27,37	25,65	25,15	23,1
E_{fc}^- (kV/cm)	-17,3	-28,9	-19,6	-32,2

Tableau III.7 : Récapitulatif des champs coercitifs E_{fc} de la couche ferroélectrique pour chaque film.

Nous remarquons une différence entre les valeurs des champs coercitifs positif et négatif de la couche ferroélectrique. Cette différence peut aussi bien être liée à la précision de la caractéristique (écart-type des valeurs du champ coercitif, incertitude sur les mesures d'épaisseur) qu'aux propriétés intrinsèques du film. Nous pensons qu'il y a une contribution des deux raisons puisque d'une part, en plus de l'écart-type des valeurs du champ coercitif, il y a une incertitude de ± 15 nm sur la valeur de l'épaisseur ; d'autre part (comme on peut le constater sur les cycles ferroélectriques précédents), le cycle ferroélectrique n'est pas parfaitement symétrique (ce qui est le fait des champs internes qui sont intrinsèques à la structure EFE). Dans la littérature, on peut voir qu'en massif également, il peut y avoir une telle asymétrie du cycle ferroélectrique du fait de l'existence de champs internes liés aux défauts ioniques ou aux carences d'oxygène²¹ ou de l'existence de contraintes. Néanmoins, en moyenne les champs coercitifs E_{fc} déterminés pour les deux différentes couches (pour les deux types d'électrode inférieure) de nos films sont en accord avec les valeurs du PZT en massif^{1, 15, 22}.

La pente de chaque caractéristique donne le potentiel de barrière V_{bi} . Chaque pente

$$\Delta = \frac{E_{c1} - E_{c2}}{d_1 - d_2} \text{ donne un potentiel en } \frac{kV/cm}{1/nm} = \frac{kV.nm}{cm} = 10^{-4} V . \text{ Ce qui donne en volts,}$$

les potentiels de barrière tableau III.8.

	Pt//Pt	LNO//Pt/Si	Pt//LNO	LNO//LNO
V_{bi}^+ (V)	3,87	0,031	3,43	0,21
V_{bi}^- (V)	3,68	0,34	3,18	0,14

Tableau III.8 : Récapitulatif des potentiels de barrière globaux V_{bi} de l'interface ferroélectrique/électrode pour chaque configuration d'interface.

Le potentiel de barrière V_{bi}^+ est plus élevé pour la structure Pt//Pt et plus faible pour la structure LNO//Pt/Si. V_{bi}^- est toujours plus élevé pour la structure Pt//Pt mais est plus faible pour la structure LNO//LNO. Une fois encore l'asymétrie des cycles de polarisation vient introduire une différence entre les V_{bi}^+ et V_{bi}^- pour chaque structure. Dans l'ensemble, V_{bi} varie pour chaque structure d'interface, ce qui est normal parce que chaque interface est élaborée différemment donc a des propriétés différentes. Néanmoins on peut constater que les valeurs sont assez semblables pour un même type d'électrode supérieure donné (3,5 V pour l'électrode supérieure de Pt et 0,18 V pour celle de LNO) en moyenne. Si on tient compte des incertitudes de mesures, on peut supposer que V_{bi} soit égal et nul pour les films LNO//Pt/Si et LNO//LNO. La substitution du Pt par le LNO à l'interface supérieure améliore donc les propriétés diélectriques de la couche de surface et annule presque la charge. La nature de l'électrode inférieure semble ne pas jouer un rôle important sur la valeur du V_{bi} , à part la détermination des propriétés structurales et microstructurales du film. Dans la littérature, pour des structures Pt/PZT/Pt, la valeur de V_{bi} rencontrée est autour de 1 V¹. Pour nos films Pt//Pt, V_{bi} est beaucoup plus élevé (au moins un facteur trois). Ce résultat nous interpelle sur le fait que le potentiel de barrière est sujet aux propriétés ioniques de l'interface électrode/ferroélectrique, qui ne dépend pas seulement de la nature des matériaux mais aussi de leurs conditions de croissance (technique, atmosphère, température...) et cristallisation (température, atmosphère...) qui peuvent évidemment différer d'un laboratoire à l'autre.

III.3 Discussions

III.3.1 Evolution de la polarisation rémanente par rapport à l'épaisseur

Dans la littérature, la diminution de la polarisation avec l'épaisseur de la couche mince ferroélectrique est démontrée comme résultant des effets de dépolarisation ²³⁻²⁵. Pour comprendre le phénomène de dépolarisation, il faut partir du fondement même de la ferroélectricité qui est la non centrosymétrie des barycentres des charges positives et négatives dans la maille du matériau (qui explique par ailleurs l'existence d'un moment de polarisation spontanée). A l'équilibre, cet arrangement des charges dans le matériau ferroélectrique crée un champ appelé champ de dépolarisation (E_{dep}) et qui a tendance à faire baisser la polarisation (car il tend à écarter la structure de son état rémanent (cas où E_{dep} n'existe pas). Pour une structure EFE à l'équilibre et possédant des électrodes à la surface du matériau il y a une compensation des charges liées à la surface par les charges mobiles de(s) l'électrode(s). Ceci a pour effet de compenser le champ dépolarisant (i.e. un phénomène d'écrantage ou d'atténuation du champ dépolarisant). Selon la nature de l'électrode, la compensation du champ de dépolarisation est totale ou partielle. Idéalement, une compensation totale est synonyme d'absence de champ électrique dans le matériau à l'équilibre. Dans le cas de la compensation partielle, il y a un champ de dépolarisation qui subsiste à travers le matériau et qui peut être suffisamment élevé pour diminuer la polarisation ferroélectrique. Soulignons que le champ dépolarisant est non seulement indiqué comme responsable de la dégradation de la polarisation rémanente mais il est également pris en compte pour analyser le problème de stabilité et de rétention de polarisation dans les films ferroélectriques ^{23, 26, 27}.

D'après A. K. Tagantsev et G. Gerra ⁸, dans le cadre d'une structure EFE, une augmentation de l'épaisseur de la couche passive (ou une diminution de l'épaisseur de la couche ferroélectrique) entraîne une inclinaison du cycle ferroélectrique, une diminution de la polarisation rémanente P_r , une certaine diminution de la polarisation maximale. Dans une telle situation, c'est l'augmentation du champ dépolarisant qui est responsable de la dégradation de la polarisation. Rappelons que les résultats présentés précédemment prouvent l'existence à l'interface supérieure ferroélectrique/électrode de

nos films, d'une zone de capacité plus ou moins faible (mais dans tous les cas, finie) selon la nature de l'interface supérieure et que nous pouvons relier cette capacité d'interface à des effets de dépolarisation.

Par ailleurs, une hypothèse soutenue par certains auteurs, pour expliquer la dégradation de la polarisation dans les structures EFE, évoque la longueur finie d'écrantage dans les électrodes (encore appelée longueur d'écrantage de Thomas Fermi). Cette longueur suppose que le champ électrique (normalement nul dans une électrode) s'annule progressivement dans l'électrode à mesure que l'on s'éloigne de l'interface avec la couche ferroélectrique. Ainsi l'épaisseur résultante (entre l'interface et le point où le champ électrique s'annule à l'intérieur de l'électrode) est modélisée par des auteurs comme un condensateur chargé en série avec le film et constitue une hypothèse pour expliquer les effets de taille (i.e. la dégradation des propriétés ferroélectriques avec la diminution de l'épaisseur de la couche ferroélectrique). Il faut remarquer que cette dernière hypothèse suppose également en réponse, un phénomène de dépolarisation.

Y a-t-il un champ de dépolarisation à travers nos films de PZT et celui-ci est-il lié à l'effet de la longueur finie d'écrantage ? Peut-être mais nous ne disposons pas d'éléments pertinents pour évaluer l'influence de la longueur d'écrantage de Thomas Fermi dans nos films. En revanche l'analyse de nos résultats suggère que le probable champ de dépolarisation présent à travers nos films serait originaire de la zone d'interface supérieure qui s'avère (d'après les résultats diélectriques présentés précédemment) une zone non ferroélectrique de faible permittivité. Les paramètres déterminés précédemment (V_{bi} , C_i) et qui sont relatifs à l'interface supérieure nous laissent adopter l'idée proposée (pour la première fois en 1955) par [Känzig](#) ²⁸, selon laquelle il existe une couche de charge d'espace à la surface des films ferroélectriques. [Bouregba et al.](#) ²⁹ propose une expression analytique du champ dépolarisant E_{dep} qui s'applique à différentes structures EFE, et ce à partir des relations (III.2) et (III.3) du déplacement électrique D et du champ électrique appliqué à la couche ferroélectrique E_f . De ces deux expressions et en considérant la situation où la structure EFE est en court-circuit parce qu'on s'intéresse à la valeur rémanente de D (D_r), on obtient ²⁹ :

$$D_r = \left[-\frac{\epsilon_0 \epsilon_f}{d} V_{bi} + P_f \left(1 - \frac{d_i}{d} \right) \right] \frac{1}{\alpha} \quad (\text{III.10})$$

et

$$E_{dep} = - \left[V_{bi} + \frac{P_f d_i}{\epsilon_0 \epsilon_i} \right] \frac{1}{d\alpha}, \quad (\text{III.11})$$

avec

$$\alpha = 1 - \frac{d_i}{d} + \frac{\epsilon_f d_i}{d \epsilon_i}.$$

ϵ_0 est la permittivité du vide, P_f est la polarisation dans la couche ferroélectrique, d_i l'épaisseur totale et ϵ_i est la permittivité des couches d'interface. Dans la situation où $d_i \ll d$, E_{dep} devient :

$$E_{dep} = - \left[\frac{V_{bi}}{\left(d + \frac{\epsilon_f d_i}{\epsilon_i} \right)} + \frac{P_f}{\epsilon_0 \epsilon_f} \left(\frac{\frac{\epsilon_f}{d}}{\frac{\epsilon_i}{d_i} + \frac{\epsilon_f}{d}} \right) \right]. \quad (\text{III.12})$$

L'expression (III.12) ci-dessus est similaire à l'expression (16) d' E_{dep} de la réf. [22], à part la présence ici du premier terme incluant V_{bi} (terme qui tient compte de la barrière de potentiel à l'interface supérieure ferroélectrique/électrode). L'expression (III.12) justifie bien la diminution de la polarisation axée sur la dépolarisation qui provient des électrodes (de façon générale). La relation étroite observée précédemment entre la valeur du V_{bi} et la nature de l'interface supérieure, conduit à confirmer l'hypothèse selon laquelle le champ de dépolarisation dépend de la nature de l'interface supérieure. E_{dep} résulterait donc de l'existence d'une tension non nulle à travers la couche ferroélectrique qui est égale à l'opposé de la chute de tension à travers l'interface supérieure. Pour annuler E_{dep} il faudrait que cette région d'interface n'existe plus, i.e. que C_i soit infinie et V_{bi} nul.

Si nous regardons à présent l'évolution de la polarisation rémanente en fonction de la nature de l'interface supérieure, nous pouvons remarquer (et nous l'avions noté précédemment) que pour l'électrode supérieure de Pt, P_r ne varie pratiquement pas avec l'épaisseur alors que pour l'électrode supérieure de LNO, la polarisation rémanente augmente avec l'épaisseur de la couche de PZT. L'équation (III.12) explique parfaitement ces résultats ; en effet, d'après les valeurs du potentiel de barrière en

fonction de la nature de l'interface supérieure (3,5 V pour l'électrode supérieure de Pt et 0,18 V pour celle de LNO), il est facile d'entrevoir un phénomène d'écrantage du champ de dépolarisation (donc de son influence) par la (relativement) forte valeur de V_{bi} dans le cas de l'électrode supérieure de Pt. Ce qui expliquerait donc le fait qu'en fonction de l'interface supérieure, la polarisation n'ait pas la même évolution relative à l'épaisseur de la couche.

III.3.2 Evolution du champ coercitif par rapport à l'épaisseur

La question de la dépendance du champ coercitif de l'épaisseur, bien qu'étant un « vieux » sujet n'est pas encore totalement élucidée. Plusieurs travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux y ont été consacrés sans qu'aucune explication ne fasse véritablement l'unanimité. Durant les 40 dernières années, l'hypothèse semi-empirique de l'évolution d' E_c suivant $d^{2/3}$ a été beaucoup utilisée par les chercheurs pour expliquer la dépendance du champ coercitif de l'épaisseur des films ^{30, 31}. Mais la pertinence de cette théorie n'est plus partagée par certains auteurs aujourd'hui. En effet cette théorie Janovec-Kay-Dunn (JKD) [du nom de ses auteurs] ^{32, 33} est implicitement basée sur les situations idéales où la maille ferroélectrique est sans défaut ³⁴ et où il n'y a aucun champ interne dans l'échantillon ferroélectrique ³⁰. Ainsi, différents autres modèles (notamment ceux de la couche passive et du potentiel de contact) sont proposés pour élucider le problème. De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que si les couches passives permettent d'expliquer l'augmentation du champ électrique maximal E_{max} i.e., l'extension des cycles d'hystérésis le long de l'axe du champ électrique quand l'épaisseur d diminue, elles ne sont pas adéquates pour interpréter la dépendance du champ coercitif E_c de l'épaisseur. Cela serait possible seulement si le potentiel statique résultant de la charge d'interface était considéré ^{1, 8, 20, 35}. On peut donc voir dans l'article d'A. K. Tagantsev et G. Gerra ⁸, qui fait une synthèse des différents modèles existants, que l'analyse de l'effet de la couche passive sur l'évolution du champ coercitif en fonction de l'épaisseur est faite non sans évoquer l'injection de charges au voisinage de l'interface électrode/ferroélectrique. Cette analyse est assez cohérente avec nos résultats puisqu'à travers eux, il apparaît que la dépendance d' E_c de l'épaisseur est liée à un phénomène de modulation de la densité et du signe de charges injectées à l'interface électrode/ferroélectrique. Mais plus

explicitement, ces charges injectées à l'interface supérieure sont matérialisées par un potentiel de barrière V_{bi} qui module en amplitude et en signe, le champ coercitif propre de la couche ferroélectrique E_{fc} , pour donner ce que nous mesurons comme champ coercitif E_c et qui n'est qu'extrinsèque. En fait le champ coercitif mesuré évolue suivant la relation ci-dessous (cf. équations des courbes de la figure III.6):

$$E_c = k.V_{bi} \frac{1}{d} + E_{fc} \quad \text{(III.13)}$$

Dans cette relation, E_c est le champ coercitif mesuré, V_{bi} le potentiel de barrière (constant), E_{fc} le champ coercitif propre de la couche ferroélectrique (constant), d l'épaisseur de la couche ferroélectrique et k est une constante relative aux unités du champ coercitif et de l'épaisseur [ici $k=10^{-4}$ pour que la pente de la courbe $E_c(1/d)$ donne directement V_{bi} en Volts (cf. équations des droites figure III.6)]. Nos résultats montrent en outre que le potentiel interne semble principalement lié à la zone d'interface supérieure. Celui-ci est relativement élevé (3,5 V en moyenne) pour les électrodes supérieures de Pt tandis qu'il est beaucoup plus faible et tend pratiquement vers 0 (0,18 V en moyenne) pour les électrodes supérieures de LNO. A partir de la relation (III.13), on peut établir que :

- Pour une valeur de $|V_{bi}|$ donnée et différente de 0, quand d diminue, E_c augmente (cas des structures avec les électrodes supérieures de Pt);
- Et quand $|V_{bi}| \rightarrow 0$, $E_c \rightarrow E_{fc}$ quelle que soit l'épaisseur d de la couche (cas des structures avec les électrodes supérieures de LNO).

Ainsi nous pensons que la dépendance d' E_c de l'épaisseur observée pour les structures avec l'électrode supérieure de Pt, résulte très probablement de la présence de défauts structuraux [dont l'origine est imputable à plusieurs différentes hypothèses : distorsion de maille, défauts d'oxygène, contraintes, dégradation de la surface du PZT par bombardement ionique lors de la pulvérisation de l'électrode, nature du contact (ohmique ou Schottky)...] à l'interface supérieure (cause du potentiel de barrière). Réciproquement les structures avec le LNO comme électrode supérieure, qui ne montrent aucune variation des valeurs d' E_c , sont susceptibles de présenter beaucoup moins de densité des défauts, en accord avec le faible potentiel de barrière d'interface

déterminé ci-dessus. La logique de cette dernière hypothèse est liée au fait que le LNO et le PZT sont de même structure cristallographique (tous deux pérovskites) et ont des paramètres de maille proches.

Globalement, il apparaît que l'interface supérieure est celle qui influence fondamentalement les propriétés électriques. Toutefois, il faut remarquer sur la figure III.4 que pour une épaisseur donnée, E_c est plus faible pour un film Pt/PZT/LNO/Si que pour un film Pt/PZT/Pt, ce qui signifie que l'interface inférieure a aussi un effet mais (visiblement) moins important que celui de l'interface supérieure. Aussi les analyses par STEM/EDX des différentes interfaces faites au chapitre II (§ II.2) ont révélé l'existence d'une zone de diffusion Pb-Pt entre l'électrode inférieure de Pt et la couche de PZT, il est évident que cette zone n'est pas ferroélectrique et il est tout-à fait possible qu'elle ait une contribution en termes de dégradation non seulement de la permittivité mesurée mais aussi de celle de la couche ferroélectrique (cas particulier où l'épaisseur de cette zone intermétallique Pb-Pt est comprise dans d l'épaisseur de la couche ferroélectrique). Aux interfaces supérieures LNO/PZT et Pt/PZT, de telles zones n'ont pas été décelées (même s'il y a quelques faibles interdiffusions) mais ce sont ces interfaces qui d'après nos résultats, influencent le plus les propriétés électriques. Cette analyse nous amène tout d'abord à dire que ces zones intermédiaires aux interfaces supérieures sont de très faible épaisseur, raison pour laquelle elles n'apparaissent pas dans les analyses par STEM/EDX aux échelles utilisées. Par contre cela ne signifie pas que ces interfaces supérieures ont une influence négligeable parce qu'elles sont fines. Au contraire nos résultats montrent que ce sont celles qui sont les plus critiques parce que selon leur nature et les conditions dans lesquelles elles se forment (notamment la température de recuit), elles peuvent être chargées de défauts ioniques.

III.4 Confirmation de l'analyse par simulation des cycles ferroélectriques

Afin de confirmer les explications données en termes d'effets d'interface sur les évolutions de la polarisation et du champ coercitif par rapport à l'épaisseur de la couche de PZT, des simulations ont été faites par Rachid Bouregba²⁹ du laboratoire

CRISMAT-ENSICAEN de l'université de Caen. Les détails de la procédure utilisée pour effectuer les simulations sont disponibles en références [1 et 29] ; voir également § III.1 du présent chapitre. Il est important de préciser que pour simuler correctement la dépendance d' E_c de l'épaisseur, il est nécessaire de changer le signe de V_{bi} suivant la dérivée par rapport au temps de la tension appliquée (comme établi par le modèle de Bouregba *et al.*¹). La figure III.7 montre les résultats de simulations réalisées à partir du modèle développé en référence [1], et qui supportent clairement l'analyse précédente.

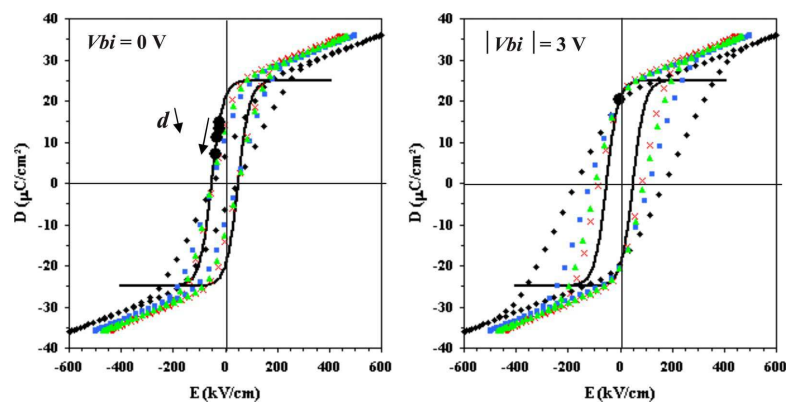


Figure III.7 : Ensemble des cycles d'hystérésis D - E simulés à partir du modèle présenté en référence [1]. Les losanges noirs, carrés bleus, triangles verts, croix rouges représentent les films de 268, 445, 612, et 832 nm d'épaisseur, respectivement [29].

Sur la figure ci-dessus, le cycle d'hystérésis en trait continu noir représente l'évolution de P_f en fonction d' E_f , i.e. la polarisation due au basculement des domaines dans la couche ferroélectrique. A partir de ce cycle $P_f - E_f$ sont calculés les autres cycles « extérieurs » D - E pour chaque épaisseur de la couche ferroélectrique en tenant compte des capacités d'interface C_i et des potentiels de barrière V_{bi} déterminés. L'influence de V_{bi} s'avère très importante pour la compréhension du comportement aussi bien des champs coercitifs que des valeurs rémanentes de D observés à la figure III.4. Les valeurs de V_{bi} considérées ici sont 3 V (électrode supérieure de Pt) et 0 V (électrode supérieure de LNO). Les points circulaires en noir sur le cycle intérieur représentent les valeurs de P_f et E_f au moment où D atteint sa valeur rémanente positive pour chaque épaisseur, i.e., quand $V_{appl}=0$. Pour $V_{bi}=0$, la couche ferroélectrique dévie de son état rémanent quand d diminue (la flèche indique la direction de la décroissance de l'épaisseur). Pour $|V_{bi}|=3$ V, le point de fonctionnement de polarisation est presque

stationnaire dû à l'écrantage du champ de dépolarisation par la charge d'espace de l'interface.

Le changement des cycles externes avec l'épaisseur est en bon accord avec nos observations expérimentales (figure III.4) et les discussions que nous en avons faites. La présence de la charge d'interface limite (voire empêche) la manifestation du champ de dépolarisation, limitant de ce fait la diminution de P_f et D_r .

En somme, à la lumière de ces résultats, on peut dire que la diminution apparente en termes de polarisation « externe » et l'augmentation apparente du champ coercitif « externe » qui peuvent être observées avec la diminution de l'épaisseur n'est pas réellement une conséquence de la dégradation des propriétés ferroélectriques de la couche ferroélectrique, mais plutôt le résultat du « décalage » du cycle de polarisation « interne » dû aux domaines ferroélectriques (sous l'effet du potentiel de barrière et de la capacité d'interface), dont les propriétés intrinsèques peuvent être considérées invariables avec la diminution de l'épaisseur, dans la gamme d'épaisseurs étudiée ici. Les effets de tailles résultent donc de phénomènes extrinsèques.

III.5 Caractérisations piézoélectriques

Les performances piézoélectriques, en l'occurrence le coefficient $d_{33\text{eff}}$, ont été évaluées pour toutes les structures. Les mesures ont été effectuées en appliquant une tension alternative fixe u_{ac} de 1V-10 kHz tandis que le champ électrique continu est balayé entre ± 450 kV/cm. Nous montrons sur la figure III.8 l'évolution de $d_{33\text{eff max}}$ (à E_{max}) et $d_{33\text{eff rem}}$ en fonction de l'épaisseur du film pour toutes les structures.

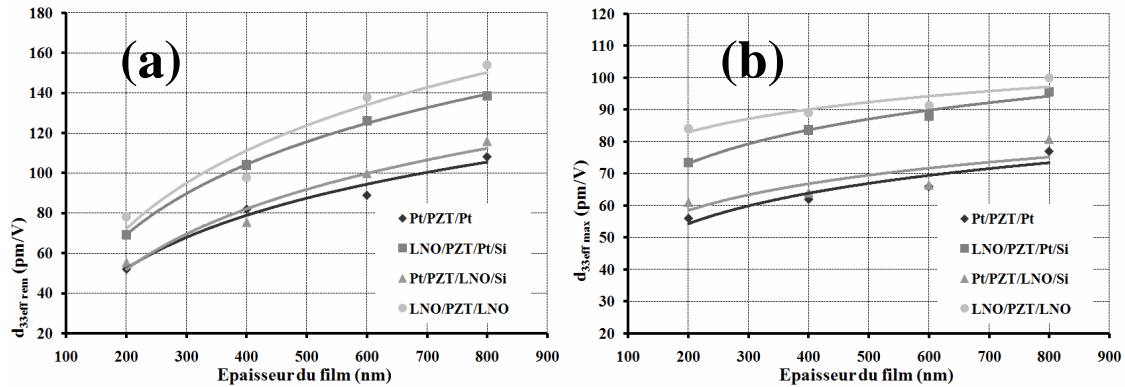


Figure III.8 : Évolution du coefficient $d_{33\text{eff}}$ en fonction de l'épaisseur de film pour toutes les structures examinées : (a) $d_{33\text{eff}}$ rémanent et (b) $d_{33\text{eff}}$ maximal (à E_{max}) [36].

Nous remarquons que pour toutes les configurations d'interfaces, le coefficient piézoélectrique augmente avec l'épaisseur de la couche et qu'il est amélioré par l'électrode supérieure de LNO comparativement à celle de Pt. Ainsi, comme pour les propriétés diélectriques et ferroélectriques, les meilleures structures sont celles LNO//LNO.

Le coefficient $d_{33\text{eff}}$ maximal atteint une valeur de 84 pm/V pour le film avec une épaisseur de 268 nm et de 100 pm/V pour un film de 832 nm d'épaisseur. Pour le film Pt//Pt de 800 nm d'épaisseur le coefficient $d_{33\text{eff max}}$ à saturation est de 77 pm/V (Cf. figure III.8.b).

Nous présentons également figure III.8.a, en fonction de l'épaisseur du film, l'évolution de la valeur rémanente $d_{33\text{eff rem}}$ du coefficient piézoélectrique mesuré à VDC = 0 Volt. Celui-ci atteint des valeurs relativement importantes (entre 78 pm/V et 154 pm/V pour la gamme 268-832 nm d'épaisseur) pour les structures de LNO/LNO qui sont sans doute favorisées par la qualité de l'interface électrode supérieure LNO/PZT mais aussi qui ont l'avantage de l'orientation cristallographique suivant les plans (100) ^{37, 38}. Les films Pt//Pt présentent un coefficient $d_{33\text{eff rem}}$ de 55 pm/V (pour le film de 268 nm d'épaisseur) et de 108 pm/V (pour le film de 832 nm d'épaisseur). Nous remarquons que les valeurs de $d_{33\text{eff rem}}$ sont plus élevées que le $d_{33\text{eff max}}$. Ceci peut être expliqué par les variations relatives de deux paramètres : la polarisation et la constante diélectrique à travers l'équation :

$$d_{33} = 2.Q_{eff} . \epsilon_0 . \epsilon . P , \quad (III.14)$$

où Q_{eff} est le coefficient d'électrostriction ³⁹. On peut voir à travers cette expression que si la diminution de la permittivité avec le champ électrique appliqué n'est pas contrebalancée par l'augmentation de la polarisation, il est tout à fait possible d'observer une diminution de $d_{33eff\ max}$. La relation (III.14) permet également de discuter l'effet de la polarisation et de la permittivité sur le coefficient d_{33eff} . En l'occurrence, le fait que le coefficient d_{33eff} de la structure LNO//LNO soit beaucoup plus intéressant que celui de la structure Pt//Pt trouve un élément de réponse à travers cette relation puisque la permittivité et la polarisation sont plus élevées sur LNO//LNO que sur Pt//Pt. Evidemment il n'y a pas que la permittivité et la polarisation qui influent sur la valeur du coefficient d_{33eff} . Dans une approche thermodynamique, la piézoélectricité est un cas particulier de phénomène de couplage : le couplage entre les phénomènes élastiques et diélectriques d'un système. Qualitativement, la nature de l'interface électrode/ferroélectrique pourrait influencer le phénomène élastique.

Une réponse typique des cycles d'hystérésis piézoélectriques est donnée sur la figure III.9 pour les structures EFE de Pt//Pt (a) et LNO//LNO (b).

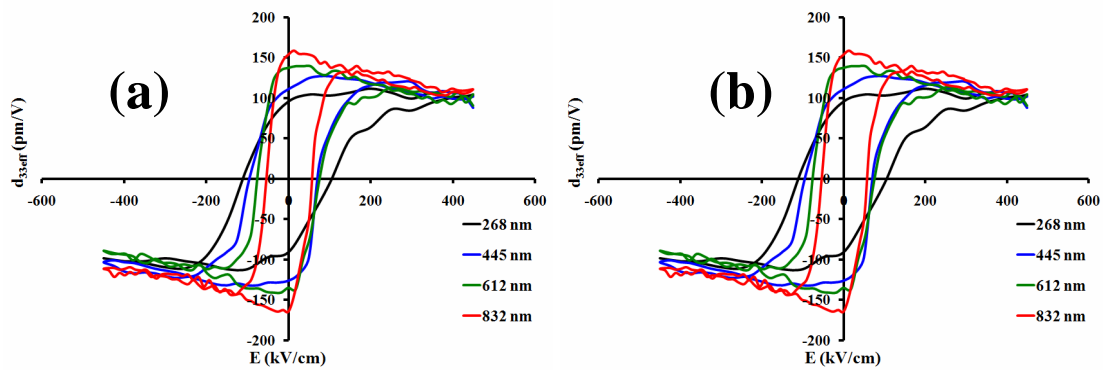


Figure III.9 : Cycles d'hystérésis du coefficient d_{33eff} : des films (a) Pt//Pt et (b) LNO//LNO pour différentes épaisseurs [36].

Le champ coercitif moyen est légèrement plus faible pour les films LNO//LNO comparés aux films Pt//Pt. À la différence des cycles d'hystérésis ferroélectriques, les cycles d_{33eff} - E présentent un comportement semblable en termes de champ coercitif E_c par rapport à l'épaisseur du film quelle que soit la nature de l'interface inférieure

comme supérieure (LNO/PZT ou Pt/PZT). Nous pensons que ceci pourrait être lié au fait que le champ coercitif E_c est alternatif (la tension est sinusoïdale) dans un cas et continu (la tension est continue) dans l'autre mais pour l'heure nous n'avons pas une explication précise sur le sujet. Néanmoins on note que les champs coercitifs sont tout de même plus faibles pour l'électrode supérieure de LNO que pour celle de Pt ; et que l'effet bénéfique de l'électrode supérieure de LNO sur le coefficient piézoélectrique est remarquable. Ainsi les électrodes supérieures d'oxyde sembleraient plus favorables aux propriétés électromécaniques des couches minces piézoélectriques que les électrodes supérieures métalliques.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, l'évolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques ont été observées sur des condensateurs de PZT quand leur épaisseur est réduite. Cette évolution est plus ou moins marquée selon la nature de l'électrode supérieure. La diminution de la permittivité s'explique par l'existence d'une région avec des propriétés diélectriques détériorées à la surface supérieure, en particulier quand l'électrode utilisée est métallique. Cette région d'interface semble être beaucoup moins affectée quand l'électrode d'oxyde est utilisée. En termes de propriétés ferroélectriques, nous avons déterminé grâce à un modèle, que l'existence d'un champ de dépolarisation permet d'expliquer la diminution (avec l'épaisseur) de la polarisation, comme généralement admis en littérature. Cependant, nos résultats montrent que ce champ résulte probablement des propriétés chimiques de l'interface, à la différence de ce qui est suggéré par certains auteurs qui évoquent la longueur finie d'écrantage dans les électrodes. Pour interpréter la variation du champ coercitif, le potentiel statique lié aux défauts chargés à l'interface doit être pris en considération. L'augmentation du champ coercitif mesuré avec la diminution de l'épaisseur traduit l'existence de défauts à l'interface supérieure. Ceux-ci semblent être présents avec une forte densité quand le Pt est utilisé comme électrode supérieure, et contribuent à l'écrantage du champ de dépolarisation et à atténuer ainsi fortement la diminution de la polarisation rémanente avec la diminution de l'épaisseur. L'observation contraire est faite quand le LNO est utilisé comme électrode supérieure. En récapitulatif, il s'avère que les effets d'épaisseur

observés sur nos structures sont principalement régis par des effets extrinsèques, en l'occurrence des effets électrostatiques en relation avec les propriétés chimiques de l'interface et en particulier celle supérieure. Ceci dit, les effets d'épaisseur peuvent être sensiblement limités en utilisant une électrode conductrice d'oxyde à la surface supérieure, tandis que l'utilisation d'une électrode métallique du côté du substrat ne semble pas problématique. Il est également important de souligner qu'avec l'interface supérieure Pt/PZT, la dégradation des propriétés électriques (due aux propriétés de l'interface) est sans doute relative aux conditions d'élaboration de l'électrode supérieure. A présent, nous nous intéressons à l'effet de l'interface (inférieure et supérieure) sur l'endurance du film à la fatigue, en termes de performances électriques. Le chapitre IV sera donc consacré à l'application du modèle à la fatigue.

Références :

- 1 R. Bouregba, G. Le Rhun, G. Poullain, and G. Leclerc, Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ thin-film capacitors, *J. Appl. Phys.* 99, 034102 (2006).
- 2 P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven, *J. Appl. Phys.* 76, 2405 (1994).
- 3 A. K. Tagantsev and G. Gerra, Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films, *J. Appl. Phys.* 100, 051607 (2006).
- 4 S. L. Miller, R. D. Nasby, J. R. Schwank, M. S. Rodgers, and P. V. Dressendorfer, *J. Appl. Phys.* 68, 6463 (1990).
- 5 G. Le Rhun, R. Bouregba, and G. Poullain, *J. Appl. Phys.* 96, 5712 (2004).
- 6 R. Bouregba and G. Poullain, *J. Appl. Phys.* 93, 522 (2003).
- 7 R. Bouregba and G. Poullain, *Ferroelectrics* 274, 165 (2002).
- 8 A. K. Tagantsev and I. A. Stolichnov, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1326 (1999).
- 9 Nossikpendou Sama, Caroline Soyer, Denis Remiens, Corentin Verrue, Rachid Bouregba, Bottom and top electrodes nature and PZT film thickness influence on electrical properties, *Sensors and Actuators A* 158 (2010) 99–105.
- 10 Veronika M. Kugler, Fredrik Söderlind, Denis Music, Ulf Helmersson, Johanna Andreasson, Ture Lindbäck, Microstructure/dielectric property relationship of low temperature synthesised $(\text{Na,K})\text{NbO}_x$ thin films, *Journal of Crystal Growth* 262 (2004) 322–326.
- 11 S. Hiboux, P. Muralt, Piezoelectric and dielectric properties of sputter deposited $(1\ 1\ 1)$, $(1\ 0\ 0)$ and random-textured $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) thin films, *Ferroelectrics*, vol. 224, pp. 315–322 (1999).
- 12 J. Sigman, P. G. Clem, and C. D. Nordquist, J. J. Richardson, J. T. Dawley, Effect of microstructure on the dielectric properties of compositionally graded $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ films, *J. Appl. Phys.* 102, 054106 (2007).

- 13 T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata, and N. Hosokawa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 32, 4061 (1993).
- 14 Benoit Guiffard, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré*, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° d'ordre : 99 ISAL 0074 (1999).
- 15 H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey and L. E. Cross, *Electrical properties' maxima in thin films of the lead zirconate–lead titanate solid solution system*, *Appl. Phys. Lett.* 67 (23), pp 3411-3413 (1995).
- 16 M. R. Soares, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 321-334.
- 17 L. Jiankang, Y. Xi, *Microstructure and electrical properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ferroelectric films on different bottom electrodes*, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3447–3450.
- 18 A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* 78, 2623 (1995).
- 19 C. J. Brennan, *Ferroelectrics* 132, 245 (1992).
- 20 J. F. M. Cillessen, M. W. J. Prins, and R. M. Wolf, *J. Appl. Phys.* 81, 2777 (1997).
- 21 Shujun Zhang, Jong Bong Lim, Hyeong Jae Lee, and Thomas R. Shrout, *Characterization of Hard Piezoelectric Lead-Free Ceramics*, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 56, no. 8, pp. 1523-1527, August 2009.
- 22 Hong-Jin Zhao, Tian-Ling Ren, Ning-Xin Zhang, Ru-Zhong Zuo, Xiao-Hui Wang, Li-Tian Liu, Zhi-Jian Li, Zhi-Lun Gui, Long-Tu Li, *High-frequency properties of PZT for RF-communication applications*, *Materials Science and Engineering B99* (2003) 192-194.
- 23 R. R. Mehta, B. D. Silverman, and J. T. Jacobs, *J. Appl. Phys.* 44, 3379 (1973).
- 24 P. Würfel, I. P. Batra and J. T. Jacobs, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 30, N°24, 1218 (1973).

- 25 L. Baudry and J. Tournier, Lattice model for ferroelectric thin film materials including surface effects: Investigation on the “depolarizing” field properties, *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 3, 1442 (2001).
- 26 I. P. Batra and B. D. Silverman, *Solid State Commun.* 11, 291 (1972).
- 27 P. Würfel and I. P. Batra, *Ferroelectrics* 12, 55 (1976).
- 28 W. Känzig, *Phys. Rev.* 98, 549 (1955).
- 29 R. Bouregba, N. Sama, C. Soyer, and D. Remiens, Analysis of size effects in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ thin film capacitors with platinum and LaNiO_3 conducting oxide electrodes, *J. Appl. Phys.* 106, 044101 (2009).
- 30 M. Dawber, P. Chandra, P. B. Littlewood, and J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, L393 (2003).
- 31 Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin: Springer).
- 32 V. Janovec, *Czech. J. Phys., Sect. A* 8, 3 (1958).
- 33 H. F. Kay and J. W. Dunn, *Philos. Mag.* 7, 2027 (1962).
- 34 A. K. Tagantsev, *Integr. Ferroelectr.* 16, 237 (1997).
- 35 A. K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* 78, 2623 (1995).
- 36 Nossikpendou Sama, Caroline Soyer, Denis Remiens, Corentin Verrue, Rachid Bouregba, Bottom and top electrodes nature and PZT film thickness influence on electrical properties, *Sensors and Actuators A* 158 (2010) 99-105.
- 37 R. Herdier, D. Jenkins, E. Dogheche, D. Remiens and Miroslav Sulc, Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient d_{33} on thin film, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77 (2006), p. 093905.

38 X.-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, Appl. Phys. Lett., vol. 72, No. 19 (1998), p. 2421.

39 A. Kholkin, M. L. Calzada, P. Ramos, J. Mendiola, N. Setter, Piezoelectric properties of Ca-modified PbTiO₃ thin films, Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 23 (1996), p. 3602.

Chapitre IV

Analyse de l'effet d'interface électrode/ferroélectrique sur la fatigue des films de PZT

La fatigue ferroélectrique généralement définie comme la dégradation de la polarisation avec le nombre de cyclages répétitifs, est depuis plusieurs années un thème de recherche très important dans le domaine de la microélectronique, surtout en vue de l'optimisation des performances des mémoires ferroélectriques (FeRAM) non volatiles. A ce jour le mécanisme de fatigue n'est pas encore totalement élucidé, sa complexité et la diversité des modèles proposés par différents auteurs font qu'il n'existe pas une interprétation consensuelle à ce sujet. En couches minces, particulièrement avec le PZT, ce phénomène, bien que récurrent avec les électrodes métalliques classiques semble limitable avec les électrodes d'oxyde. Ce chapitre propose une étude de la fatigue des couches minces de PZT avec différentes configurations d'interface faites à partir d'électrodes métalliques de Pt et d'électrodes conductrices en oxyde de LaNiO_3 . L'objectif est de comprendre comment les électrodes et ou les interfaces électrode/ferroélectrique influencent la résistance à la fatigue et quelle est la part de contribution de chaque interface suivant sa position dans une structure EFE (Electrode/Ferroélectrique/Electrode) donnée.

IV.1 Présentation du plan d'étude	149
IV.2 Paramètres de mesures de fatigue	149
IV.3 Résultats des mesures de fatigue	150
IV.4 Application du modèle aux expériences de fatigue.....	163
IV.4.1 Propriétés diélectriques après fatigue : caractéristiques 1/C(d) après fatigue	163
IV.4.2 Application du modèle de la couche d'interface chargée non ferroélectrique.....	166
IV.4.2.1 Cycles ferroélectriques à Pmax constant après fatigue.....	166
IV.4.2.2 Caractéristiques $E_c(1/d)$ après fatigue.....	169
IV.4.3 Propriétés piézoélectriques après fatigue.....	182
IV.5 Modélisation du mécanisme de fatigue	184
IV.6 Conclusion :	188

IV.1 Présentation du plan d'étude

La modélisation considérée précédemment pour expliquer l'effet de l'interface et de sa nature (oxyde ou métal) sur les propriétés électriques des films de PZT est encore utilisée dans cette étude. Les résultats avaient révélé que les propriétés électriques des films ferroélectriques étaient influencées par la présence de couches d'interfaces diélectriques non ferroélectriques chargées dont le signe du potentiel change suivant les différents instants du signal électrique appliqué. Les caractérisations des interfaces films/électrodes inférieure et supérieure faites alors sur les films de PZT de différentes épaisseurs (268, 445, 612, et 832 nm) pour différentes structures d'interfaces (Pt//Pt, LNO//Pt/Si, Pt//LNO et LNO//LNO) sont présentées également dans ce chapitre (sur les mêmes films), mais après fatigue. Ceci devrait, au final, permettre de mieux discerner l'effet de la fatigue sur le ferroélectrique et les interfaces.

IV.2 Paramètres de mesures de fatigue

Les mesures de fatigue sont faites à partir de l'analyseur aixACCT TF 2000 à la fréquence du signal de fatigue de 10 kHz. Le nombre de cycles est 10^9 (soit un temps de mesure d'1 jour 3 heures 46 minutes et 39 secondes pour la fréquence utilisée) et l'amplitude du signal de fatigue est relative à la tension coercitive du film (celle-ci dépend de son épaisseur et selon que l'électrode supérieure est en Pt ou LNO). Nous appliquons comme amplitude du signal de fatigue, 2,5 fois le champ coercitif du cycle de polarisation initial de chaque film (dans ces conditions, nous sommes sûrs que la tension appliquée est suffisante pour le basculement des domaines, pour chaque film). Après avoir mesuré le cycle d'hystérésis initial (dans les conditions identiques à celles de l'étude du chapitre précédent : même tension et même polarisation maximale), la séquence du signal de fatigue est appliquée à l'échantillon. Chaque décade, la séquence de fatigue est interrompue régulièrement et automatiquement par le système de mesure pour la mesure de 10 cycles de polarisation. Ces cycles de polarisation mesurés à 100 Hz (comme pour tous les cycles précédents) et à la même amplitude que celle du cycle initial visent à conserver un suivi de l'évolution des cycles ferroélectriques durant toute la séquence de mesure de fatigue. Le signal de fatigue typique est représenté figure

IV.1 (pour une fréquence de 10 kHz et une amplitude crête-à-crête de 15V par exemple).

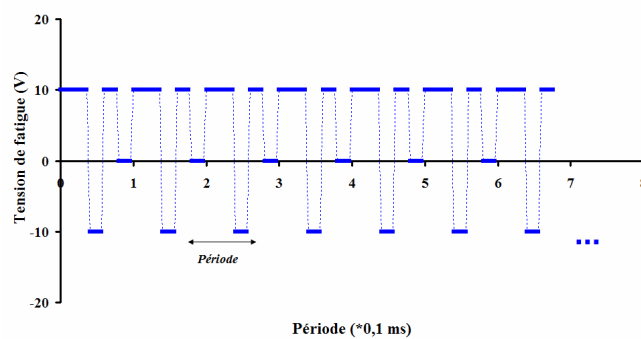


Figure IV.1 : Signal de fatigue.

IV.3 Résultats des mesures de fatigue

La figure **IV.2** montre l'évolution $P_r(N)$ de la polarisation rémanente en fonction du nombre de cycles de fatigue pour la totalité des films. Afin de voir l'influence de la structure d'interface, les courbes $P_r(N)$ sont représentées pour chaque épaisseur avec différentes configurations d'électrode. Sur cette figure, les valeurs de polarisations sont normalisées par rapport à la polarisation rémanente initiale de chaque film, ceci afin de comparer plus clairement la résistance à la fatigue du film de PZT en fonction de la nature de l'interface.

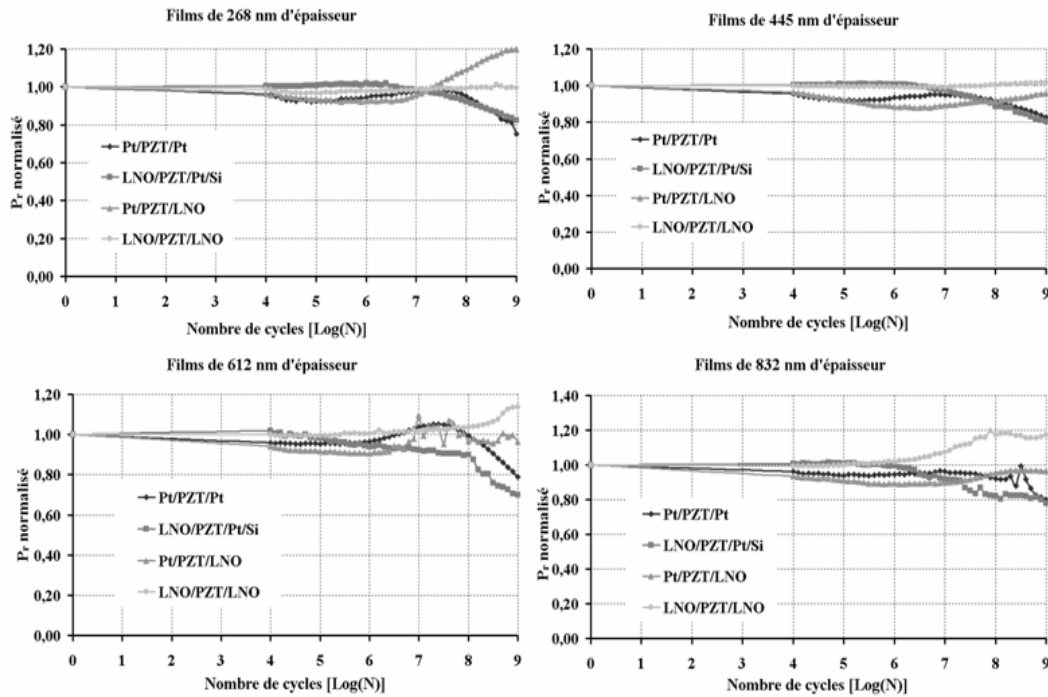


Figure IV.2 : Evolution de P_r en fonction du nombre de cycles à 10 kHz pour chaque épaisseur de la couche de PZT.

A travers les courbes $P_r(N)$, nous voyons que la tendance est la même pour tous les films de différentes épaisseurs avec la même configuration d'interfaces. Nous pouvons dire que les films Pt//Pt et LNO//Pt/Si sont les moins résistants à la fatigue. Les deux autres configurations Pt//LNO et LNO//LNO semblent résister à la fatigue après 10⁹ cycles. Il semble donc à première vue que l'électrode inférieure conditionne la résistance des films ferroélectriques à la fatigue. Il faut dire que ce genre d'observation n'est pas nouveau puisque de nombreux auteurs affirment que les films de PZT avec des électrodes inférieures métalliques sont plus enclins à la fatigue que ceux avec des électrodes inférieures d'oxyde ¹⁻⁶. En particulier, [Ming-Sen Chen *et al.*](#) ² a utilisé le LaNiO₃ pour ses expériences comme dans notre cas. Nous pouvons remarquer que pour certains films, il y a une remontée de la polarisation à un certain moment de la séquence de cyclages ferroélectriques. Ce phénomène, observé par d'autres auteurs tels que [G. Poullain](#) et [G. Le Rhun](#) ^{7, 8} peut paraître incompréhensible quand on sait que durant la séquence de fatigue, les paramètres de mesures restent les mêmes et que le film ne subit aucune variation de température, ni aucun rayonnement UV. D'après

l'article de *G. Poullain et al.*⁸, il s'agirait d'un phénomène de piégeage/dépiégeage de charges aux interfaces entre l'électrode et la couche ferroélectrique.

Les tableaux IV.1 à IV.4 récapitulent les valeurs réelles des polarisations rémanentes avant et après la séquence de 10⁹ cyclages ferroélectriques à 10 kHz, pour les films de 268 à 832 nm d'épaisseur respectivement. Nous rappelons que les cycles ferroélectriques avant et après fatigue sont mesurés à une fréquence de 100 Hz et au même champ électrique. L'écart-type sur les valeurs de polarisation et de champ coercitif est de 2% comme au chapitre précédent.

	P_r⁺ avant fatigue	P_r⁻ avant fatigue	P_r⁺ après fatigue	P_r⁻ après fatigue	Polarisation après fatigue en pourcentage de la polarisation avant fatigue	
					P_r⁺	P_r⁻
Pt/PZT/Pt	17	-18,1	12,8	-13,2	75%	73%
LNO/PZT/Pt/Si	14,8	-11,3	10,4	-6,7	70%	60%
Pt/PZT/LNO	12,5	-12,9	15,0	-15,6	125%	121%
LNO/PZT/LNO	10,7	-7,9	10,6	-7,6	99%	97%

Tableau IV.1 : Récapitulatif des polarisations rémanentes avant et après fatigue des films de 268 nm d'épaisseur.

	P_r⁺ avant fatigue	P_r⁻ avant fatigue	P_r⁺ après fatigue	P_r⁻ après fatigue	Polarisation après fatigue en pourcentage de la polarisation avant fatigue	
					P_r⁺	P_r⁻
Pt/PZT/Pt	17,2	-17,6	14,2	-14,5	85%	82%
LNO/PZT/Pt/Si	15,3	-11,2	12,3	-8,7	80%	78%
Pt/PZT/LNO	13,8	-14,3	13,2	-13,6	96%	95%
LNO/PZT/LNO	13,4	-10,5	13,6	-10,7	101%	102%

Tableau IV.2 : Récapitulatif des polarisations rémanentes avant et après fatigue des films de 445 nm d'épaisseur.

	P_r^+ avant fatigue	P_r^- avant fatigue	P_r^+ après fatigue	P_r^- après fatigue	Polarisation après fatigue en pourcentage de la polarisation avant fatigue	
					P_r^+	P_r^-
Pt/PZT/Pt	18,8	-18,7	14,9	-14,9	79%	80%
LNO/PZT/Pt/Si	15,6	-13,4	10,4	-8,5	67%	63%
Pt/PZT/LNO	15,3	-15,8	14,7	-15,5	96%	98%
LNO/PZT/LNO	15,4	-11,3	17,5	-12,8	114%	113%

Tableau IV.3 : Récapitulatif des polarisations rémanentes avant et après fatigue des films de 612 nm d'épaisseur.

	P_r^+ avant fatigue	P_r^- avant fatigue	P_r^+ après fatigue	P_r^- après fatigue	Polarisation après fatigue en pourcentage de la polarisation avant fatigue	
					P_r^+	P_r^-
Pt/PZT/Pt	19,4	-19,5	13,8	-14,1	71%	72%
LNO/PZT/Pt/Si	17,7	-14,8	12,8	-9,5	72%	64%
Pt/PZT/LNO	15,4	-16,2	14,9	-15,5	97%	96%
LNO/PZT/LNO	14,8	-9,7	17,4	-12,4	118%	128%

Tableau IV.4 : Récapitulatif des polarisations rémanentes avant et après fatigue des films de 832 nm d'épaisseur.

Si les tableaux ci-dessus renseignent sur la valeur réelle de la polarisation rémanente avant et après la séquence de fatigue, les figures IV.3 à IV.6 qui suivent montrent pour chaque film les cycles de polarisation avant et après fatigue pour chacun des films. Ces figures permettent de faire l'état des autres paramètres du cycle ferroélectrique (polarisation maximale et champ coercitif) dans les deux situations : avant et après la séquence de fatigue. Les résultats sont donnés pour chaque épaisseur (avec les 4

différentes configurations d'interface) et un tableau récapitulatif à chaque fois les valeurs numériques des polarisations maximales et les champs coercitifs avant et après fatigue.

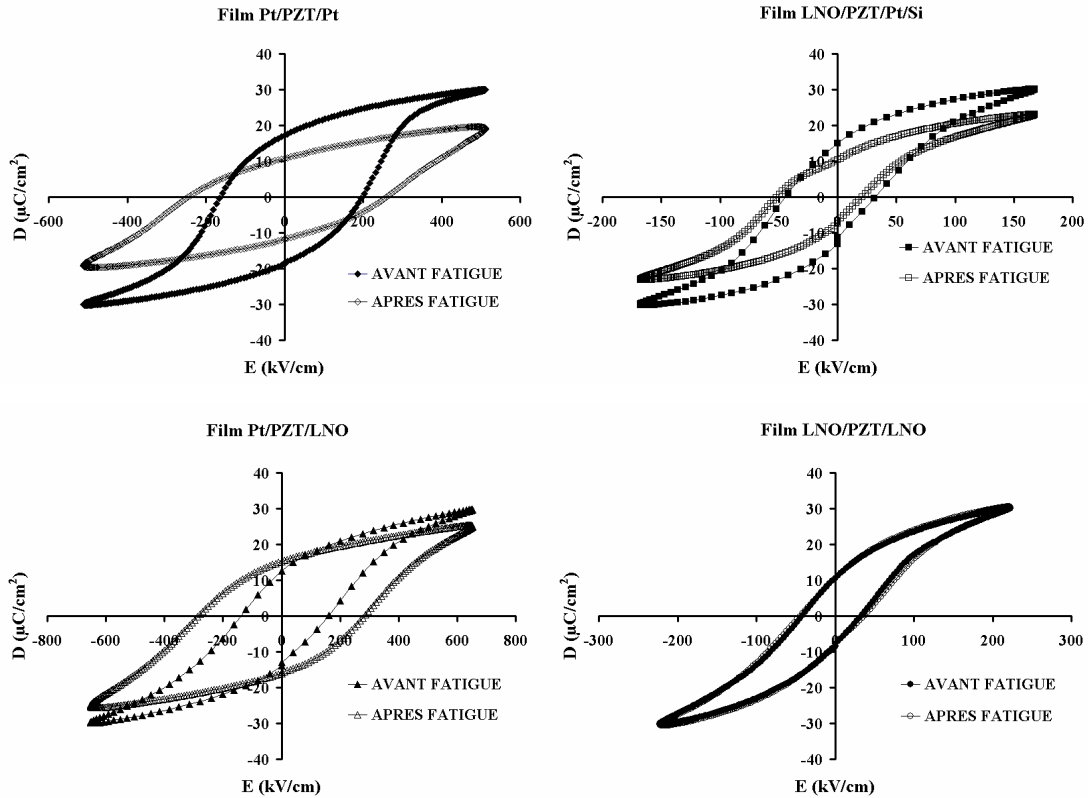


Figure IV.3 : Cycles de polarisation des films de 268 nm d'épaisseur avant et après fatigue à E_{max} constant.

	Pt//Pt		LNO//Pt/Si		Pt//LNO		LNO//LNO	
	P_{max}^+	E_c^+/E_c^-	P_{max}^+	E_c^+/E_c^-	P_{max}^+	E_c^+/E_c^-	P_{max}^+	E_c^+/E_c^-
	($\mu C/cm^2$)	(kV/cm)	($\mu C/cm^2$)	(kV/cm)	($\mu C/cm^2$)	(kV/cm)	($\mu C/cm^2$)	(kV/cm)
Avant fatigue	30	195,4/ -165,5	30,1	31/-45	29,9	162/ -142	30	32,7/ -45,7
Après fatigue	19,4	260/ -253	23,1	21/-51	25,2	287/ -287	30,2	34,7/ -46,3

Tableau IV.5 : Récapitulatif du champ coercitif et de la polarisation maximale avant et après fatigue des films de 268 nm d'épaisseur.

On peut remarquer sur ces cycles de polarisation une diminution des polarisations rémanente et maximale pour les films Pt//Pt et LNO//Pt/Si après les 10^9 cycles. Même si la polarisation rémanente ne diminue pas pour le film Pt//LNO/Si, celle maximale diminue. Pour le film LNO//LNO, ni la polarisation rémanente, ni celle maximale ne diminue. On remarque également pour les structures à électrode supérieure de Pt une augmentation du champ coercitif E_c après fatigue. A part la structure LNO//LNO pour laquelle la polarisation maximale ne change pas, les autres films présentent un cycle de polarisation incliné après fatigue par rapport au cycle de polarisation initial. Les figures et tableaux suivants montrent les mêmes tendances pour les autres épaisseurs de la couche de PZT.

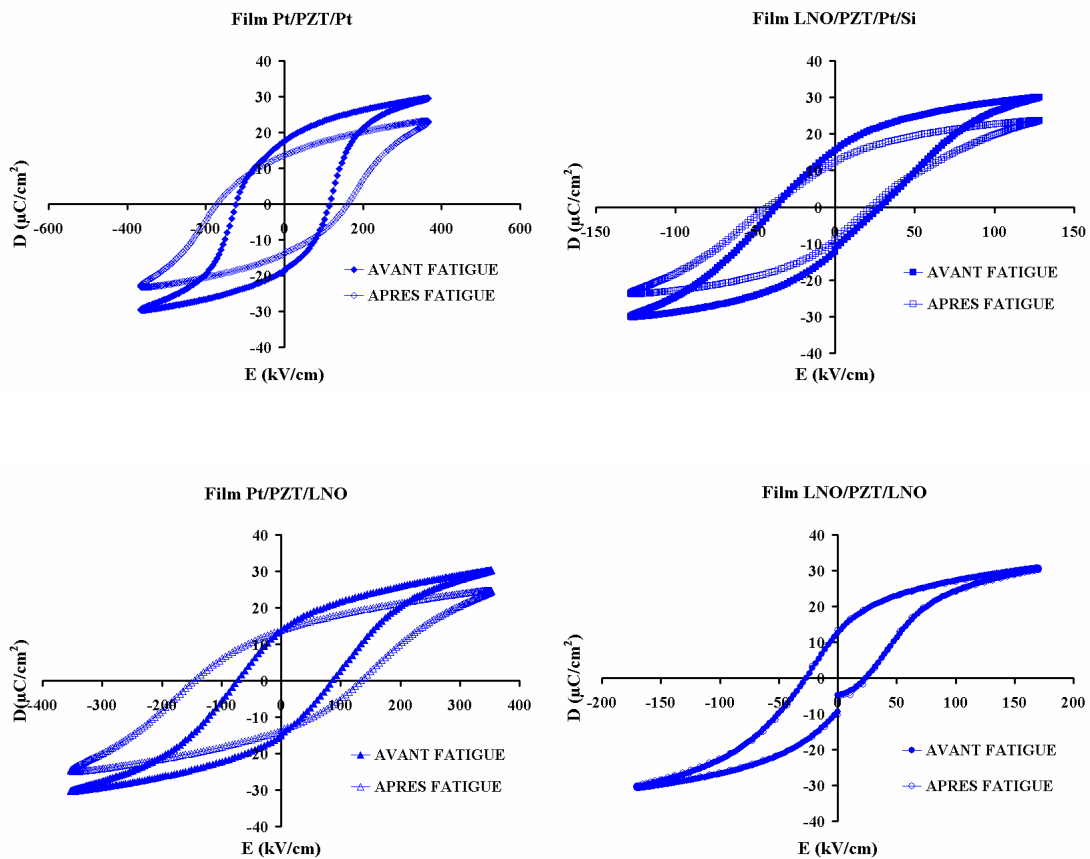


Figure IV.4 : Cycles de polarisation des films de 445 nm d'épaisseur avant et après fatigue à E_{max} constant.

	Pt//Pt		LNO//Pt/Si		Pt//LNO		LNO//LNO	
	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)
Avant fatigue	29,6	113/	30	27,8/	30,2	87,6/	30,5	26,4/
Après fatigue	22,9	160,9/ -171,2	23,7	23,9/ -41,3	24,8	134,8/ -144,9	30,3	26,4/ -28,3

Tableau IV.6 : Récapitulatif du champ coercitif et de la polarisation maximale avant et après fatigue des films de 445 nm d'épaisseur.

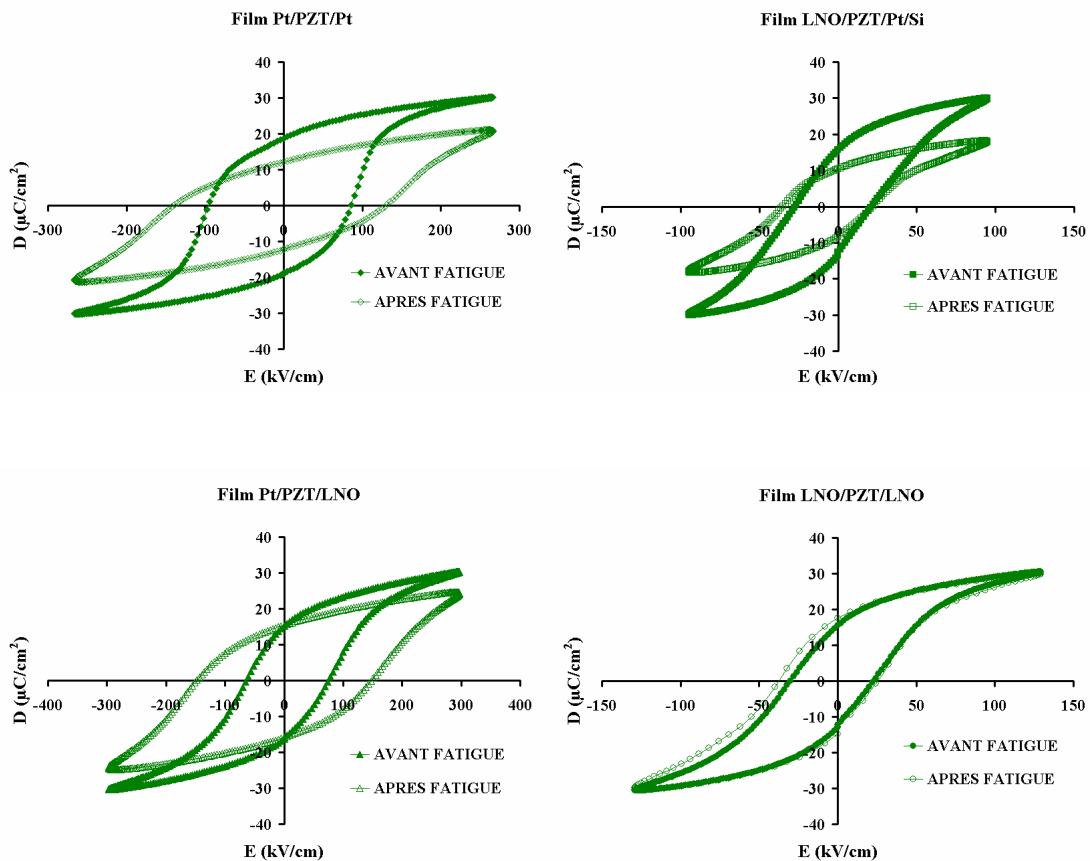


Figure IV.5 : Cycles de polarisation des films de 612 nm d'épaisseur avant et après fatigue à E_{\max} constant.

	Pt//Pt		LNO//Pt/Si		Pt//LNO		LNO//LNO	
	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)
Avant fatigue	30,2	86,2/ -98	29,8	22,1/ -27,8	30,3	73,9/ -64,8	30,4	22,9/ -30,2
Après fatigue	20,7	128,2/ -139	18	22,1/ -34,8	24,6	147,2/ -147,2	29,9	25,2/ -37,5

Tableau IV.5 : Récapitulatif du champ coercitif et de la polarisation maximale avant et après fatigue des films de 612 nm d'épaisseur.

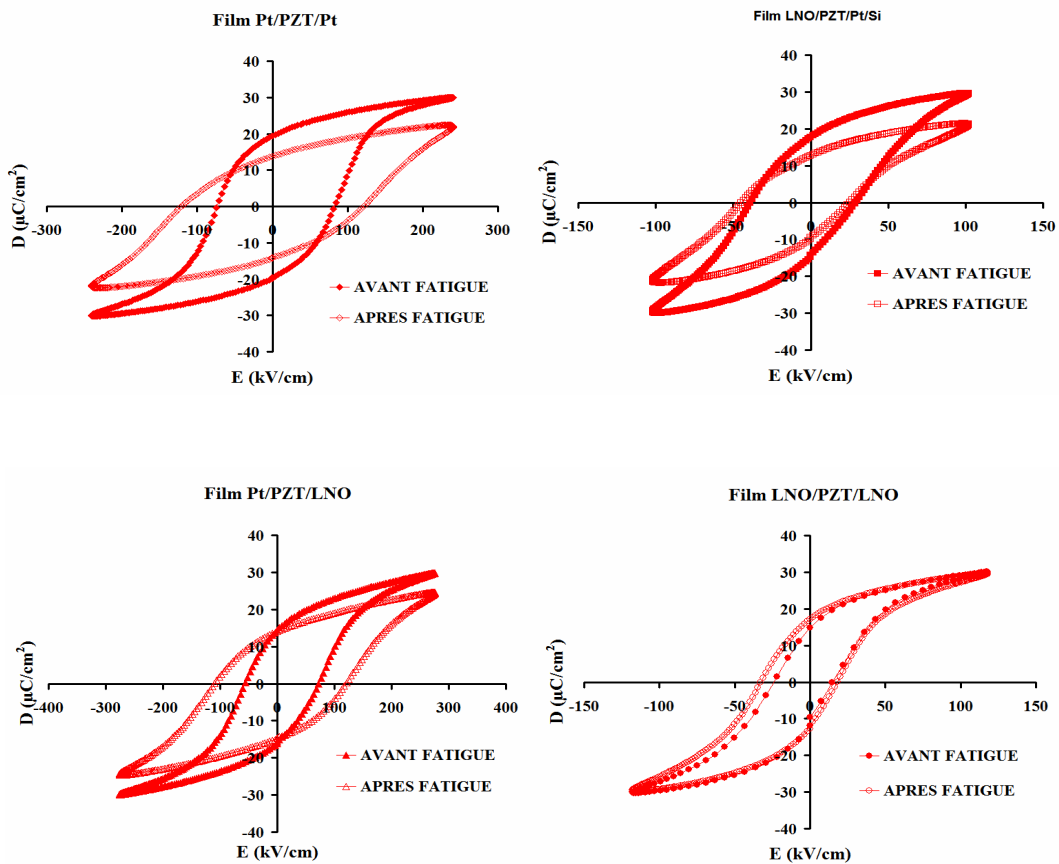


Figure IV.6 : Cycles de polarisation des films de 832 nm d'épaisseur avant et après fatigue à E_{max} constant.

	Pt//Pt		LNO//Pt/Si		Pt//LNO		LNO//LNO	
	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+/E_c^- (kV/cm)
Avant fatigue	30,0	81,4/ -74,2	29,7	30/-39	29,9	72,8/ -55,8	30	20,0/ -29,4
Après fatigue	21,9	122,4/ -122,4	21,1	25,4/ -44,9	24,6	121,2/ -109,5	29,8	21,4/ -32,8

Tableau IV.7 : Récapitulatif du champ coercitif et de la polarisation maximale avant et après fatigue des films de 832 nm d'épaisseur.

Comme indiqué précédemment, la tendance est la même pour chaque structure d'interfaces et pour différentes épaisseurs (ce qui semble déjà indiquer que l'épaisseur de la couche n'a pas d'effet sur l'endurance à la fatigue ferroélectrique). Des résultats assez similaires ont été obtenus par [Ming-Sen Chen et al.](#) ² à partir de films de PZT (100/001) sur LNO et PZT (110) sur Pt avec des électrodes supérieures de LNO et Pt (le film Pt//Pt fatigue et pas celui LNO//LNO, les autres cas présentent des résultats un peu différents qui seront discutés par la suite). Pour cet auteur, non seulement l'accumulation des lacunes d'oxygène à l'interface électrode/ferroélectrique est la cause de la fatigue, mais il avance également comme autre explication (et qui d'après lui est également une raison du fait que l'électrode inférieure de LNO semble avoir plus d'effet sur la résistance à la fatigue que celle supérieure), l'orientation cristallographique qui est différente sur LNO et sur Pt. Nous avons donc fait les mêmes expériences de fatigue sur un film de PZT (100) déposé par pulvérisation cathodique rf magnétron et in situ (à 500-550°C) sur Pt (111)/Si au laboratoire CRISMAT-ENSICAEN. Une fine couche de TiO_x est déposée par pulvérisation sur le platine avant la couche de PZT. Cette fine couche de TiO_x favorise non seulement la cristallisation du PZT mais permet aussi de contrôler l'orientation via la modification du ratio O₂/(Ar+O₂) dans le gaz plasma durant le dépôt du Ti. Quand la fine couche de Ti est pulvérisée ex situ sous Ar pur, une orientation du PZT suivant le plan (100) est

obtenue. Le PZT orienté (111) est plutôt obtenu lorsque la couche de Ti est pulvérisée sur un mélange Ar-O₂⁹. Cette technique de contrôle de l'orientation cristallographique a été expérimentée il y a plusieurs années par P. Muralt *et al.*¹⁰. Les analyses aux rayons X et la photographie par MEB révèlent les propriétés microstructurales du film que nous avons utilisé pour nos expériences (Cf. figure IV.7).

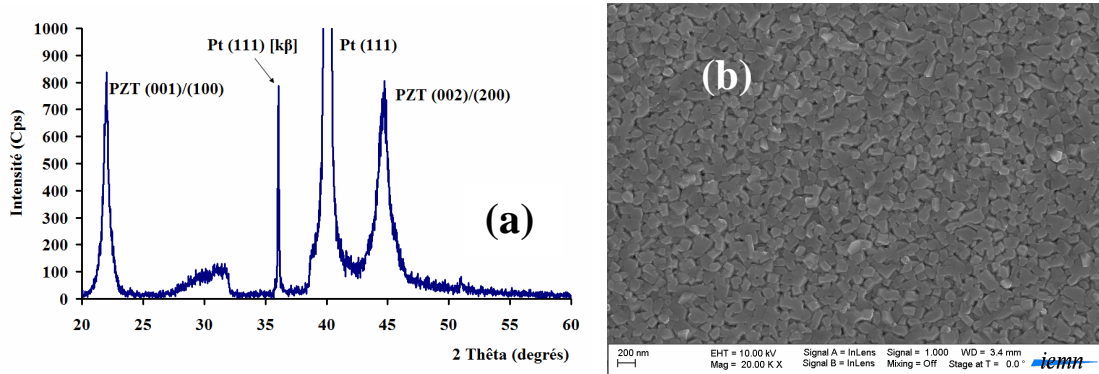


Figure IV.7 : Diagramme de diffraction (a) et image par microscopie électronique à balayage de la surface (b) du film de PZT/Pt du laboratoire CRISMAT-ENSICAEN.

Ce film de PZT de 200 nm d'épaisseur, déposé sur Pt (111) a une orientation cristallographique suivant les plans (100) tout comme les films de PZT sur LNO déposés au sein de l'équipe MIMM. L'analyse au MEB révèle qu'il a des grains d'une largeur située entre 100 et 200 nm, soit un ordre de grandeur assez proche de celui des grains du PZT/LNO (par rapport au PZT/Pt) déposé au sein de l'équipe MIMM. Il faut préciser que ce film est doté d'électrodes supérieures de Pt déposées au CRISMAT-ENSICAEN et ce sont elles qui permettront de faire les mesures de résistance à la fatigue.

Si la résistance à la fatigue est potentiellement liée à l'orientation cristallographique et/ou la taille des grains de la couche de PZT, on devrait obtenir sur le film de PZT(001/100)/Pt des résultats assez similaires à ceux obtenus sur les films de PZT/LNO, i.e., une conservation des polarisations avant et après fatigue dans les mêmes conditions de mesures. La figure IV.8 montre l'évolution de $P_r(N)$ du PZT(001/100)/Pt.

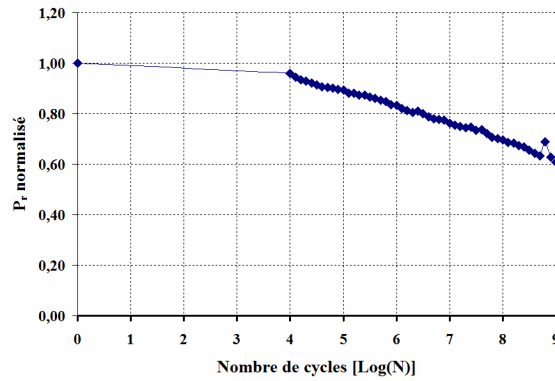


Figure IV.8 : Evolution de P_r en fonction du nombre de cycles à 10 kHz pour le film de PZT du laboratoire CRISMAT-ENSICAEN.

	P_r^+ avant fatigue	P_r^- avant fatigue	P_r^+ après fatigue	P_r^- après fatigue	Polarisation après fatigue en pourcentage de la polarisation avant fatigue	
					P_r^+	P_r^-
Pt/PZT/Pt	14,3	-9,8	8,5	-7,1	59%	72%

Tableau IV.8 : Récapitulatif des polarisations rémanentes avant et après fatigue du film de PZT du laboratoire CRISMAT-ENSICAEN.

A travers la figure et le tableau IV.8, nous constatons une diminution non négligeable de la polarisation rémanente au bout des 10^9 cyclages ferroélectriques. Il n'y a pas de conservation de la polarisation rémanente comme dans le cas du PZT(001)/LNO. La figure et le tableau IV.9 montrent respectivement les cycles de polarisation avant et après fatigue, et le récapitulatif des polarisations maximales et les champs coercitifs avant et après fatigue.

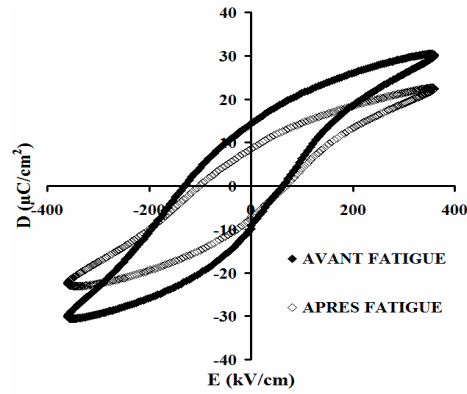


Figure IV.9 : Cycles de polarisation du film de PZT du laboratoire CRISMAT-ENSICAEN avant et après fatigue à E_{\max} constant.

	P_{\max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)
Avant fatigue	30,2	62	-127
Après fatigue	22,5	67	-105,8

Tableau IV.9 : Récapitulatif du champ coercitif et de la polarisation maximale avant et après fatigue du film de PZT du laboratoire CRISMAT-ENSICAEN.

La figure IV.9 montre que la polarisation maximale diminue également après fatigue. On peut noter aussi une inclinaison du cycle P-E après fatigue par rapport à celui initial. Par contre le champ coercitif n'augmente pas après fatigue bien qu'on soit en présence d'électrodes supérieures de Pt. Il se conserve pratiquement en E_c^+ et diminue d'une vingtaine de kV/cm en E_c^- . L'analyse de l'ensemble des résultats de fatigue des films de l'équipe MIMM et de celui du CRISMAT-ENSICAEN semble montrer que la résistance à la fatigue n'est pas fondamentalement liée à l'orientation cristallographique et/ou la taille des grains de la couche de PZT. Certains auteurs ont montré l'influence de l'orientation cristallographique et/ou la taille des grains de la couche ferroélectrique, sur la résistance à la fatigue. A travers les résultats de nos expériences il en ressort que si cette influence s'avère effective, elle ne constitue pas pour autant la raison

fondamentale de la fatigue. Pour être plus clair, nous pensons que la fatigue est moins liée aux effets de volume qu'aux effets d'interface. Nous disons « ...moins liée aux effets de volume qu'aux effets d'interface... » parce que les effets de volume ont bien une influence sur l'endurance à la fatigue ferroélectrique. D'ailleurs dans ce cadre il faut nuancer ici l'interprétation de l'évolution de la fatigue du film CRISMAT-ENSICAEN : [G. Le Rhun et al.](#) ⁷ montre que les films de PZT d'orientation cristallographique (100) déposés dans les conditions qui sont celles du film CRISMAT-ENSICAEN que nous expérimentons ont une bonne résistance à la fatigue par rapport aux autres orientations cristallographiques ; autrement dit la relativement moins bonne endurance à la fatigue que nous notons ici pour ce film peut être liée au fait qu'il semble particulièrement présenter des courants de fuite élevés comme on peut le deviner à la forme des cycles P-E peu saturés. Il est aussi important de remarquer que les propriétés de l'interface sont en partie déterminées par les propriétés microstructurales (la densité de pièges aux interfaces peut dépendre de la microstructure du film et peut jouer un rôle dans l'injection des charges). En somme, la fatigue est liée aux phénomènes sous-jacents aux interfaces ferroélectrique/électrode (qui eux-mêmes peuvent en partie être liés à l'orientation et/ou la taille des grains). Dans la suite de ce chapitre, l'application du modèle utilisé au chapitre précédent aux expériences de fatigue nous permettra sans doute d'en savoir plus sur ces phénomènes. Concernant l'évolution du champ coercitif après fatigue, nous constatons que celui-ci augmentait avec l'électrode supérieure de Pt déposée au MIMM. On peut remarquer que l'évolution d' E_c est différente pour nos films Pt/PZT/Pt par rapport au film Pt/PZT/Pt du CRISMAT-ENSICAEN. S'il augmente dans le premier cas (films du MIMM), il se conserve pratiquement dans le second cas (pour un même champ appliqué avant et après fatigue) [mais bien sûr pour des cycles de polarisation à D_{max} identique avant et après fatigue (on augmente le champ électrique appliqué au film « fatigué » pour avoir la valeur de D_{max} initiale i.e. avant fatigue), E_c augmente après fatigue]. Dans son récent état de l'art de la fatigue ferroélectrique, [X. J. Lou](#) ¹¹ mentionne qu'en couches minces, l'évolution du champ coercitif avec la fatigue est subtile, puisque celui-ci peut être augmenté, inchangé, ou légèrement réduit après fatigue. Nous pensons, et ce en nous appuyant sur nos résultats, que cette diversité en termes de comportement du champ coercitif en fonction de la fatigue tient du fait de la diversité des propriétés physico-chimiques de l'interface supérieure d'un auteur à

l'autre. Ces propriétés physico-chimiques dépendent non seulement de la nature de l'électrode (matériau) mais également de ses conditions d'élaboration (technique et atmosphère de croissance, température et atmosphère de cristallisation) et aussi de l'orientation cristallographique et/ou la taille des grains. En ce sens qu'avec un même matériau comme électrode, on peut avoir des propriétés physico-chimiques d'interface différentes. Cela semble être le cas pour les films Pt//Pt de l'équipe MIMM et ceux du CRISMAT-ENSICAEN. La suite de notre investigation vise notamment à comprendre comment la qualité de l'interface électrode/ferroélectrique agit sur le champ coercitif après fatigue.

IV.4 Application du modèle aux expériences de fatigue

IV.4.1 Propriétés diélectriques après fatigue : caractéristiques 1/C(d) après fatigue

La permittivité et les pertes diélectriques sont mesurées après fatigue et comparées avec celles mesurées initialement. Les capacités sont mesurées à 0,1V-10 kHz sans tension continue ($V_{dc}=0$) dans les deux cas. Les tableaux IV.10 et IV.11 présentent ces propriétés avant et après fatigue respectivement.

✓ Avant fatigue

Epaisseur (nm)	Pt/PZT/Pt		LNO/PZT/Pt/Si		Pt/PZT/LNO		LNO/PZT/LNO	
	ϵ	$\tan \delta$	ϵ	$\tan \delta$	ϵ	$\tan \delta$	ϵ	$\tan \delta$
268	422	1%	717	3%	524	2%	1021	4%
445	476	2%	755	4%	632	2%	1028	5%
612	606	2%	797	4%	761	4%	1087	4%
832	710	1%	928	4%	812	3%	1105	5%

Tableau IV.10 : Capacité/pertes diélectriques des films avant fatigue.

✓ **Après fatigue**

Epaisseur (nm)	Pt/PZT/Pt		LNO/PZT/Pt/Si		Pt/PZT/LNO		LNO/PZT/LNO	
	ϵ	$\tan \delta$	ϵ	$\tan \delta$	ϵ	$\tan \delta$	ϵ	$\tan \delta$
268	222	3%	599	3%	228	3%	1010	5%
445	294	2%	613	5%	349	2%	1016	6%
612	382	2%	720	4%	421	2%	1073	5%
832	459	2%	804	5%	554	5%	1091	6%

Tableau IV.11 : Capacité/pertes diélectriques des films après fatigue.

On remarque qu'à part la structure LNO//LNO qui conserve sensiblement sa permittivité, les autres films montrent une diminution de la constante diélectrique après fatigue (les films dont la permittivité diminue le plus sont ceux Pt/PZT/Pt ; la permittivité des films Pt/PZT/LNO/Si diminue plus que celle des films LNO/PZT/Pt/Si). Etant donné qu'il s'agit de la permittivité apparente, il s'agit donc soit de la dégradation de la capacité d'interface, soit de celle du ferroélectrique ou des deux. La caractéristique $1/C(d)$ permettra de déterminer les propriétés qui sont affectées après fatigue. Il faut noter que la dégradation de la permittivité apparente est plus significative pour les films ayant comme électrode supérieure le Pt. Concernant les pertes diélectriques, on remarque dans l'ensemble aussi bien une conservation, une légère augmentation, comme une légère diminution après fatigue. Aucune tendance générale ne se dégage.

- **Caractéristiques $1/C(d)$ après fatigue**

La figure **IV.10** montre la caractéristique $1/C(d)$ après fatigue.

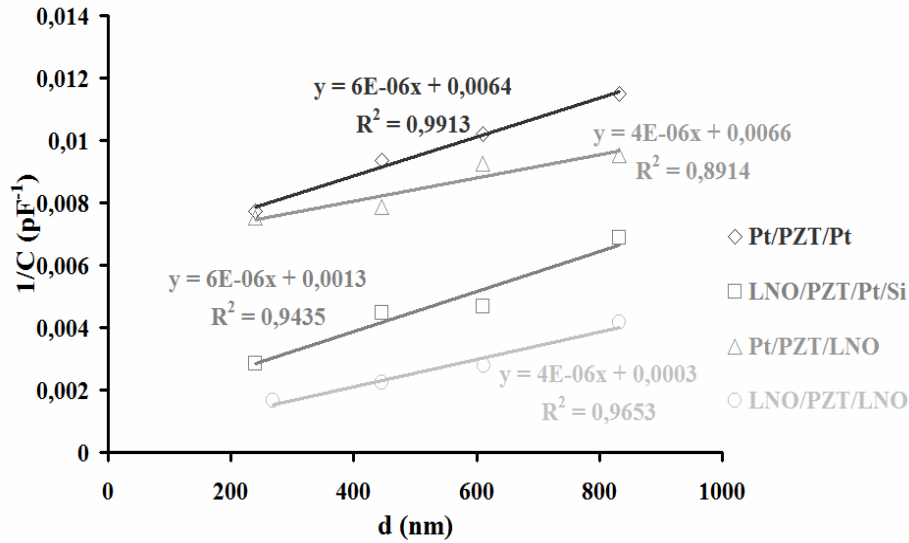


Figure IV.10 : Caractéristiques $1/C(d)$ des films de PZT après fatigue et pour chaque configuration d'électrode.

Toutes les caractéristiques suivent une variation linéaire en accord avec le modèle de capacités en série qui suppose l'existence de couches à faible permittivité aux interfaces électrode/ferroélectrique. Suivant ce modèle (Cf. chapitre III), la capacité d'interface C_i est donnée par l'ordonnée à l'origine tandis que la constante diélectrique de la couche ferroélectrique ϵ_f peut être déduite de la pente de la courbe $1/C(d)$. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.12 avec un rappel des valeurs avant fatigue.

	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO	LNO/PZT/LNO
ϵ_f avant fatigue	1070	1070	1600	1600
ϵ_f après fatigue	1070	1070	1600	1600
C_i (nF) avant fatigue	0,435	0,91	0,33	3,33
C_i (nF) après fatigue	0,16	0,77	0,15	3,33

Tableau IV.12 : Résumé de la permittivité de la couche ferroélectrique et de la capacité d'interface des films avant et après fatigue.

Pour toutes les différentes structures, la permittivité de la couche ferroélectrique ϵ_f se conserve après fatigue. La valeur d' ϵ_f dépend uniquement de la nature de l'électrode inférieure et non de l'électrode supérieure parce que cette propriété est principalement déterminée par la microstructure (orientation cristallographique, taille des grains) du film. Et en l'occurrence, nos résultats montrent que dans les deux cas d'électrode inférieure, ϵ_f ne varie pas avec la fatigue. En revanche, à part la structure LNO//LNO (qui s'avère la moins sensible à la fatigue), les autres configurations d'interface voient leur capacité d'interface diminuer. Par conséquent, la fatigue de la polarisation tout comme la diminution de la capacité totale résulte vraisemblablement de la dégradation des propriétés d'interfaces, matérialisées par C_i , et non des propriétés de la couche ferroélectrique (bulk). La meilleure endurance à la fatigue observée pour la structure LNO//LNO serait donc liée à la forte valeur de sa capacité d'interface. Nos observations sont en accord avec les résultats expérimentaux de [J. J. Lee et al.](#)³ et [M. Grossmann et al.](#)¹². Cependant il nous est difficile de dire si cette dégradation vient de la détérioration de la permittivité diélectrique de la couche d'interface ou plutôt de l'augmentation de son épaisseur tel que suggéré par [A. M. Bratkovsky et A. P. Levanyuk](#)¹³. La question de l'extension spatiale de la zone interfaciale n'est qu'une hypothèse théorique. La capacité d'interface peut théoriquement décroître suite à une diminution de la permittivité ou à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'interface (d_i). Pour l'instant, il est difficile de savoir ce qui se passe réellement, néanmoins il est important de souligner que s'il y a augmentation de d_i , cela ne doit pas se faire dans des proportions considérables. L'hypothèse $d_i \ll d$ (faite au chapitre précédent) resterait toujours valable.

IV.4.2 Application du modèle de la couche d'interface chargée non ferroélectrique

IV.4.2.1 Cycles ferroélectriques à Pmax constant après fatigue

Les condensateurs qui ont fait l'objet d'expérience de fatigue sont soumis (ceux pour lesquelles la polarisation maximale a diminué) à des champs électriques plus élevés qu'initialement afin d'atteindre la polarisation maximale de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Rappelons que cette condition (polarisation maximale identique pour tous les films) est

primordiale pour la détermination de V_{bi} d'après le modèle de R. Bouregba *et al.*¹⁴. On dispose ainsi à nouveau, de cycles de polarisation à P_{max} constant ($30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) à une fréquence de 100 Hz (conditions identiques à celles utilisées pour l'étude d'interfaces avant fatigue). La mise en commun des cycles obtenus par configuration d'interface donne la figure IV.11 ci-dessous. Comme dans le chapitre III (avant fatigue), nous utiliserons les données des cycles à P_{max} constant pour tracer les caractéristiques $E_c(1/d)$ afin de déterminer les paramètres de la couche ferroélectrique et de l'interface après fatigue, l'idée étant de voir les paramètres qui évoluent durant la séquence de fatigue en comparant directement les données avant et après fatigue. L'objectif, in fine, est de trouver des explications au mécanisme de fatigue.

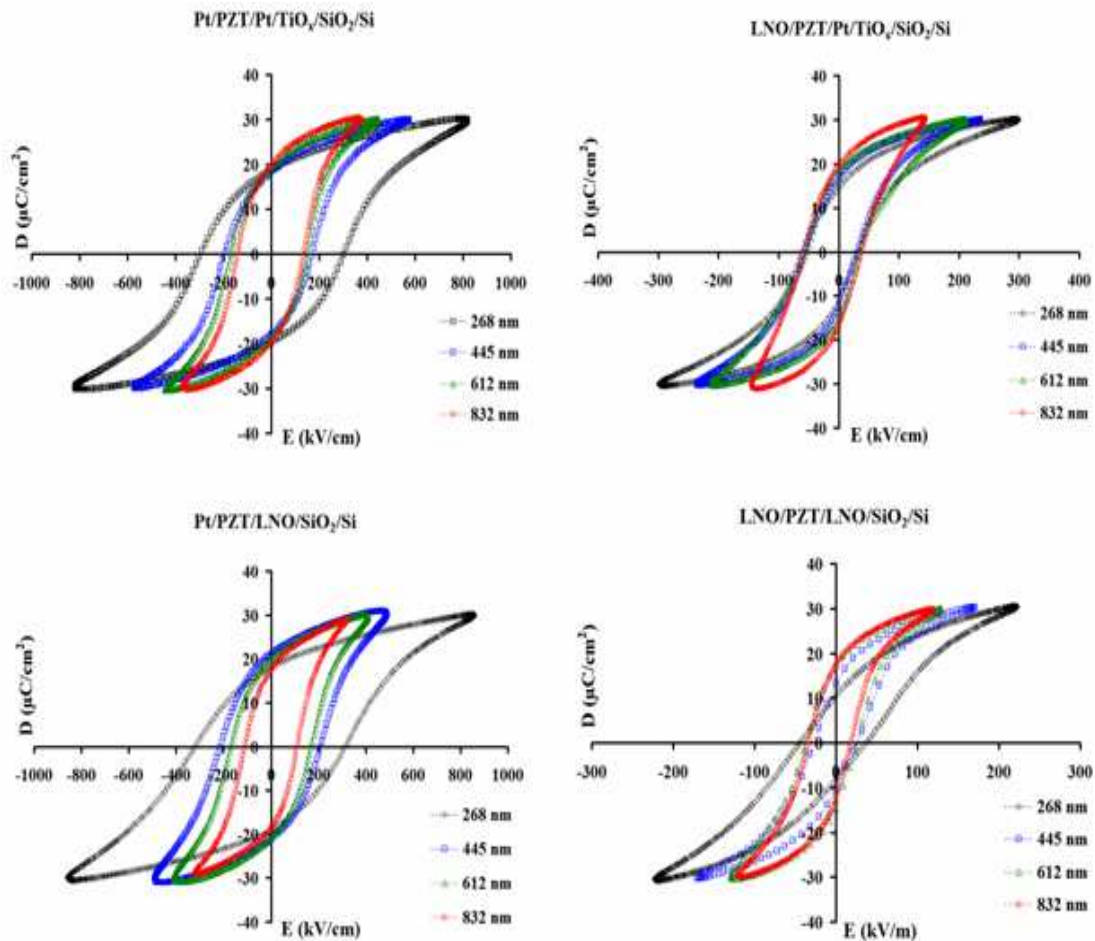


Figure IV.11 : Cycles d'hystérésis des films de PZT à P_{max} avec différentes épaisseurs et pour chaque configuration d'électrode après fatigue.

Les différentes grandeurs caractéristiques tirées de ces cycles sont répertoriées dans les tableaux IV.13 à 16 ci-dessous.

Epaisseur (nm)	E_c⁺ (kV/cm)	E_c⁻ (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r⁺ (μC/cm ²)	P_r⁻ (μC/cm ²)	P_{max}⁺ (μC/cm ²)
268	301	-290	295,5	18,7	-19,7	30,0
445	171	-191	181	18,2	-17,9	30,1
612	153	-169	161	19,1	-18,6	30,1
832	131	-138	134,5	19,9	-19,8	30,2

Tableau IV.13 : Récapitulatif des résultats après fatigue pour les films Pt/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si.

Epaisseur (nm)	E_c⁺ (kV/cm)	E_c⁻ (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r⁺ (μC/cm ²)	P_r⁻ (μC/cm ²)	P_{max}⁺ (μC/cm ²)
268	33	-60	46,5	14,6	-11,3	30,1
445	29	-55	42	16,7	-12,8	30,1
612	36	-53	44,5	17,9	-15,5	30,1
832	38	-55	46,5	19,4	-17,0	30,4

Tableau IV.14 : Récapitulatif des résultats après fatigue pour les films LNO/PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si.

Epaisseur (nm)	E_c⁺ (kV/cm)	E_c⁻ (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r⁺ (μC/cm ²)	P_r⁻ (μC/cm ²)	P_{max}⁺ (μC/cm ²)
268	315	-315	315	18,1	-19,1	30,1
445	208	-215	211,5	21,1	-21,3	30,5
612	168	-168	168	19,8	-20,9	30,0
832	113	-109	111	17,4	-18,4	29,6

Tableau IV.15 : Récapitulatif des résultats après fatigue pour les films Pt/PZT/LNO/SiO₂/Si.

Epaisseur (nm)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	E_a (kV/cm)	P_r^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r^- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max}^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
268	35	-45	40	10,5	-8,4	30,4
445	26	-28	27	13,6	-10,7	30,3
612	24	-40	32	17,5	-14,8	29,9
832	21	-33	26,2	17,4	-12,7	29,8

Tableau IV.16 : Récapitulatif des résultats après fatigue pour les films LNO/PZT/LNO/SiO₂/Si.

Comparativement aux résultats avant fatigue, les cycles de polarisation de chacune des configurations d'interface après fatigue présentent la même tendance tant au niveau des champs coercitifs que des polarisations en fonction de l'épaisseur de la couche. Les structures avec comme électrode supérieure le LNO présentent une dépendance négligeable du champ coercitif de l'épaisseur de la couche tandis que pour les structures avec l'électrode supérieure de Pt, E_c diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de PZT.

IV.4.2.2 Caractéristiques $E_c(1/d)$ après fatigue

La figure **IV.12** ci-dessous donne pour chaque configuration d'interface, la caractéristique $E_c(1/d)$.

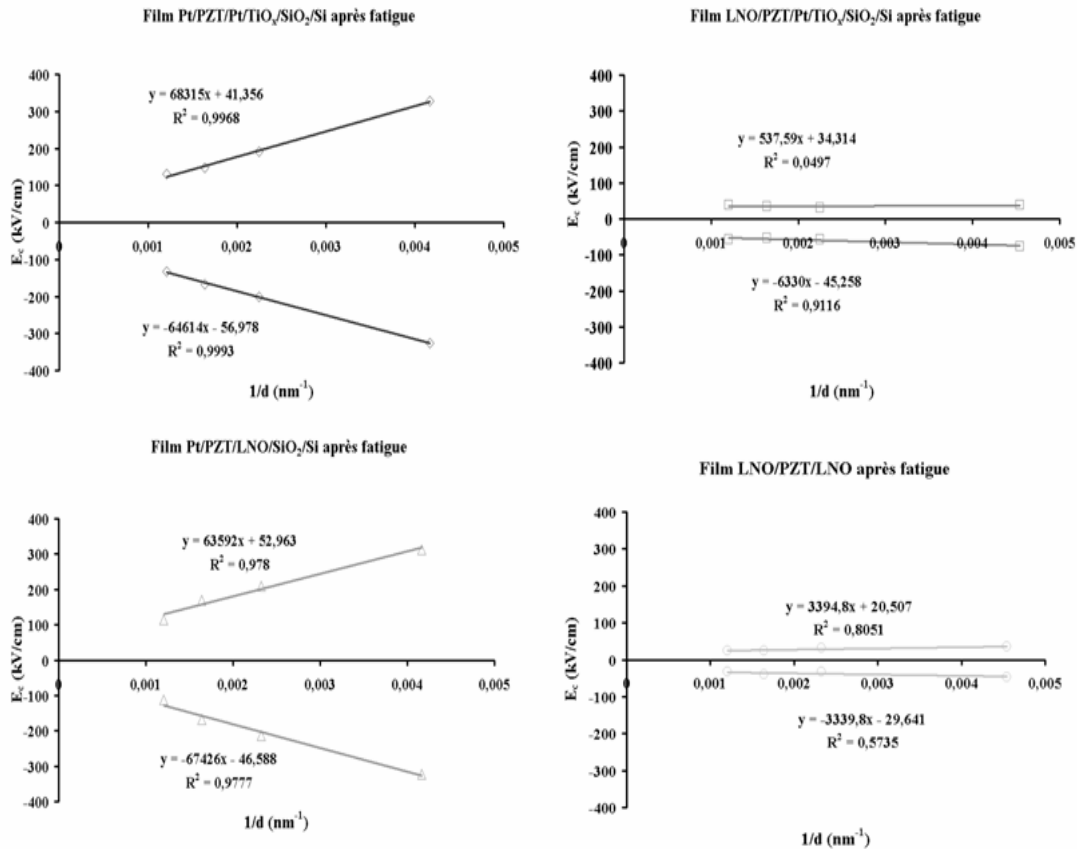


Figure IV.12 : Caractéristiques $E_c(1/d)$ des films de PZT pour chaque configuration d'électrode après fatigue.

Les caractéristiques décrivent une droite comme avant fatigue. Et comme avant fatigue, pour les structures avec l'électrode supérieure de Pt, la pente est plus élevée que pour les structures avec le LNO comme électrode supérieure. Selon le modèle (Cf. chapitre III), la pente permet de déterminer le potentiel de barrière tandis que l'ordonnée à l'origine renseigne sur le champ coercitif de la couche ferroélectrique. Le tableau IV.17 récapitule les potentiels de barrière avant et après fatigue pour chaque configuration d'interface.

	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO	LNO/PZT/LNO
E_{fc}^+ (kV/cm)				
avant fatigue	27,37	25,65	25,15	23,1
E_{fc}^- (kV/cm)				
avant fatigue	-17,3	-28,9	-19,6	-32,2
E_{fc}^+ (kV/cm)				
après fatigue	41,4	34,3	52,9	20,5
E_{fc}^- (kV/cm)				
après fatigue	-56,9	-45,25	-46,6	-29,6

Tableau IV.17 : Récapitulatif des champs coercitifs E_{fc} de la couche ferroélectrique pour chaque film avant/après fatigue.

Nous notons une augmentation du champ coercitif de la couche ferroélectrique pour les structures Pt//Pt, LNO//Pt/Si et Pt//LNO/Si. Cette augmentation est plus significative pour les structures Pt//Pt et Pt//LNO/Si, i.e. les films qui ont pour électrode supérieure le Pt. E_{fc} est légèrement plus faible pour la structure LNO//LNO par rapport aux résultats du chapitre III mais en réalité (et comme on peut le remarquer sur les cycles avant et après fatigue du chapitre IV), par rapport aux résultats avant et après fatigue de ce chapitre, E_{fc} reste quasiment inchangé. Techniquement, cela veut dire qu'ici il faut tenir compte des dispersions de mesures matérialisées par l'écart-type annoncé précédemment puisqu'en fait, le léger écart qui existe entre les valeurs avant et après fatigue des chapitres III et IV vient du fait que le chapitre IV présente les données d'une mesure ponctuelle avant et après fatigue (étant donné qu'il est difficile de faire l'expérience de fatigue sur autant de plots que dans le chapitre III, vu le temps de mesures que cela imposerait) alors que le chapitre III présente une moyenne des données collectées sur différents plots. Les discussions sur ces différentes observations seront faites dans la suite de ce chapitre. Le tableau IV.18 ci-dessous récapitule les valeurs de barrière de potentiel avant et après fatigue pour chaque configuration d'interface.

	Pt/PZT/Pt	LNO/PZT/Pt/Si	Pt/PZT/LNO	LNO/PZT/LNO
V_{bi}^+ (V) avant				
fatigue	3,87	0,031	3,43	0,21
V_{bi}^- (V) avant				
fatigue	-3,68	-0,34	-3,18	-0,14
V_{bi}^+ (V) après				
fatigue	6,83	0,054	6,35	0,34
V_{bi}^- (V) après				
fatigue	-6,46	-0,63	-6,74	-0,33

Tableau IV.18 : Récapitulatif des potentiels de barrière globaux V_{bi} de l'interface ferroélectrique/électrode pour chaque configuration d'interface avant/après fatigue.

Nous pouvons remarquer que V_{bi} augmente considérablement (doublement) après fatigue pour les structures avec une électrode supérieure de Pt et dont le potentiel de barrière était déjà élevé. Pour les structures avec le LNO comme électrode supérieure, on note également une légère augmentation de V_{bi} même si le potentiel de barrière après fatigue reste toujours relativement faible (inférieur à 0,65 V).

- **Discussion des données déterminées après fatigue :**

On peut dire en récapitulatif des cycles avant et après fatigue, que pour la structure Pt//Pt, la fatigue se traduit par une augmentation du champ coercitif et une forte diminution des polarisations rémanente et maximale. Pour la structure LNO//Pt/Si, les polarisations rémanente et maximale diminuent fortement tandis que le champ coercitif se conserve (pour un même champ électrique appliqué avant et après fatigue). Pour la structure Pt//LNO/Si, on note une conservation de la polarisation rémanente et une diminution de celle maximale tandis que le champ coercitif augmente. Pour la structure LNO//LNO, le champ coercitif et les polarisations se conservent. Le tableau IV.19 ci-dessous récapitule l'état d'évolution des grandeurs caractéristiques du cycle de polarisation après fatigue (à E_{max} constant avant et après fatigue) en fonction de la configuration d'interface.

	C_i	V_{bi}	P_r	P_{max}	E_c moyen
Pt//Pt	↘	↗	↘	↘	↗
LNO//Pt/Si	↘	=	↘	↘	=
Pt//LNO/Si	↘	↗	=	↘	↗
LNO//LNO	=	=	=	=	=

Tableau IV.19 : Récapitulatif de l'état d'évolution des différents paramètres de l'interface et du cycle ferroélectrique pour chaque configuration d'interface après fatigue (le signal égal signifie conservation tandis que les flèches vers le haut et vers le bas signifient respectivement augmentation et diminution).

Dans certaines données de la littérature, la définition de la fatigue se limite souvent à l'évolution de la polarisation rémanente au cours de la séquence de fatigue. Pourtant il est important de connaître également l'évolution des autres paramètres du cycle ferroélectrique : E_c et P_{max} . Nos travaux prennent en compte l'ensemble des caractéristiques du cycle de polarisation et il est intéressant de voir le découplage des deux aspects fondamentaux du problème de fatigue, i.e. P_r et E_c au travers des deux interfaces inférieure et supérieure. En effet, à travers le tableau précédent, il semble que l'interface inférieure affecte potentiellement les polarisations (rémanente et maximale) en termes de fatigue. En l'occurrence, l'interface inférieure entre le PZT et le Pt est plus sensible à la fatigue tandis que l'interface inférieure LNO/PZT permet de conserver la polarisation rémanente tout au long des cyclages répétitifs de fatigue. L'interface supérieure à travers l'évolution de V_{bi} , détermine l'évolution du champ coercitif E_c au cours de la fatigue : on note une forte augmentation du champ coercitif lorsqu'on est en présence d'une interface supérieure Pt/PZT tandis qu' E_c se conserve lorsqu'il s'agit d'une interface supérieure de LNO/PZT. Globalement, la mise en parallèle de la diminution de la polarisation avec l'évolution des capacités d'interface après fatigue indique une relation de cause à effet entre ces observations. En effet il semble que la diminution de la polarisation est due à un phénomène de dépolarisation causé par la diminution de la capacité d'interface.

Pour une meilleure clarté de l'interprétation des résultats, nous allons diviser notre analyse en deux volets : le premier traite des structures LNO//LNO et Pt//LNO/Si et le deuxième les structures LNO//Pt/Si et Pt//Pt. Dans un premier temps nous allons évoquer uniquement les variations de polarisation avec la fatigue. Les variations des champs coercitifs seront abordées ensuite.

Structures LNO//LNO et Pt//LNO/Si :

L'interface supérieure n'est pas sans effet sur l'évolution de la polarisation (certes l'effet semble relativement faible par rapport à l'interface inférieure mais il existe quand même). Pour preuve, pour les films LNO//LNO et Pt//LNO/Si, la polarisation maximale se conserve dans le premier cas mais pas dans le deuxième et ceci bien que dans les deux cas, la polarisation rémanente ne se dégrade pas. Le cas de la structure LNO//LNO est sans équivoque : puisqu'il n'y a pas de dégradation de la capacité d'interface, les polarisations se conservent. En outre, l'absence d'injection de charges aux interfaces LNO/PZT fait que le champ coercitif reste sensiblement identique avant et après fatigue. Pour la structure Pt//LNO/Si, la polarisation rémanente se conserve tandis que celle maximale diminue. Cette situation mène à deux hypothèses :

- Soit l'interface supérieure a moins d'effet sur la polarisation rémanente que sur la polarisation maximale au cours de la fatigue,
- Ou soit il y a écrantage du champ dépolarisant E_{dep} par la forte valeur de V_{bi} (qui augmente d'ailleurs au cours de la fatigue).

La discussion des résultats des structures Pt//Pt et LNO//Pt/Si qui vont suivre montreront que la première hypothèse n'est pas juste.

La deuxième hypothèse est la plus plausible. Nous pensons que la dépolarisation est potentiellement absente à l'interface LNO/PZT et que la diminution de la polarisation maximale vient de la dépolarisation à l'interface supérieure Pt/PZT. L'argument probable à cet effet est le fait que l'interface entre deux matériaux avec des propriétés ioniques similaires (en l'occurrence deux pérovskites : LaNiO₃ et PbZrTiO₃) est susceptible de générer beaucoup moins de défauts et de perturbation de réseau qu'une interface entre deux matériaux de nature différente [métal (Pt) et pérovskite (PbZrTiO₃)]. Le fait que la polarisation rémanente ne diminue pas est certainement lié à un phénomène d'écrantage d' E_{dep} par une forte valeur de V_{bi} (à l'interface supérieure

Pt/PZT) qui masque la diminution de P_r . En effet les caractéristiques $E_c(1/d)$ montrent une forte augmentation de V_{bi} par injection de charges aux interfaces pour les structures ayant comme électrode supérieure le Pt. Quand à la diminution de la polarisation maximale, on peut évoquer le simple fait qu'il y a une augmentation de la chute de tension à l'interface qui s'est dégradée après fatigue (i.e. Pt/PZT). Il est important de rappeler que la notion de champ de dépolarisation traduit l'existence d'un champ électrique dans la couche ferroélectrique lorsque la tension s'annule aux bornes du film à cause des interfaces perturbées, autrement dit ce terme a une influence sur la polarisation rémanente (à D_{max} constant un film avec une interface perturbée verra son P_r diminuer légèrement). Même si ce champ est compensé ou écranté par des charges d'interface, il n'en reste pas moins qu'il existe une chute de tension à l'interface qui a pour effet de diminuer l'amplitude du champ appliqué à la couche ferroélectrique, qu'il y ait écrantage ou pas. C'est ce qui explique la diminution de la polarisation maximale mais pas de celle rémanente (à champ égal avant et après fatigue). Le phénomène d'écrantage du champ dépolarisant par le potentiel de barrière et son influence sur la valeur de la polarisation rémanente ont été évoqués dans le chapitre III et sont fondés sur les relations (IV.1) et (IV.2) ci-dessous ¹⁵.

$$D_r = \left[-\frac{\epsilon_0 \epsilon_f}{d} V_{bi} + P_f \left(1 - \frac{d_i}{d} \right) \right] \frac{1}{\alpha} \quad (\text{IV.1})$$

et

$$E_{dep} = - \left[V_{bi} + \frac{P_f d_i}{\epsilon_0 \epsilon_i} \right] \frac{1}{d \alpha}, \quad (\text{IV.2})$$

avec

$$\alpha = 1 - \frac{d_i}{d} + \frac{\epsilon_f d_i}{d \epsilon_i}.$$

Structures Pt//Pt et LNO//Pt/Si :

Les configurations d'interface Pt//Pt et LNO//Pt/Si qui semblent les moins durables en termes de fatigue montrent évidemment une diminution de la capacité

d'interface C_i , synonyme d'une augmentation du champ dépolarisant. La dégradation des deux interfaces Pt//PZT (inférieure et supérieure) expliquent pourquoi pour le film Pt//Pt la fatigue est autant marquée. Comme discuté précédemment, le fait que P_r ne diminue pas pour la configuration Pt//LNO/Si semble être lié à un phénomène d'écrantage de l'effet d' E_{dep} par V_{bi} . Partant de cette analyse, il semble donc que la forte valeur de V_{bi} n'est pas assez élevée pour écranter l'effet du champ dépolarisant dans le cas de la structure Pt//Pt ou alors V_{bi} écranter E_{dep} et compense la diminution de P_r durant la fatigue (en d'autres termes, sans cette forte valeur de V_{bi} , P_r diminuerait plus vite). Pour la structure LNO//Pt/Si, il semble que la dégradation de l'interface inférieure Pt//PZT soit suffisante pour expliquer une telle dégradation de la polarisation. Le fait que les proportions dans lesquelles survient la perte de polarisation soient (en apparence) assez similaires pour les deux structures LNO//Pt/Si et Pt//Pt pourrait laisser penser que la qualité de l'interface inférieure est celle qui conditionne le plus la résistance à la fatigue (précisément en termes de diminution de la polarisation). En fait ce n'est pas le cas, les deux interfaces (inférieure et supérieure) influent conjointement en termes de fatigue. Il suffit de mettre en parallèle les propriétés diélectriques et ferroélectriques avant et après fatigue pour s'en convaincre. Seule la structure LNO//LNO reste intacte en termes de permittivité et de polarisation avant et après fatigue. Dans le cas Pt//Pt l'accumulation de charge à l'interface supérieure masque la dégradation de la polarisation.

Synthèse :

Les résultats de [Ming-Sen Chen *et al.*](#)² corroborent qualitativement nos résultats concernant les structures LNO//LNO et Pt//Pt. Ces résultats montrent également une perte de polarisation des structures LNO//Pt/Si et Pt//LNO/Si, ce qui est synonyme de présence de dépolarisation pour ces films. En particulier le fait que la structure Pt//LNO/Si montre une diminution des polarisations rémanente (contrairement à nos résultats) et maximale semble indiquer que le potentiel de barrière n'est pas aussi élevé que dans le cas de nos films. Même si l'auteur ne présente pas de valeurs de V_{bi} , on peut déduire à partir des faibles valeurs du champ coercitif (par rapport à celles de nos films Pt//Pt et Pt//LNO/Si) des cycles ayant pourtant une polarisation maximale de $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que le potentiel de barrière n'est pas élevé. Pour

nous c'est au moins en partie une confirmation que c'est le potentiel de barrière qui fait que nos structures Pt//LNO/Si présentent une conservation de la polarisation rémanente. La structure LNO//LNO s'avère intacte en termes de dépolarisation parce que les interfaces LNO/PZT restent inchangées durant la séquence de fatigue, du coup les polarisations se conservent. En somme, la perte de polarisation pendant la fatigue est le résultat d'une augmentation du champ dépolarisant due à la dégradation des propriétés diélectriques au niveau des interfaces électrode/ferroélectrique qui sont non ferroélectriques. Nous entendons par dégradation des propriétés diélectriques, la diminution de la capacité d'interface. Cette dernière se traduit par une augmentation au cours du temps de la chute de tension aux interfaces (capacité plus faible), donc du champ électrique appliqué à la couche ferroélectrique i.e. de la polarisation qui s'y développe. La couche ferroélectrique semble se conserver (Cf. permittivité avant et après fatigue) tandis que les couches d'interface se dégradent davantage à mesure que le film « vieillit ». La dégradation de la couche d'interface dépendrait de la qualité ionique de l'interface électrode/ferroélectrique. Il faut ajouter qu'il a été suggéré dans la littérature ¹⁶ que l'interface entre deux matériaux de même nature cristallographique (i.e. oxyde conducteur pérovskite/pérovskite ferroélectrique) se comporte comme un contact ohmique, donc pas de barrière de potentiel (du fait de la meilleure compatibilité structurale/chimique et d'une interface plus propre i.e. par exemple moins de déficits d'oxygène). C'est d'ailleurs pour cela que souvent les structures oxyde conducteur pérovskite/PZT/oxyde conducteur pérovskite sont plutôt conductrices (contacts ohmiques). Par contre un contact Pt/pérovskite ferroélectrique se comporte comme un contact Schottky donc avec une barrière de potentiel. La présence de défauts augmente la hauteur de barrière.

Discutons à présent l'évolution du champ coercitif pour chacune de nos structures pendant la fatigue. E_c augmente pour les structures avec une électrode supérieure de Pt alors qu'il se conserve quasiment pour les électrodes supérieures de LNO. La forte augmentation de V_{bi} dans les cas des électrodes supérieures de Pt explique cette augmentation du champ coercitif. A l'opposé, les faibles valeurs de V_{bi} (même si elles augmentent légèrement après fatigue) pour les électrodes supérieures de LNO traduisent la quasi conservation d' E_c . Il y a donc une injection de charges aux interfaces Pt/PZT durant la fatigue et ces charges contribuent à la mise en place d'un potentiel de

barrière qui détermine la variation du champ coercitif durant la fatigue. Le fait que cette injection soit absente aux interfaces LNO/PZT (alors que présente aux interfaces Pt/PZT) prouve qu'elle est liée aux propriétés ioniques de l'interface. La détermination des champs coercitifs de la couche ferroélectrique après fatigue montre qu'il y a une augmentation relativement élevée d' E_{fc} pour les structures Pt//Pt et Pt//LNO/Si. La structure LNO//LNO conserve la même valeur d' E_{fc} tandis que la structure LNO//Pt/Si présente une légère augmentation après fatigue. Le fait qu' E_{fc} se conserve après les cyclages de fatigue paraît cohérent quand on sait qu'il n'y a ni diminution de la capacité d'interface, ni d'injection de charges dans la zone d'interface ferroélectrique/électrode. Dans les autres cas de configuration d'interface, il y a au moins une interface qui se dégrade (diminution de C_i et injection de charges) et il est possible que les domaines ferroélectriques avoisinant cette zone d'interface subissent localement l'accumulation de charges injectées à partir de ou des (l') électrode(s) et piégées au niveau des défauts dans la bande interdite dans les régions proches des électrodes, ce qui entraînerait localement un phénomène de ralentissement du mouvement des domaines ferroélectriques¹⁷ (ou ancrage des domaines) dans ces zones, d'où une augmentation du champ coercitif E_{fc} dans ces zones. Nous pensons donc que les champs coercitifs après fatigue supposés être propres à l'ensemble de la couche ferroélectrique ne reflètent en réalité que le basculement ferroélectrique dans les zones d'interface ferroélectrique/électrode. En d'autres termes, dans le cœur de la couche ferroélectrique, l'état de basculement reste inchangé (E_{fc} identique avant et après fatigue). Ainsi le fait qu' E_{fc} après fatigue augmente plus pour les structures Pt//Pt et Pt//LNO/Si signifierait qu'il y a plus d'injection de charges aux interfaces supérieures Pt/PZT (qui semblent refléter le plus la perturbation du réseau et comporter plus de défauts) qu'aux interfaces inférieures Pt/PZT et LNO/PZT (qu'elle soit inférieure ou supérieure), d'où une plus faible augmentation d' E_{fc} pour la structure LNO//Pt/Si. Cette analyse sur les E_{fc} se rapproche du modèle de Colla *et al.*^{18, 19} qui évoquent le terme « inhibition de germe » aux interfaces ferroélectrique/électrode.

Enfin il faut préciser que les discussions de nos résultats sont valables dans le cadre des conditions de nos expériences de fatigue (nombre de cycles et fréquence). Autrement dit, pour les structures LNO//LNO il est possible que la fatigue (diminution de la polarisation avec ou sans variation du champ coercitif) commence à apparaître dans certaines conditions (au-delà d'un certain nombre de cycles ou à une certaine

fréquence). Tout est question de constante de temps des défauts aux interfaces. Certes cette constante de temps ($\tau = r.C$) est probablement très grande dans le cas des interfaces LNO//LNO (cette structure présente les C_i les plus élevés) et plus généralement dans le cas des structures oxyde conducteur pérovskite/PZT/oxyde conducteur pérovskite, mais elle existe tout de même. La perfection n'existant pas, des défauts doivent sans doute exister dans la structure LNO//LNO en densité moindre et beaucoup plus longs à charger que dans les cas avec le Pt comme électrode; cela est d'ailleurs attesté par le fait que ce type de structure (LNO//LNO) présente des effets de taille qui ne sont pas totalement nuls (augmentation de la polarisation rémanente avec l'épaisseur).

Approche de nos résultats par rapport à la littérature et discussion par rapport à différents modèles :

La fatigue ferroélectrique a pendant longtemps fait l'objet de nombreuses études et différentes approches existent pour tenter d'expliquer le phénomène. D'une façon générale, il y a les chercheurs qui trouvent un lien entre la fatigue et les propriétés microstructurales et structurales des couche minces ferroélectriques et ceux qui attribuent plutôt la fatigue aux phénomènes d'interface électrode/ferroélectrique. Nos résultats montrent plutôt que la fatigue est potentiellement liée aux phénomènes d'interface. En l'occurrence, les films ayant comme électrodes l'oxyde conducteur LNO présentent une résistance à la fatigue dans la gamme du nombre de cyclages répétitifs de notre étude (10^9 cycles à 10 kHz) alors que ceux avec des électrodes de Pt sont peu résistants à la fatigue. Il faut dire que ces résultats ont été déjà obtenus par une multitude de chercheurs et l'explication souvent rencontrée à cet effet est que l'accumulation des lacunes d'oxygène à l'interface ferroélectrique/électrode contribue à la perte de polarisation ^{2, 20-25} via l'ancrage des domaines. L'état de l'art fait par [H. Z. Jin and Jing Zhu](#) ²⁶ au sujet de la corrélation entre le mécanisme de fatigue et l'effet d'épaisseur est intéressant : Les matériaux généralement enclins à la fatigue (avec des électrodes en métal) tels que le BaTiO₃, le BST et le PZT présentent autant de résistance à la fatigue avec des électrodes en électrolyte comme le LiCl ^{27, 28} et le LiF ²⁹ qu'avec des électrodes d'oxyde. Or ces électrodes d'électrolyte incorporent probablement peu d'ions d'oxygène pour compenser les prétendues vacances

d'oxygène responsables de la fatigue ferroélectrique. Ce qui mène à l'hypothèse que la fatigue est plutôt liée à l'évolution diélectrique de l'interface ferroélectrique/électrode durant la fatigue. C'est l'hypothèse supportée par [Bratkovsky et Levanyuk](#)¹³ et d'autres auteurs^{3, 30}. Et d'après eux, la croissance d'une couche de faible constante diélectrique peut expliquer l'inclinaison du cycle ferroélectrique durant la fatigue et peut effectivement être la cause majeure de la fatigue. D'après nos résultats, la diminution de C_i pour les films qui fatiguent traduit certainement cette couche d'interface à faible permittivité. Il faut également ajouter que [H. Z. Jin and Jing Zhu](#)²⁶ montrent une corrélation réversible entre l'effet d'épaisseur et la résistance à la fatigue. A savoir les films qui sont sujet aux effets d'épaisseur sont enclins à la fatigue et vice-versa. D'après ces auteurs, la présence d'une couche d'interface pourvue de défauts explique la dépendance des propriétés électriques de l'épaisseur ; ces mêmes couches d'interface sont la source de la fatigue puisqu'elles évoluent et atténuent progressivement le champ électrique appliqué à la couche ferroélectrique. Notre étude de l'effet d'épaisseur sur les propriétés électriques des films de PZT (Cf. chapitre III) montre que la structure d'interface LNO//LNO est de loin celle qui est moins affectée par les effets d'épaisseur [(parce que c'est celle qui présente les capacités d'interface les plus élevées (mais pas infinies)]. La structure dont les propriétés électriques dépendent fortement de l'épaisseur (Pt//Pt) est celle qui résiste le moins à la fatigue tandis que celle LNO//LNO résiste beaucoup plus (dans la gamme du nombre de cycles explorée dans ce travail). Aussi bien dans le cas de l'étude de l'effet d'épaisseur que dans celle de l'étude de la fatigue, il est question de couches d'interface de faible permittivité donnant lieu à une dépolarisation pouvant être compensée par le potentiel de barrière (créé par l'injection des charges dans la zone d'interface) pour expliquer la dégradation des propriétés électriques (diminution d' ϵ_r , diminution de la polarisation, augmentation d' E_c), ce qui nous mène à dire que la dépolarisation est le facteur commun entre l'effet d'épaisseur et la fatigue. Dès lors se pose la question de savoir pourquoi les matériaux tels que le SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)^{3, 31, 32} et le Bi_{3,25}La_{0,75}Ti₃O₁₂ (BLT)³ présentent une bonne résistance à la fatigue même avec des électrodes métalliques telles que le Pt. L'article de [H. Z. Jin and Jing Zhu](#)²⁶ montre que ces matériaux résistent aussi bien à la fatigue qu'ils sont dépourvus d'effet d'épaisseur avec les électrodes de Pt. Nous pensons que la faiblesse de l'effet de dépolarisation est également responsable du comportement de ces matériaux. En effet comme l'indiquent [H. Z. Jin and Jing Zhu](#)²⁶, l'interface Pt/SBT n'a

pas une faible constante diélectrique. Ces auteurs expliquent que le SBT ayant une structure de couches pérovskites superposées, où les mailles pérovskites Sr-Ta-O sont séparées par des couches de Bi_2O_2 , ces dernières seraient au moins partiellement responsables de l'absence de fatigue (soit de la qualité des interfaces SBT/Pt).

Cette hypothèse est confirmée par les résultats de [Hyeong-Ho Park et al.](#)³³ qui montrent que les couches de Pt/SBT/PZT/SBT/Pt et Pt/SBT/Pt sont plus résistantes à la fatigue que les couches de Pt/PZT/Pt et Pt/PZT/SBT/PZT/Pt. Pour cet auteur également, la qualité de l'interface SBT/Pt est liée à la résistance à la fatigue et ce grâce à la présence de couches d'autorégulation du type $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ dans la couche de SBT et aux interfaces. Tous ces résultats sont intéressants dans ce sens qu'ils mettent en évidence l'influence de la nature de l'interface ferroélectrique/électrode sur la résistance à la fatigue par contre il subsiste encore des points d'interrogation, quand aux propriétés précises des interfaces SBT/Pt (sont-elles ohmiques, Schottky, ou autre ?). Pour l'heure, ne nous disposons pas de tous les éléments pour tout expliquer.

Une remarque importante est qu'il n'y a pas qu'une seule interface qui conditionne la résistance à la fatigue. Les deux interfaces inférieure et supérieure y contribuent, ce qui fait que l'amélioration de la résistance à la fatigue par l'utilisation de structures asymétriques de type une électrode métallique et une électrode d'oxyde reportée par certains auteurs³⁴ n'est pas systématique. D'après nos résultats, cette amélioration semble plus probable à condition que l'électrode inférieure soit celle d'oxyde mais tout dépend aussi des propriétés ioniques de l'interface supérieure métal/ferroélectrique. Pour preuve, rappelons nous que pour nos structures Pt//LNO/Si la polarisation rémanente ne se dégrade pas (comme pour notre structure LNO//LNO) tandis qu'elle se dégrade dans les travaux de [Ming-Sen Chen et al.](#)² (comparativement à la structure LNO//LNO de son article). Notons que les résultats de cet auteur et les nôtres montrent une meilleure résistance à la fatigue de la structure Pt//LNO/Si que celle LNO//Pt/Si. Pour la configuration Pt//LNO/Si, nos résultats diffèrent de ceux de l'auteur du fait que dans notre cas, il y a une non dégradation de la polarisation rémanente qu'on peut caractériser d'artificielle ou apparente puisque due à la forte accumulation de charges à l'interface supérieure Pt/PZT.

Selon un récent article de [X. J. Lou](#)¹¹ il apparaît que pour accroître la résistance à la fatigue, le rapport P_r/ϵ_i doit être minimisé. Pour l'auteur, le moyen conventionnel d'y arriver est d'utiliser des électrodes d'oxyde pour le PZT parce que l'utilisation des électrodes d'oxyde maintiendrait une forte constante diélectrique interfaciale, ce qui libérerait le film ferroélectrique de l'effet d'épaisseur. Il explique que les structures Pt/SBT/Pt et Pt/BLT/Pt éviteraient ce problème du fait de la faiblesse de P_r contre une forte constante diélectrique (~400). En outre, d'après [X. J. Lou](#)¹¹, l'intérêt suscité par les films épitaxiés depuis quelques années se justifierait uniquement d'un point de vue structural et électrique parce qu'en termes de résistance à la fatigue, les films épitaxiés seraient plutôt médiocres du fait de leurs fortes valeurs de P_r . Nous aurons l'occasion de revenir sur ce dernier aspect dans le chapitre V.

Enfin il faut ajouter que nous n'avons pas observé de fissures microscopiques ou macroscopiques après fatigue, comme l'ont déjà observé certains auteurs tels que [Wang et al.](#)³⁵ et [Nuffer et al.](#)³⁶ en particulier sur des céramiques ferroélectriques.

IV.4.3 Propriétés piézoélectriques après fatigue

Nous avons également observé l'influence de la fatigue ferroélectrique sur les performances piézoélectriques de films Pt//Pt (la structure qui résiste le moins à la fatigue) et de LNO//LNO (la structure qui résiste le plus à la fatigue) d'épaisseur choisie arbitrairement (mais identique pour les deux structures testées). Il s'agit de films de 612 nm d'épaisseur. Les mesures du coefficient d_{33} ont été faites avant fatigue et après les 10^9 cycles de fatigue à 10 kHz. Le champ électrique appliqué est le même à chaque fois (335 kV/cm). Les cycles $d_{33\text{eff}}(E)$ obtenus sont présentés à la figure [IV.13](#).

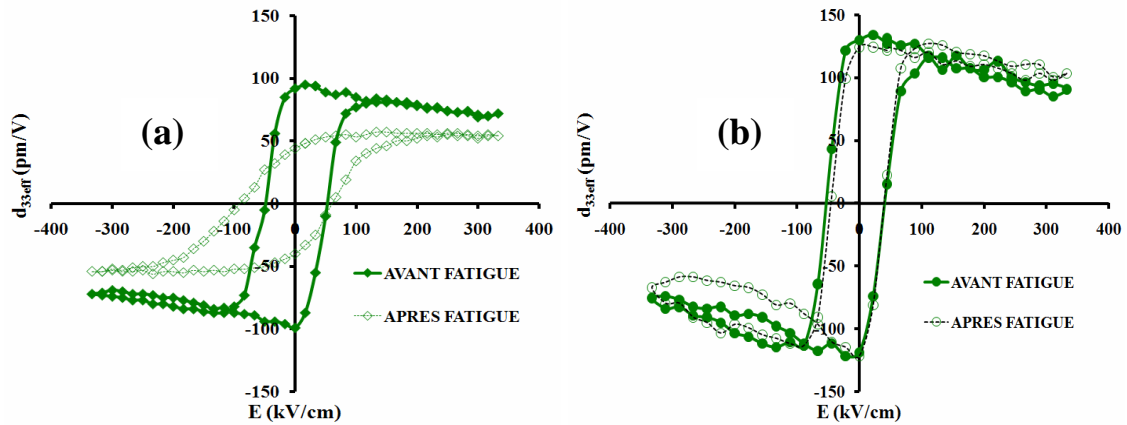


Figure IV.13 : Cycles d'hystérésis du coefficient $d_{33\text{eff}}$ des films Pt//Pt (a) et LNO//LNO (b) de 612 nm d'épaisseur avant et après fatigue.

Le tableau IV.20 récapitule les valeurs numériques des cycles d'hystérésis avant et après fatigue.

		$d_{33\text{effrem}}^+$	$d_{33\text{effrem}}^-$	$d_{33\text{effmax}}^+$	$d_{33\text{effmax}}^-$	E_c^+	E_c^-
		(pm/V)	(pm/V)	(pm/V)	(pm/V)	(kV/cm)	(kV/cm)
Pt//Pt	Avant fatigue	92	-99	72	-72	50	-50
	Après fatigue	44	-40	54	-54	66	-83
LNO//LNO	Avant fatigue	130	-118	91	-75	44	-66
	Après fatigue	124	-121	103	-67	44	-56

Tableau IV.20 : Récapitulatif des valeurs numériques des paramètres des cycles $d_{33\text{eff}}(E)$ du film Pt//Pt de 612 nm d'épaisseur avant et après fatigue.

On peut remarquer une dégradation significative du coefficient d_{33} et une augmentation des champs coercitifs après fatigue. E. L. Colla *et al.*³⁷ et P. Gerber *et al.*³⁸ ont également observé sur des couches minces de PZT que la fatigue dégradait le

coefficient $d_{33\text{eff}}$. Si le premier auteur explique ses résultats par un gel des domaines ferroélectriques après fatigue, le deuxième n'en est pas loin puisqu'il évoque l'ancrage de domaines qui diminuent le nombre de cellules élémentaires capables de basculer. La thèse que nous avançons au sujet de la fatigue et des propriétés piézoélectriques réside dans l'équation (IV.3).

$$d_{33} = 2.Q_{\text{eff}} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot P \quad (\text{IV.3})$$

A partir de cette relation, nous pouvons dire que la dégradation de la permittivité apparente et de la polarisation est au moins en partie la cause de la diminution du d_{33} après fatigue. Par contre nous ne disposons pas d'éléments qui nous permettraient de savoir l'effet de la fatigue sur le coefficient correspondant à l'électrostriction effective (Q_{eff}) du film mais nous pensons qu'au mieux elle se conserve ou au pire elle diminue aussi. La diminution de la capacité d'interface (et l'augmentation du champ dépolarisant) est donc responsable (au moins partiellement) de la diminution du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$. L'augmentation d' E_c est sans doute due à l'augmentation de V_{bi} du fait de l'injection de charges aux interfaces. Partant de cette hypothèse, et comme nous pouvons le voir sur la figure IV.20.b, il est évident que pour la structure LNO//LNO, le coefficient $d_{33\text{eff}}$ ne diminue pas encore (les dispersions de mesures qui induisent un écart-type de ± 3 pm/V) dans le cadre des conditions de fatigue de nos expériences (i.e. après les 10^9 cycles de fatigue à 10 kHz) puisque la permittivité et la polarisation restent identiques avant et après fatigue. Pour revenir à la structure Pt//Pt, on peut remarquer que le champ coercitif augmente dans de plus faibles proportions pour les cycles $d_{33\text{eff}}(E)$ que pour ceux $P(E)$. Ce phénomène n'est pas encore tout à fait élucidé mais nous pensons que cela peut être lié au caractère continu du premier champ électrique (la tension appliquée pour le cycle piézoélectrique est continue) tandis qu'alternatif pour le deuxième ; ce qui semble changer les proportions de l'effet du potentiel de barrière dans les deux cas.

IV.5 Modélisation du mécanisme de fatigue

Les résultats des mesures de fatigue nous ont permis de construire une analyse claire du mécanisme de fatigue ferroélectrique. Il en ressort que le phénomène de fatigue dont la manifestation est potentiellement liée aux interfaces

électrode/ferroélectrique est découpé en deux scénarios principaux : diminution de la polarisation et variation (en l'occurrence augmentation) du champ coercitif. Le premier scénario est causé par la diminution de la capacité d'interface qui entraîne une diminution du champ électrique appliqué aux domaines ferroélectriques dans la couche ferroélectrique, synonyme de réduction de la polarisation. Le deuxième scénario est lié à une forte injection de charges aux interfaces accompagnant la dégradation de la capacité d'interface, donnant lieu à une augmentation du potentiel de barrière, donc du champ coercitif, ainsi qu'à un maintien voire une augmentation de la polarisation rémanente apparente. Pour vérifier notre interprétation, nous avons simulé par un montage électrique avec des capacités chargées (en série avec le film ferroélectrique), la fatigue ferroélectrique. L'idée proposée par R. Bouregba est de reproduire artificiellement la fatigue sur un plot vierge d'une structure Pt/Pt par exemple, dont la capacité d'interface diminue après fatigue et se charge à un potentiel de barrière par injection de charges. La figure IV.14 présente le schéma électrique du montage effectué à cet effet.

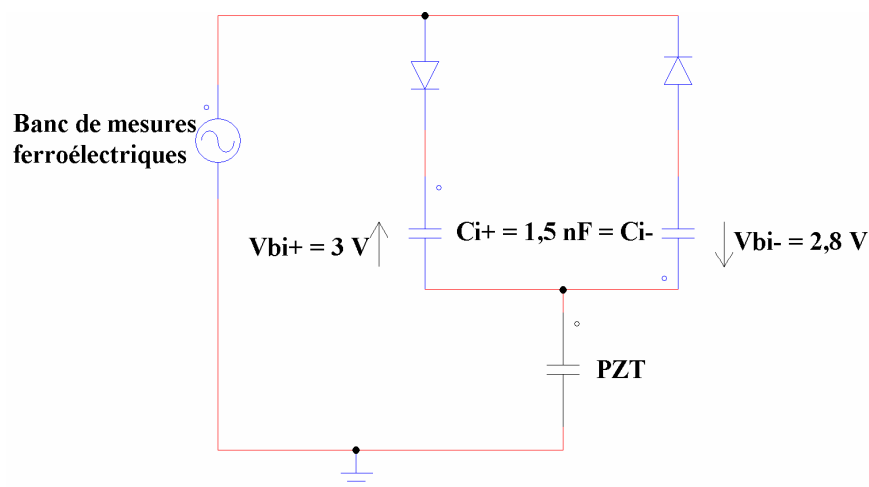


Figure IV.14 : Schéma électrique du montage de fatigue ferroélectrique artificielle.

L'idée est que les condensateurs C_i à mettre en série doivent traduire la dégradation des capacités d'interface subie par les films avant et après fatigue. Ils sont donc calculés en considérant que la capacité d'interface après fatigue est la capacité équivalente de la capacité d'interface avant fatigue en série avec C_i^+ et C_i^- . Les capacités d'interface avant et après fatigue peuvent être estimées à partir des méthodes exposées dans les

chapitres précédents. Il s'avère que cela conduit alors à une sous estimation systématique des valeurs des condensateurs C_i nécessaires, en d'autres termes la tension à appliquer pour retrouver le même niveau de polarisation maximum qu'avant fatigue et en présence de C_i^+ et C_i^- est beaucoup plus grande que celle mesurée effectivement après fatigue. Des travaux en cours menés par R. Bouregba montrent la nécessité pour une évaluation correcte des C_i^+ et C_i^- , donc pour la reproduction fidèle de l'étirement des cycles d'hystérésis, de prendre en compte le caractère non linéaire de ceux-ci ainsi que la charge statique présente aux interfaces. La méthode fait actuellement l'objet de la rédaction d'un article et n'est pas exposée dans ce mémoire. Elle permet d'estimer les C_i^+ et C_i^- nécessaires à environ 1,5 nF pour la structure Pt//Pt. En outre d'après nos résultats précédents, l'augmentation de $|V_{bi}|$ résultant de la fatigue pour la structure Pt//Pt est $V_{bi}^+ = 3$ V et $V_{bi}^- = -2,8$ V (i.e. respectivement 3,87 V à 6,83 V et -3,68 V à -6,46 V). Dans un premier temps, nous mesurons le cycle ferroélectrique hors montage de fatigue artificiel. Ensuite le film de PZT est inséré dans le montage électrique avec les capacités chargées via une alimentation stabilisée continue et le cycle ferroélectrique est de nouveau mesuré en appliquant un champ électrique identique à celui de la mesure hors montage. Les résultats obtenus sont présentés figure IV.15. L'expérience a été faite sur un échantillon de configuration d'interface Pt//Pt de 445 nm d'épaisseur.

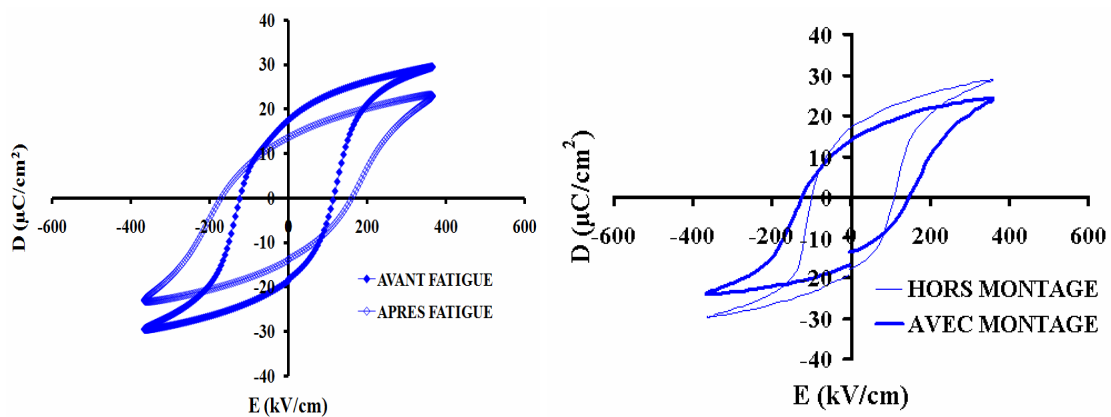


Figure IV.15 : Cycles ferroélectriques du film Pt/PZT/Pt de 445 nm d'épaisseur avant et après fatigue : a) fatigue par cyclages répétitifs ; b) fatigue artificielle.

	P_r^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r^- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)	P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
Avant fatigue	17,2	-17,6	113	-124	29,6
Après fatigue	14,2	-14,5	160,9	-171,2	22,9
Hors montage « fatigue artificielle »	16,7	-16,8	108	-116	29
Avec montage « fatigue artificielle »	13,6	-13,5	147	-131	23,3

Tableau IV.21 : Récapitulatif des valeurs numériques des paramètres des cycles P(E) du film Pt//Pt de 445 nm d'épaisseur avant/après fatigue et hors/avec montage « fatigue artificielle ».

Pour des raisons de commodité, l'expérience de « fatigue artificielle » a été conduite avec un système Sawyer-Tower du laboratoire CRISTMAT-ENSICAEN (plutôt que le système aixACCT). Les légers écarts enregistrés pour les différents cycles sont certainement dus aux incertitudes de mesures d'un plot à l'autre. En particulier, les écarts entre les variations de polarisation et du champ coercitif avant/après fatigue et hors/avec montage peuvent être imputés à l'incertitude sur les valeurs de V_{bi} et C_i déterminées précédemment. Néanmoins d'un point de vue qualitatif, la fatigue artificielle reproduit bien la fatigue par les cyclages répétitifs. Ce qui corrobore notre interprétation du mécanisme de fatigue. La diminution de la capacité d'interface entraîne la diminution de la polarisation tandis que le potentiel aux bornes des capacités d'interface entraîne l'augmentation du champ coercitif. Il faut préciser que lorsque la capacité d'interface ajoutée en série n'est pas chargée, les champs coercitifs n'augmentent pas, on note uniquement une diminution de la polarisation. A travers cette expérience, la chute de tension aux bornes de C_i^+ et C_i^- nous permet enfin

d'ajouter que la diminution de la polarisation est également liée à la diminution du champ électrique perçu par la couche ferroélectrique comme l'a déjà suggéré [H. Z. Jin and Jing Zhu](#) ²⁶.

IV.6 Conclusion :

L'étude menée au sujet de la fatigue ferroélectrique révèle que la perte en termes de polarisation et les variations du champ coercitif avec les cyclages répétitifs sont liées à l'effet des interfaces ferroélectrique/électrode. En effet nos observations montrent que la fatigue serait plutôt liée à l'effet de la dégradation de ces couches d'interface sur la couche ferroélectrique qui reste intacte. Les résultats révèlent que la dégradation de la polarisation se manifeste par la dégradation de la constante diélectrique de l'interface (diminution de la capacité d'interface) tandis qu'un phénomène d'injection de charges dans ces zones donne lieu à la création ou à l'augmentation du potentiel de barrière qui influence directement le champ coercitif. En particulier, comme c'est le cas dans la littérature, la structure LNO//LNO est la seule qui s'avère intacte dans sa globalité dans le cadre des conditions de fatigue de nos expériences. Conformément à la littérature également, la structure Pt//Pt (globale) est celle dont les propriétés se dégradent le plus avec la fatigue (diminution de la polarisation et augmentation du champ coercitif). Pour les deux autres structures qui sont des structures asymétriques, l'interprétation de l'effet de la fatigue est subtile. Dans le cas de la structure LNO//Pt/Si, la polarisation se dégrade tandis que le champ coercitif se conserve et dans le cas de la structure Pt//LNO/Si, la polarisation rémanente se conserve (la polarisation maximale se dégrade) tandis que le champ coercitif augmente. A travers ces différentes observations, il apparait clairement que les propriétés ioniques de l'interface supérieure dont dépend le potentiel de barrière conditionnent le champ coercitif. La fatigue étant d'après nos résultats expérimentaux liée à un phénomène de dépolarisation assistée par une injection de charges aux interfaces, il semble que pour la structure Pt//LNO/Si, il y a un écrantage du champ dépolarisant par le fort potentiel de barrière qui contrebalance la dégradation de l'interface Pt/PZT. En clair, l'utilisation d'électrodes asymétriques n'est pas systématiquement une solution au problème de fatigue. L'utilisation d'électrodes

d'oxyde aux deux interfaces est nécessaire et à cet effet, la structure LNO/PZT/LNO s'avère intéressante. De telles configurations d'interface (oxyde/ferroélectrique/oxyde) étant généralement libres d'effet d'épaisseur, il semble que la fatigue et l'effet d'épaisseur ont une cause commune qui est la dépolariation. Enfin, le modèle de fatigue (« fatigue artificielle ») que nous proposons est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux et confirme l'analyse que nous proposons du phénomène de fatigue. Nous pensons que les effets de taille ainsi que la fatigue mettent en œuvre des états d'interface à forte constante de temps dans la bande interdite. Ceux-ci résultent de l'existence de défauts aux interfaces entre les électrodes et le film de PZT. Un mécanisme de piégeage et de libération de charges injectées dans ces niveaux pourrait expliquer la détérioration progressive des propriétés diélectrique et électrostatique des interfaces conduisant à la fatigue des condensateurs ferroélectriques³⁹. Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons cette fois à l'effet du substrat sur les propriétés électriques et la résistance à la fatigue des couches minces de PZT.

Références :

- 1 B. Wang, H. L. W. Chan, K. W. Kwok, Beatrix Ploss, C. L. Choy, K. Y. Tong, Effect of fatigue on the pyroelectric and dielectric properties of PZT films, *Journal of European Ceramic Society* 21 (2001) 1589-1592.
- 2 Ming-Sen Chen, Tai-Bor Wu, and Jenn-Ming Wu, Effect of textured LaNiO₃ electrode on the fatigue improvement of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 68 (10), 1996, 1430-1432.
- 3 J. J. Lee, C. L. Thio and S. B. Desu, Electrode contacts on ferroelectric Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ and SrBi₂Ta₂O₉ thin films and their influence on fatigue properties, *J. Appl. Phys.* 78 (8), 1995, 5073-5078.
- 4 H. Miyazaki, Y. Miwa, H. Suzuki, Improvement in fatigue property for a PZT ferroelectric film device with SRO electrode film prepared by chemical solution deposition, *Materials Science and Engineering B* 136 (2007) 203–206.
- 5 B.G. Chae, Y.S. Yang, S.H. Lee, M.S. Jang, S.J. Lee, S.H. Kim, W.S. Baek, S.C. Kwon, Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films deposited on metallic LaNiO₃ and Pt electrodes, *Thin Solid Films* 410 (2002) 107–113.
- 6 Ashok V. Rao, Said A. Mansour, Arden L. Bement, Jr, Fabrication of ferroelectric PZT thin film capacitors with indium tin oxide (ITO) electrodes, *Materials Letters* 29 (1996) 255-258.
- 7 G. Le Rhun, G. Poullain, R. Bouregba, G. Leclerc, Fatigue properties of oriented PZT ferroelectric thin films, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2281–2284.
- 8 G. Poullain, G. Le Rhun, R. Bouregba, Restoration of polarization in ferroelectric thin films studied with the model of trapping of carriers at interfacial states, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1835-1846.
- 9 G. Le Rhun, G. Poullain, R. Bouregba, G. Leclerc, Fatigue properties of oriented PZT ferroelectric thin films, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2281–2284.
- 10 P. Muralt et al., Texture control of PbTiO₃ and Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with TiO₂ seeding, *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 7 (1998), pp. 3835-3841.

- 11 X. J. Lou, Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials, *J. Appl. Phys.* 105, 024101 (2009).
- 12 M. Grossmann, O. Lohse, D. Bolten, U. Boettger, T. Schneller, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1427 (2002).
- 13 A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3177 (2000).
- 14 R. Bouregba, G. Le Rhun, G. Poullain, and G. Leclerc, Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ thin-film capacitors, *J. Appl. Phys.* 99, 034102 (2006).
- 15 R. Bouregba, N. Sama, C. Soyer, and D. Remiens, Analysis of size effects in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ thin film capacitors with platinum and LaNiO_3 conducting oxide electrodes, *J. Appl. Phys.* 106, 044101 (2009).
- 16 W.L. Zhu, J. L. Zhu, Y. S. Luo, J. G. Zhu, D. Q. Xiao, R. T. Li, G. Pezzotti, Effect of a LaSrCoO_3 buffer layer on $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ films studied by polarized Raman spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* (2010), doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.068.
- 17 I. K. Yoo and S. B. Desu, Fatigue parameters of PZT thin films, Mechanism of fatigue in ferroelectric thin films, *Phys. Status Solidi A* 133, 565 (1992).
- 18 A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, E. L. Colla, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* 90, 1387 (2001).
- 19 E. L. Colla, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2478 (1998).
- 20 X.J. Meng, J.L. Sun, J. Yu, G.S.Wang, S.L. Guo, J.H. Chu, *Appl. Phys. A* 73, 323–325 (2001)
- 21 H. N. Alshareef, O. Auciello, and A. I. Kingon, *J. Appl. Phys.* 77, 2146 (1995).
- 22 Zhenggao Dong, Mingrong Shen, Wenwu Cao, Fatigue-free La-modified PbTiO_3 thin films prepared by pulsed-laser deposition on $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ substrates, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 9 (2003).
- 23 T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5281-5285.

- 24 W. Y. Pan, C. F. Yue, and B. A. Tuttle, *Ceram. Trans.* 25 (1992) 385- 389.
- 25 J. F. Scott and C. A. Paz de Arajuo, *Science* 246 (1989) 1400-1405.
- 26 H. Z. Jin and Jing Zhu, Size effect and fatigue mechanism in ferroelectric thin films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, No. 8, pp. 4594-4598 (2002).
- 27 R. Williams, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 399 (1965).
- 28 P. Glogar and V. Janovec, *Czech. J. Phys., Sect. B* 13, 261 (1963).
- 29 E. Fatuzzo and W. J. Merz, *Ferroelectricity* (North-Holland, Amsterdam, 1967).
- 30 P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven, *J. Appl. Phys.* 76, 2405 (1994).
- 31 C. A. P. De Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, *Nature* (London) 374, 627 (1995).
- 32 J. Zhu, X. Zhang, Y. Zhu and S. B. Desu, *J. Appl. Phys.* 89, 5653 (2001).
- 33 Hyeong-Ho Park, Hyung-Ho Park, Tae Song Kim and Ross H. Hill, Electric and ferroelectric properties of PZT/SBT multilayer films prepared by photochemical metal-organic deposition, *Sensors and actuators B: Chemical*, Vol. 130, Issue 2, pp. 696-700 (2008).
- 34 T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1522 (1994).
- 35 D. Wang, Y. Fotinich, and G. P. Carman, *J. Appl. Phys.* 83, 5342 (1998).
- 36 J. Nuffer, D. C. Lupascu, and J. Rodel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1421 (2001).
- 37 E. L. Colla, A. L. Kholkin, D. Taylor, A. K. Tagantsev, K. G. Brooks, and N. Setter, *Microelectron. Eng.* 29, 145 (1995).
- 36 P. Gerber, C. Kugeler, U. Ellerkmann, P. Schorn, U. Bottger, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* 86, 112908 (2005).

37 G. Poullain, C. Cibert, and R. Bouregba, Analysis of the influence of stress signal frequency on fatigue of ferroelectric thin films, J. Appl. Phys. 106, 124105 (2009).

Chapitre V

Effet du substrat sur les propriétés électriques et la fatigue des films de PZT

L'objectif de ce chapitre est l'étude de l'influence du substrat. Des films de PZT seront déposés dans des conditions identiques sur des substrats de SiO_2/Si et SrTiO_3 . L'idée est de déduire des différentes caractérisations, l'effet de la nature du substrat sur les propriétés structurales, électriques et l'endurance à la fatigue. Les chapitres précédents ayant déjà permis de déterminer l'influence de l'interface ferroélectrique/électrode sur les propriétés des couches minces ferroélectriques, nous tenterons cette fois-ci de mettre en évidence l'effet du substrat uniquement sur l'ensemble de la structure EFE. Et pour rester dans une logique d'optimisation, nous limiterons à l'usage d'électrodes de LNO (donc de structures LNO/PZT/LNO) qui se sont révélées, à travers les chapitres précédents, intéressantes de plusieurs points de vue.

V.1 Croissance des films de PZT sur des substrats de SiO₂/Si et SrTiO₃	195
V.1.1 Croissance des électrodes de LNO sur les substrats de SiO₂/Si et SrTiO₃	195
V.1.2 Croissance du PZT sur les électrodes de LNO/SiO₂/Si et LNO/STO	198
V.1.2.1 Analyses structurales et microstructurales	198
V.1.2.1.1 Analyses au diffractomètre	198
V.1.2.1.2 Figures de pôles – analyse combinée	199
a) PZT/LNO/STO	200
b) PZT/LNO/SiO ₂ /Si.....	202
V.1.2.1.3 Analyses par MEB et AFM des films de PZT	203
V.1.2.2 Dépôt d'électrodes supérieures et caractérisations électriques	205
V.1.2.2.1 Caractérisations diélectriques.....	205
V.1.2.2.2 Caractérisations ferroélectriques	208
V.1.2.2.1 Caractérisations piézoélectriques	209
V.2 Croissance des films de PZT/LNO/SiO₂/Si et PZT/LNO/STO avec diminution de l'épaisseur des couches de LNO et de PZT	211
V.2.1 Analyses structurales et microstructurales	212
V.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	212
V.2.1.2 Analyse par AFM et MEB des films.....	213
V.2.2 Caractérisations électriques de films de PZT(170 nm)/LNO(100 nm) sur substrats de STO et silicium	215
V.2.2.1 Propriétés diélectriques	215
V.2.2.2 Propriétés ferroélectriques	216
V.2.2.3 Propriétés piézoélectriques	217
V.2.2.4 Etude de l'effet du substrat sur la résistance à la fatigue ferroélectrique	218
V.3 Synthèse des résultats et conclusion	222

V.1 Croissance des films de PZT sur des substrats de SiO_2/Si et SrTiO_3

Le substrat de SrTiO_3 (STO) utilisé pour cette étude est un substrat commercial de la société *Crystec*. Ce monocristal de dimensions (10×10×0,5) mm, poli sur une face, a une orientation cristallographique suivant le plan (100). Le substrat de silicium utilisé est également un substrat orienté suivant le plan (100). Il est doté en surface, d'une couche de passivation de SiO_2 d'épaisseur 3000 Å. La figure V.1 montre les diffractogrammes des substrats obtenus par diffraction des rayons X.

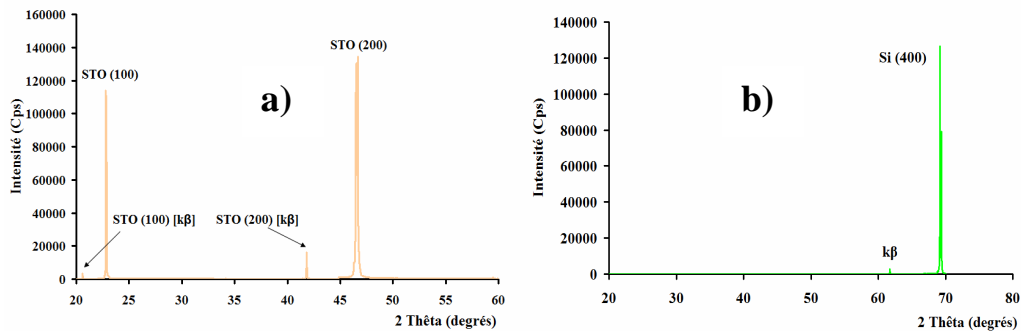


Figure V.1 : Diagrammes de diffractions du substrat de STO commercial (a) et de celui de SiO_2/Si commercial (b).

Les deux substrats sont bien orientés suivant le plan (100), comme indiqué par les fournisseurs respectifs, avec des intensités de pics élevées.

V.1.1 Croissance des électrodes de LNO sur les substrats de SiO_2/Si et SrTiO_3

Il faut signaler que nous abordons cette étude en ayant à l'esprit que les substrats SrTiO_3 (à l'instar des substrats de MgO , LaAlO_3 , etc.) se prête naturellement (à la différence du substrat de silicium classique qui requiert des traitements de surface particuliers et complexes) à la croissance épitaxiale des couches minces ferroélectriques (PZT ^{1, 2}, BST ³, PMNT ⁴, BLT ⁵, SBT ⁶, etc.) comme on peut le voir dans la littérature. La plupart du temps d'après la littérature, l'épitaxie s'obtient via une croissance in situ (PLD ⁵⁻⁸, MBE ⁹, pulvérisation cathodique ^{10, 11}, etc.) mais il est également possible d'élaborer des films épitaxiés par croissance ex situ (pulvérisation cathodique ⁴, sol gel ^{12, 13}...). Dans un souci de simplicité de croissance (dépôt ex situ et

recuit de cristallisation) et aussi pour pouvoir comparer avec ce qui a été fait dans les chapitres précédents, nous avons donc choisi d'utiliser la pulvérisation cathodique rf magnétron ex situ pour la croissance épitaxiale de nos films de PZT. D'après les travaux de R. Herdier *et al.* ⁴, il est possible d'obtenir des couches de PMNT épitaxiées dans les mêmes conditions de pulvérisation que celles que nous envisageons avec des électrodes inférieures de LNO déposées sur substrat de STO. Nous avons donc élaboré, dans un premier temps, des électrodes inférieures de LNO de 250 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique r.f. magnétron selon le procédé décrit au chapitre II, sur des substrats de STO et SiO₂/Si. La figure V.2 montre les diagrammes de diffraction de ces électrodes.

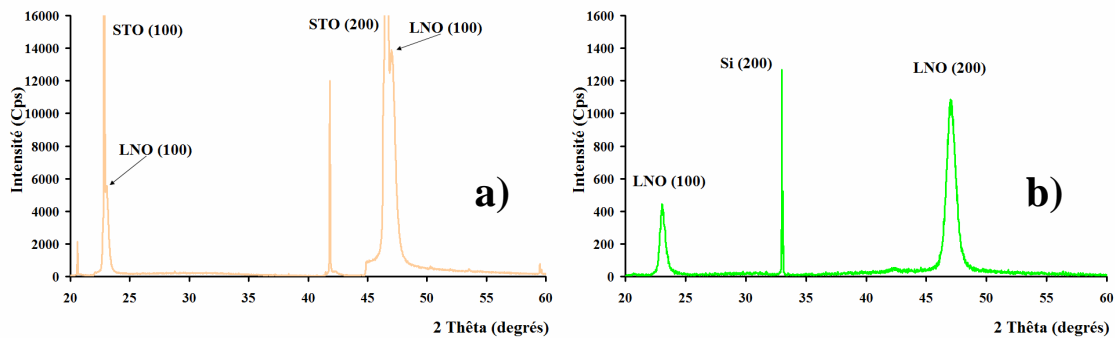


Figure V.2 : Diagrammes de diffraction des électrodes de LNO sur substrats de STO (a) et SiO₂/Si (b).

La couche de LNO déposée sur les deux substrats a une orientation telle que les plans (100) sont parallèles au plan du film. Les pics correspondant à cette orientation sont par conséquent beaucoup plus intenses et plus fins sur STO que sur le substrat de SiO₂/Si. Nous notons qu'une comparaison des largeurs à mi hauteur des pics n'est pas possible parce que les pics de LNO et de STO se recouvrent fortement, ce qui témoigne du bon accord de maille entre les deux matériaux (les paramètres de mailles des deux matériaux étant proches : 3,84 Å pour LNO, 3,905 Å pour STO, contre 5,43 Å pour Si). On observe par ailleurs un léger décalage entre les positions angulaires des pics de LNO/STO et de LNO/Si. Pour LNO (100) l'angle de Bragg est de 23,18° sur Si et de 23,06° sur STO. Tout cela contribue à expliquer pourquoi la résistivité du LNO diffère sur STO et sur Si (les contraintes du substrat pourrait peut-être influencer sur le

recouvrement des bandes électroniques de LNO). Le tableau V.1 donne les résistivités mesurées pour les différentes électrodes inférieures.

	Résistivité ($\Omega.m$)
LNO/SiO ₂ /Si	8.10^{-6}
LNO/STO	5.10^{-6}

Tableau V.1 : Résistivité des différentes électrodes inférieures.

La résistivité de l'échantillon LNO/STO est plus faible que celle du LNO/Si comme l'a déjà observé *A. Li et al.*¹⁴. Tel que suggéré précédemment, il peut s'agir d'un effet de contraintes résiduelles mais cette différence de résistivité pourrait également provenir de la meilleure qualité cristalline du film LNO/STO, qui montre une largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de LNO plus faible.

L'état de surface et la rugosité des différentes électrodes ont été analysés par imagerie AFM. Pour une interprétation cohérente en fonction du substrat, nous avons dans un premier temps analysé par AFM, les substrats vierges. La figure V.3 montre les images topographiques des deux types de substrat (SiO₂/Si et STO).

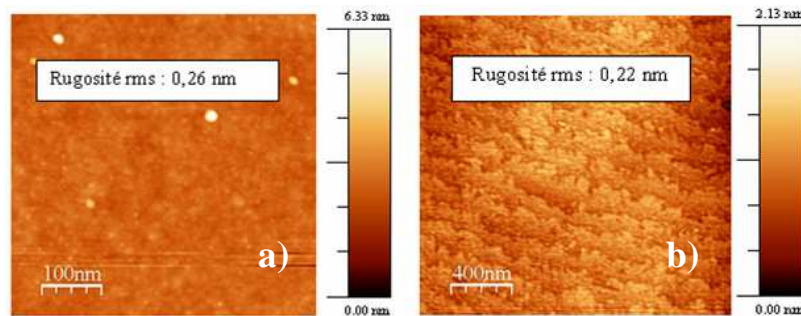


Figure V.3 : Images topographiques par AFM d'un substrat de SiO₂/Si (a) et d'un substrat de STO (b).

Les deux substrats présentent de faibles rugosités. La couche de SiO₂/Si présente une surface plutôt plane tandis que celle de STO décrit des marches périodiques en surface. Les marches en surface de STO sont caractéristiques du caractère cristallin de ce substrat, alors que SiO₂ amorphe ne présente aucune périodicité. La figure V.4 présente

les images obtenues par AFM sur les électrodes inférieures de LNO/STO et LNO/SiO₂/Si.

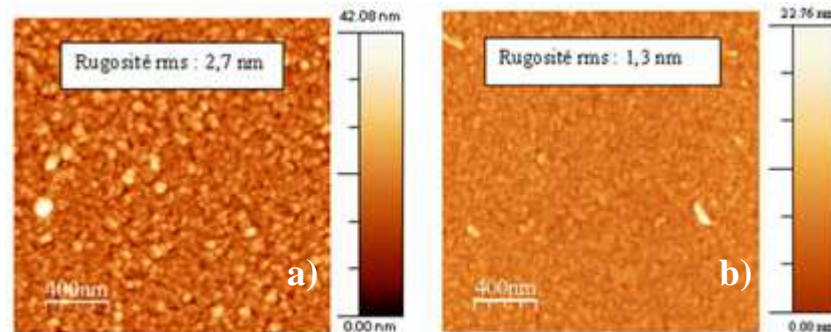


Figure V.4 : Images topographiques par AFM des couches de LNO/SiO₂/Si (a) et LNO/STO (b).

Nous remarquons que la couche de LNO croît différemment sur les substrats de SiO₂/Si et STO. Sur le premier, les grains sont plus gros avec une largeur moyenne de 25 nm tandis que dans le second cas, ils sont beaucoup plus petits. Le film de LNO sur silicium est plus rugueux que celui sur STO.

V.1.2 Croissance du PZT sur les électrodes de LNO/SiO₂/Si et LNO/STO

La couche de PZT est déposée simultanément sur les électrodes de LNO/STO et LNO/Si. L'épaisseur de la couche est de 640 nm. Les paramètres de pulvérisation du PZT ex situ sont donnés au chapitre II. Une fois les films déposés, ils sont recuits simultanément sous air à 625°C pendant 30 min pour obtenir la phase pérovskite.

V.1.2.1 Analyses structurales et microstructurales

V.1.2.1.1 Analyses au diffractomètre

L'analyse par diffraction des rayons X en mode θ - 2θ nous donne un premier aperçu de l'orientation cristallographique de chaque film. La figure V.5 montre les diffractogrammes illustratifs.

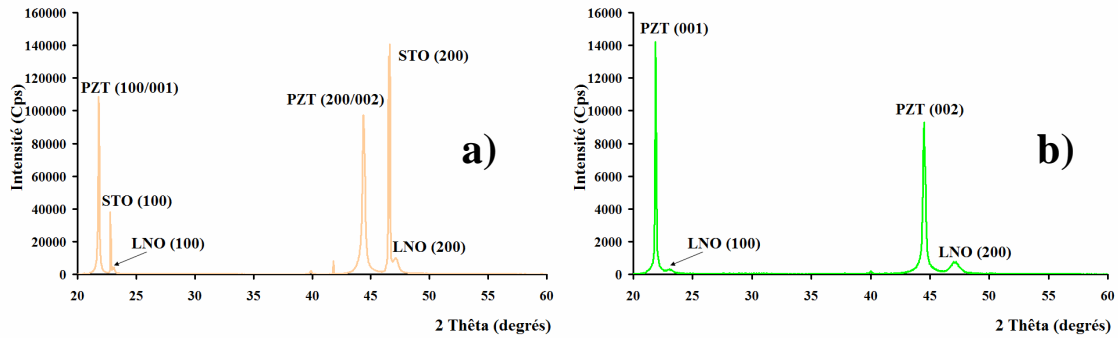


Figure V.5 : Diagrammes de diffraction des films de PZT sur LNO/STO (a) et sur LNO/ SiO₂/Si (b).

Le film de PZT/LNO/Si présente une orientation cristallographique (001) tandis que celui PZT/LNO/STO est orienté (100 et/ou 001). Les pics d'orientation sont plus intenses sur STO que sur SiO₂/Si. En réalité, pour chaque film, on ne peut pas réellement dissocier les composantes (100) et (001) sur cet unique diagramme ; des expériences supplémentaires ont été nécessaires afin d'avoir dans la mesure du possible, cette précision (Cf. résultats des analyses par figures de pôles suivants). On peut également remarquer un léger décalage des pics du PZT en fonction de la nature du substrat. Le pic (100/001) par exemple se situe à $2\theta = 21,82^\circ$ sur l'électrode de STO tandis que le « même » pic sur SiO₂/Si sort à $2\theta = 21,9^\circ$. Ceci peut s'interpréter comme une contrainte du PZT par le STO comme c'est souvent le cas avec l'utilisation des substrats épitaxiés¹⁵⁻¹⁹. Dans le cas de nos films la couche de PZT subit des contraintes de tension du substrat de STO, bien entendu, la couche de LNO est également contrainte en tension ou en compression dans le plan du film.

V.1.2.1.2 Figures de pôles – analyse combinée

L'analyse par diffractométrie 4-cercles et figures de pôles et l'interprétation du mode de croissance des deux échantillons ont été réalisées par Daniel Chateigner du laboratoire CRISMAT-ENSICAEN. Pour l'échantillon PZT/LNO/STO, le caractère épitaxial a pu être déterminé, mais l'analyse combinée n'a pu être pratiquée. Celle-ci aurait en effet engendré la mesure d'un trop grand nombre de diagrammes pour pouvoir être traité ensuite par notre logiciel d'analyse. En revanche, pour l'échantillon PZT/LNO/SiO₂/Si, 936 diagrammes mesurés ont pu être traités de façon combinée pour

donner accès à la détermination quantitative de la texture, des paramètres de maille et des tailles de cristallites des deux couches PZT et LNO. Les figures V.6 et V.7 présentent les résultats obtenus sur les films de PZT/LNO/STO et PZT/LNO/SiO₂/Si respectivement.

a) PZT/LNO/STO

La figure V.6.a montre une sélection d'environ 350 diagrammes de diffraction mesurés autour des positions 101/110-PZT et 110-LNO. Les diagrammes mesurés pour les orientations (χ, φ) de l'échantillon sont successivement superposés le long de l'échelle verticale. On voit apparaître autour de $2\theta=31,1^\circ$ (position de 101/110-PZT) et autour du diagramme n° 660 (correspondant à $\chi=45^\circ$ environ) une série de pics renforcés de manière périodique le long de l'axe vertical, c'est-à-dire pour des orientations d'échantillon particulières (ici tous les 90° en φ). Pour les mêmes orientations, on observe des renforts autour de $2\theta=33^\circ$, position de 110-LNO. Ces signatures périodiques révèlent la forte épitaxie entre LNO et PZT. Nous avons simulé les orientations observées en modélisant des orientations avec une fonction standard pour chaque couche (Cf. figure V.6.b). Les orientations pour lesquelles nous observons une bonne reproduction des diagrammes mesurés correspondent aux relations d'épitaxie:

$$\begin{aligned} <100>\text{-PZT} // <110>\text{-LNO} // [100]\text{-STO} \\ <001>\text{-PZT} // <012>^*\text{-LNO} // [001]\text{-STO} \end{aligned}$$

Toutefois, nous ne pouvons pas certifier ici la discrimination entre les directions $<001>$ et $<100>$ de PZT. En effet, la grille de mesure utilisée était de $5^\circ \times 5^\circ$ en χ et φ , trop large pour pouvoir assumer cette discrimination. D'autre part, la différence de paramètres de maille pour la phase PZT de cette composition impose une bien plus grande résolution de mesure dans de telles structures épitaxiées. Une réduction des pas de mesure en χ et φ n'a pu être réalisée jusqu'à présent.

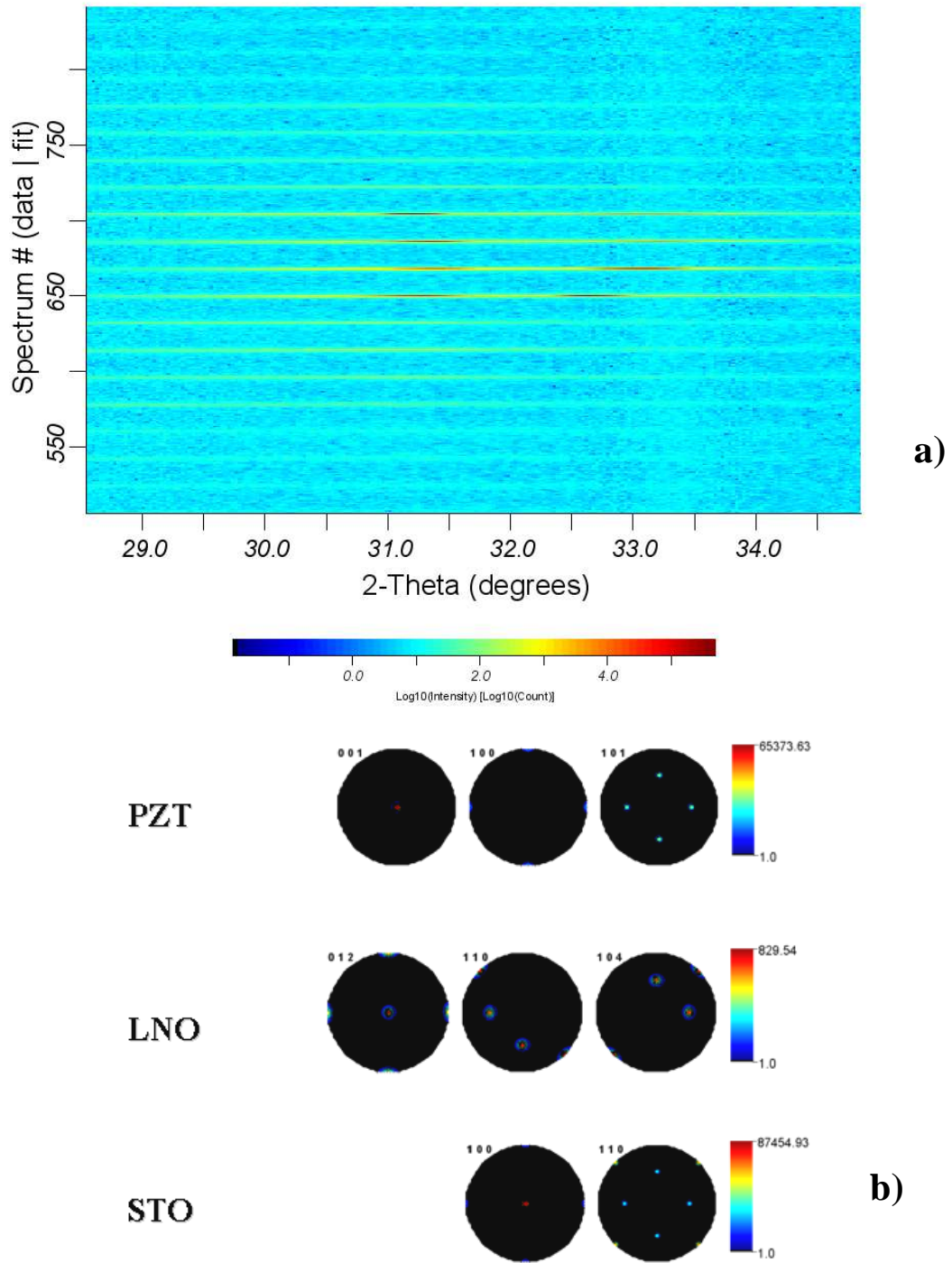


Figure V.6 : (a) Sélection de diagrammes mesurés autour des réflexions 101/110-PZT et 110-LNO pour montrer les relations d'épitaxie, et (b) Figures de pôles du film PZT/LNO/STO.

b) PZT/LNO/SiO₂/Si

Pour l'échantillon PZT/LNO/SiO₂/Si, l'analyse combinée permet de fournir des résultats quantitatifs, à la fois texturaux, structuraux et microstructuraux. L'affinement des 936 diagrammes mesurés est réalisé avec une qualité d'affinement correspondant à une valeur de Goodness-of-Fit de 2,9 (figure V.7.a). La périodicité des pics de diffraction en (χ, φ) n'est plus observée, et les figures de pôles révèlent une texture de fibre pour les deux couches PZT et LNO, telles que l'axe de fibre est parallèle à la normale au plan de l'échantillon (**Z**, centre des figures de pôles, figure V.7.b). La meilleure solution obtenue par affinement E-WIMV de la fonction de distribution des orientations cristallines (ODF) converge pour un axe de fibre de la texture de la couche PZT correspondant à des axes **c** moyens // **Z**, et un axe de fibre de la texture de LNO avec les directions réciproques $\langle 012 \rangle^*$ moyennes // **Z**. L'orientation des couches est donc telle que:

$$\langle 001 \rangle\text{-PZT} // \langle 012 \rangle^*\text{-LNO} // [100]\text{-Si} // \mathbf{Z}$$

Obtenue avec des facteurs de reliabilité de l'ODF de $R_w = 8,6\%$ et $16,1\%$ pour PZT et LNO respectivement. Tous les autres axes cristallins de PZT et LNO sont aléatoirement répartis autour de **Z**. Les forces de texture, estimées par l'index de texture $F^2 = 38$ m.r.d.² et 57 m.r.d.² pour PZT et LNO respectivement, dénotent une texture plus grande dans la couche de LNO que dans celle de PZT.

L'analyse combinée fournit également un affinement des paramètres de maille des deux couches déposées, avec $a = 4,06095(7)$ Å et $c = 4,05383(2)$ Å pour PZT et $a = 5,4624(2)$ Å et $c = 13,1140(6)$ Å pour LNO. On voit ici la très faible tétragonalité de la phase PZT, obtenue avec une bonne résolution sur les positions atomiques [Pb(0,0,0); Zr/Ti(0.5, 0.5, 0.5301(4)); O1(0.5, 0.5, 0.0507(2)); O2(0.5, 0, 0.6558(4))] qui dénote également l'excentricité des charges positifs et négatives de la structure. Pour LNO, les seuls paramètres de position atomique non imposés par symétrie sont ceux de l'oxygène, avec O(0.561(1), 0, 0.3290(6)). On obtient également des tailles moyennes (affinées avec un modèle sphérique de domaines cohérents) de cristallites de $1277(4)$ Å et $302(1)$ Å pour PZT et LNO respectivement. Ces tailles montrent la plus grande cristallinité de PZT dans l'empilement.

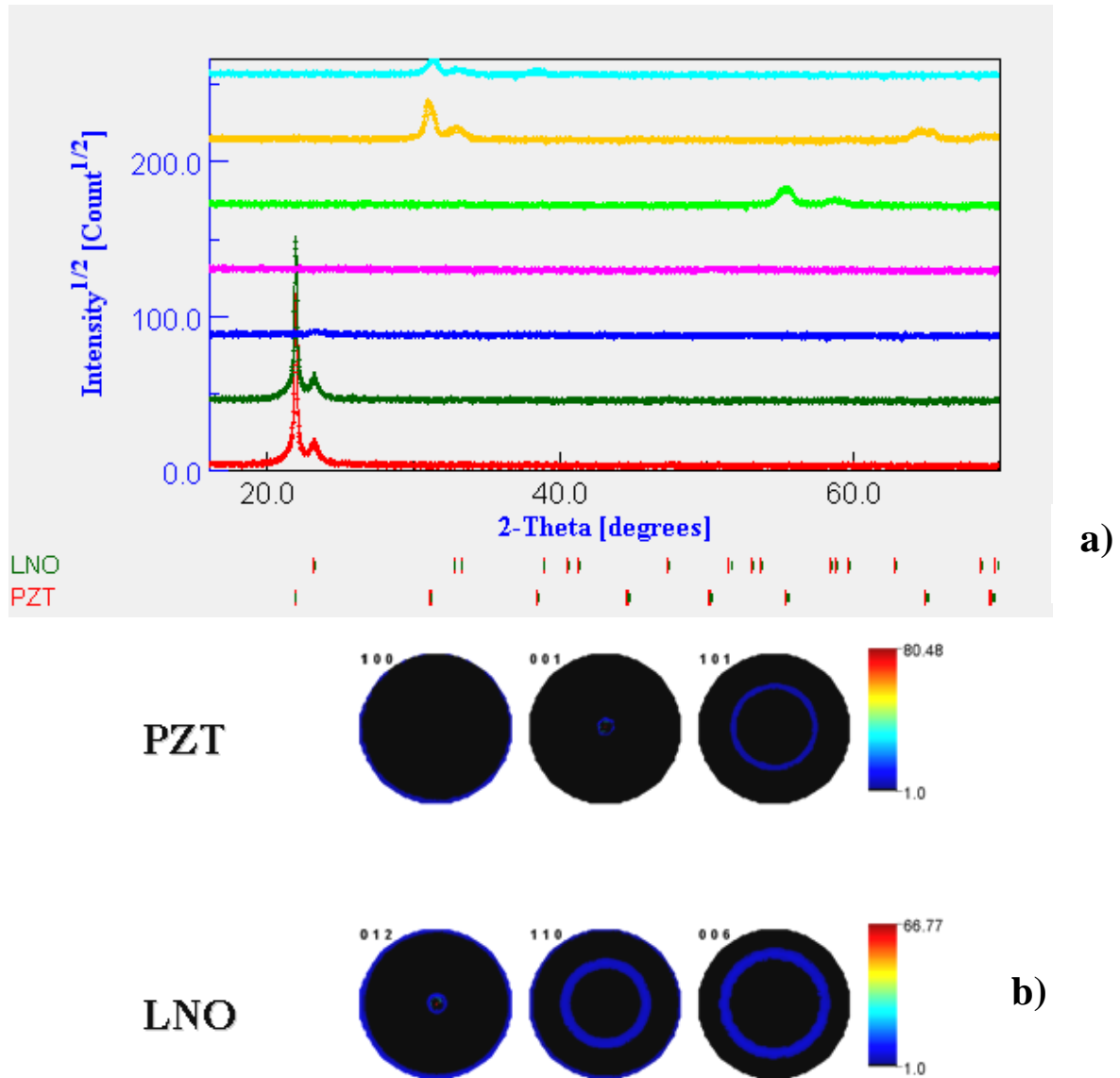


Figure V.7 : (a) Sélection de diagrammes pour l'échantillon PZT/LNO/SiO₂/Si, avec simulation par analyse combinée et (b) Figures de pôles du film PZT/LNO/SiO₂/Si.

V.1.2.1.3 Analyses par MEB et AFM des films de PZT

La morphologie de surface et en tranche a été analysée par MEB et les figures V.8 et V.10 présentent les images obtenues pour les deux films.

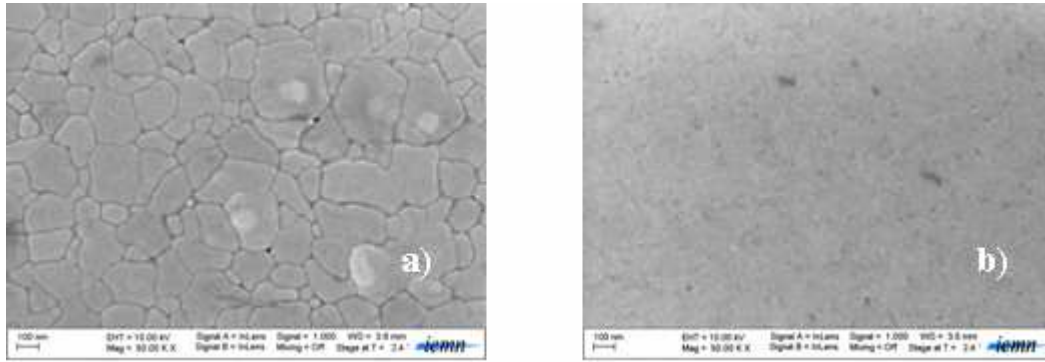


Figure V.8 : Images MEB de la surface des couches de PZT/LNO/SiO₂/Si (a) et PZT/LNO/STO (b).

La morphologie de surface du film de PZT déposé sur silicium est totalement différente de celle du film déposé sur LNO/STO. Le film sur SiO₂/Si a une structure granulaire tandis qu'il n'est pas possible de distinguer de joints de grains sur l'autre film dont la couche de PZT semble constituer un monograin à cette résolution. Des couches de PZT similaires ont déjà été obtenues par [L. X. Cao *et al.*](#)¹¹ et [H. Fujisawa *et al.*](#)²⁰ sur des substrats de SrTiO₃. L'auteur justifie une telle morphologie par le bon accord de maille entre le PZT et le STO. Les images par AFM de la figure V.9 corroborent celles faites par MEB en termes de microstructure de surface mais elles permettent également de remarquer que le film déposé sur STO présente une certaine porosité. Même si le substrat semble avoir une influence sur la densité du film de PZT, il n'est pas exclu qu'une modification des paramètres de dépôt et de cristallisation puisse permettre de contrôler la porosité. Dans le cadre de notre travail nous avons choisi malgré tout, de conserver les mêmes conditions d'élaboration quel que soit le substrat.

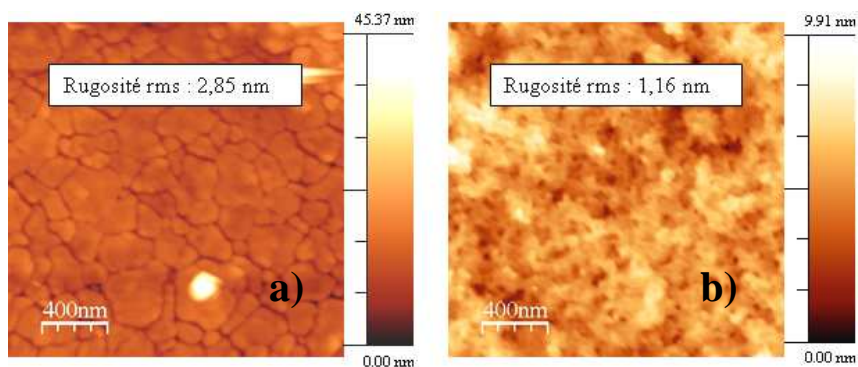


Figure V.9 : Images topographiques par AFM de la surface des couches de PZT/LNO/SiO₂/Si (a) et PZT/LNO/STO (b).

Les rugosités déterminées sont intéressantes pour les deux films. Le film le plus rugueux est celui déposé sur LNO/Si. Le mode de croissance du LNO et du PZT qui est complètement différent selon les substrats de Si et STO détermine l'état de surface et la rugosité du film. Les images MEB en tranche de ces films (Cf. figure V.10) semblent confirmer la croissance du PZT sous forme de monograin sur le substrat de STO tandis que sur le substrat de silicium, la croissance est plutôt colonnaire.

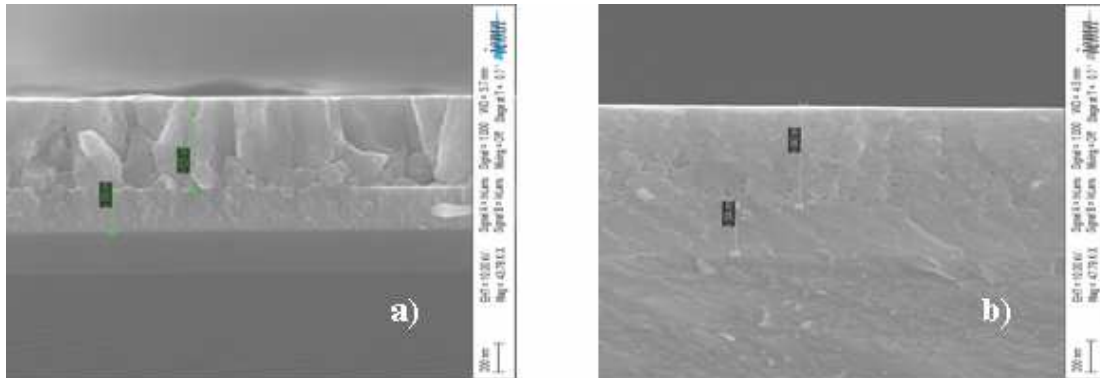


Figure V.10 : Images MEB de la tranche des couches de PZT/LNO/SiO₂/Si (a) et PZT/LNO/STO (b).

On peut également distinguer clairement de nombreuses porosités à travers la tranche de la couche de PZT sur STO.

V.1.2.2 Dépôt d'électrodes supérieures et caractérisations électriques

Afin de pouvoir effectuer les mesures électriques sur les trois films de PZT, des électrodes supérieures de LNO ont été déposées par pulvérisation cathodique rf magnétron. Les détails des paramètres de dépôt sont donnés au chapitre II. Ensuite ces électrodes sont recuites simultanément pour l'ensemble des échantillons à 500°C sous air pendant 1 heure.

V.1.2.2.1 Caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques (capacité et pertes diélectriques) ont été effectuées à 10 kHz et ont permis de calculer les permittivités ci-dessous (tableau V.2).

	LNO/PZT/LNO/SiO₂/Si	LNO/PZT/LNO/STO
ϵ	1010	770
Tan δ (%)	3,5	3,8

Tableau V.2 : Permittivité relative et pertes diélectriques des films avec différents substrats.

La permittivité est plus élevée pour le film déposé sur PZT/LNO/Si tandis que les pertes diélectriques se valent pour les deux films. Etant donnée l'influence de la microstructure et de l'anisotropie du PZT sur ses propriétés électriques, la discussion de ces résultats n'est pas aisée parce que nous sommes en présence d'une comparaison de deux structures dont plus d'un paramètre diffère de l'une à l'autre. Aussi le fait qu'il soit probable que les deux films soient orientés suivant des axes cristallographiques identiques ou différents [l'échantillon PZT/LNO/Si suivant l'axe *c* i.e. suivant le plan (001) et l'échantillon PZT/LNO/STO suivant l'axe *a* ou *c* i.e. suivant le plan (100) ou (001)] nous impose d'argumenter les résultats en procédant par hypothèses : première hypothèse, l'échantillon PZT/LNO/STO est orienté suivant le plan (001) et deuxième hypothèse, il est orienté suivant le plan (100).

▪ **Hypothèse 1 : l'échantillon PZT/LNO/STO est orienté suivant le plan (001)**

Partant de cette hypothèse, les deux films PZT/LNO/Si et PZT/LNO/STO sont orientés suivant les mêmes axes. On pourrait dans un premier temps évoquer la différence absolue entre les microstructures des deux films qui (nous l'avons vu précédemment) sont étroitement liées au substrat, pour expliquer la différence de permittivité. Deuxièmement, les porosités que présentent les films déposés sur STO pourraient influencer sur leurs propriétés diélectriques. Enfin le fait que les films de PZT sur les substrats de STO soient épitaxiés tandis que le film sur silicium ne le soit pas a certainement une forte influence sur la différence des permittivités des différents films. En revanche nous pensons qu'en considérant cette dernière hypothèse, nos résultats sont contradictoires par rapport à ce qu'on pouvait attendre en comparant des couches épitaxiées et des couches texturées. En effet on pouvait espérer obtenir une meilleure permittivité sur les films épitaxiés. B. Xiao *et al.*²¹ a observé pour des films épitaxiés de Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ déposés SrTiO₃ (001), une dépendance des propriétés diélectriques et

ferroélectriques de l'épaisseur de la couche. D'après ses résultats, plus la couche de BST est fine (<500 nm), plus les propriétés sont bonnes et l'auteur attribue cette évolution à une distribution inhomogène des contraintes à travers les couches plus épaisses. Étant donné que nos couches de PZT ont une épaisseur de 640 nm, on peut penser que le fait que la permittivité soit moins intéressante pour notre film épitaxié par rapport au film texturé sur SiO₂/Si est lié à l'effet conjugué de l'épaisseur de la couche et de sa morphologie.

▪ **Hypothèse 2 : l'échantillon PZT/LNO/STO est orienté suivant le plan (100)**

Cette deuxième hypothèse confère plus de subtilité à la comparaison que nous essayons de faire parce qu'à la microstructure, vient s'ajouter la variable orientation cristallographique. Les explications que nous donnons ici ne sont que des hypothèses. On peut déjà reprendre l'influence de la différence de morphologie sur la différence de permittivité entre les deux films. Concernant l'influence de l'orientation cristallographique, il a été démontré dans la littérature que l'orientation (100) est celle qui privilégie la permittivité relative ^{22,23}. Nos résultats sont en contradiction avec cette tendance puisque le film PZT/LNO/Si orienté (001) a une plus forte permittivité que le film PZT/LNO/STO orienté (100) mais il peut y avoir un effet d'épaisseur (les résultats de H. Fujisawa *et al.* ²⁰ le montrent). D'après des expériences de cet auteur, les couches minces polycristallines de PZT/SRO/Si ont une plus forte permittivité que les films de PZT/SRO/STO épitaxiés (avec une orientation cristallographique suivant l'axe *c*), et ce sur une gamme d'épaisseur de 40 à 400 nm et avec des électrodes supérieures d'Ir(100nm)/SRO(100nm). L'auteur relève aussi que la dépendance de la permittivité relative de l'épaisseur est plus forte pour les films polycristallins que ceux épitaxiés. Ceci montre que pour nos expériences et en termes de permittivité, il y a une possibilité d'inversion de la tendance autour d'une certaine épaisseur ; autrement dit, à une certaine épaisseur, ϵ peut devenir égal ou plus élevé pour le film PZT/LNO/STO que pour le film PZT/LNO/Si.

Ce que nous pouvons retenir globalement de ces premiers résultats est l'inexistence, de l'effet favorable du caractère épitaxial du film de PZT sur la valeur de la permittivité, par rapport au film de PZT simplement texturé. Les expériences de B.

Xiao *et al.*²¹ et H. Fujisawa *et al.*²⁰ décrites précédemment, ouvrent la voie à d'autres expériences qui consistent à diminuer l'épaisseur des couches supérieures au substrat de STO (diminution de l'épaisseur de la couche de LNO et/ou celle de PZT). Mais observons d'abord les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques de ces deux premiers films de PZT(640 nm)/LNO(250nm).

V.1.2.2.2 Caractérisations ferroélectriques

La figure V.11 présente les cycles de polarisations mesurés sur les différentes couches de PZT (640 nm d'épaisseur) déposés sur différents substrats. Les mesures sont faites à une fréquence de 1 kHz à un champ électrique maximal de ± 390 kV/cm.

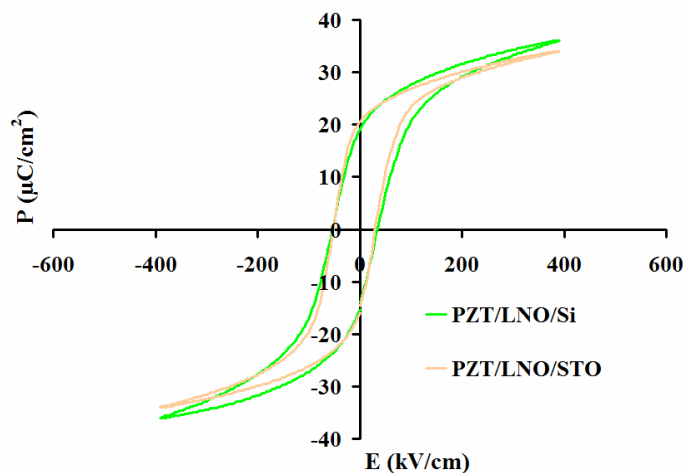


Figure V.11 : Cycles ferroélectriques des films de PZT (640 nm d'épaisseur) déposés sur différents substrats.

Le tableau V.3 ci-dessous récapitule les valeurs numériques des différents cycles P(E).

	LNO/PZT/LNO/Si	LNO/PZT/LNO/STO
P_{\max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	36	34
P_r^+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	19	20
P_r^- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	-14	-15
E_c^+ (kV/cm)	35	30
E_c^- (kV/cm)	-53	-51
E_a (kV/cm)	44	41
E_i (kV/cm)	-9	-11

Avec E_a = champ coercitif moyen = $(E_c^+ - E_c^-)/2$ et E_i = champ interne = $(E_c^+ + E_c^-)/2$.

Tableau V.3 : Récapitulatif des valeurs numériques des cycles P(E).

Les champs coercitifs sont faibles, comme noté dans les chapitres précédents pour les structures LNO//LNO. E_a est légèrement plus élevé sur SiO_2/Si que sur STO mais la différence n'est pas significative. En termes de polarisation, les films déposés sur SiO_2/Si et STO se valent également. La seule différence notable est le caractère plus carré du cycle ferroélectrique sur STO que sur SiO_2/Si . L'article de [R. Herdier et al.](#)⁴ présente également pour des films de PMNT (de 650 nm d'épaisseur) sur SiO_2/Si et STO des cycles ferroélectriques assez similaires comme nous observons dans notre étude pour les films de PZT de 640 nm d'épaisseur. Dans notre cas, la discussion des résultats ferroélectriques est rendue délicate par le fait que nous ne savons pas statuer sur l'orientation cristallographique du film PZT/LNO/STO. Mais nous retenons également que (pour des épaisseurs de 640 nm pour la couche de PZT et 250 nm pour la couche de LNO) le fait que l'un des films soit épitaxié n'améliore pas les propriétés électriques par rapport au film qui n'est que texturé.

V.1.2.2.1 Caractérisations piézoélectriques

Les performances piézoélectriques évaluées par interférométrie laser révèlent les cycles piézoélectriques $d_{33\text{eff}}(E)$ représentés à la figure [V.12](#). Il faut rappeler que les conditions de mesures restent quasiment identiques à travers tous les différents chapitres. L'unique éventuelle différence se situe au niveau des champs maximaux

continus appliqués. L'amplitude et la fréquence du champ alternatif demeurent les mêmes (i.e. 10 kHz/1 V). Pour les présentes mesures, le champ électrique dc est balayé entre ± 286 kV/cm.

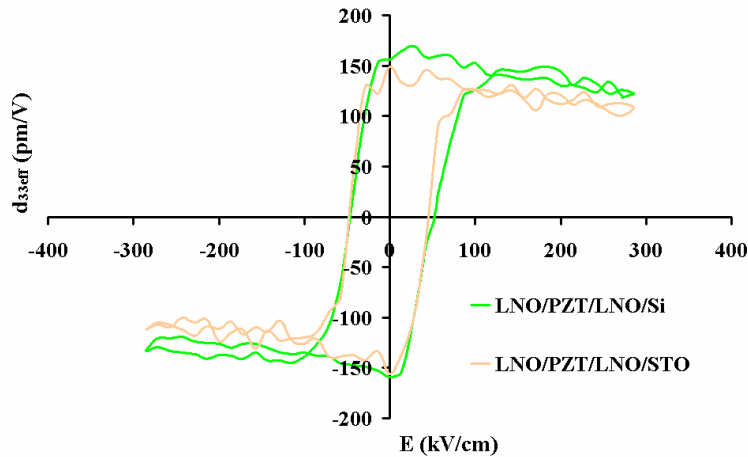


Figure V.12 : Cycles piézoélectriques $d_{33\text{eff}}(E)$ pour les films de PZT (de 640 nm d'épaisseur) déposés sur différents substrats.

	LNO/PZT/LNO/Si	LNO/PZT/LNO/STO
$d_{33\text{eff max}}$ (pm/V)	122	108
$d_{33\text{eff rem}^+}$ (pm/V)	156	149
$d_{33\text{eff rem}^-}$ (pm/V)	-159	-156

Tableau V.4 : Récapitulatif des valeurs numériques des cycles $d_{33\text{eff}}(E)$.

Des trois films, le film de PZT sur silicium présente le meilleur coefficient piézoélectrique. La différence avec le film sur STO n'est pas significative mais elle est effective et ceci s'explique sans doute par le fait que la permittivité est meilleure pour le premier film alors que les propriétés ferroélectriques se valent dans les deux cas.

Synthèse des expériences et résultats :

Dans les expériences qui précèdent, la couche de PZT de 640 nm d'épaisseur est déposée sur LNO/STO et LNO/SiO₂/Si. L'épaisseur de la couche de LNO était de 250 nm. Les figures de pôles ont montré que le film déposé sur LNO/STO est épitaxié

tandis que le film déposé sur LNO/SiO₂/Si est texturé. Bien qu'épitaxié le film PZT/LNO/STO ne présente pas des propriétés électriques plus intéressantes que celui PZT/LNO/Si. Suite aux premiers résultats, nous avons essayé de continuer l'étude (de l'influence du substrat, et comprendre pourquoi la couche épitaxiée n'était pas meilleure que celle texturée en termes de propriétés électriques) en diminuant l'épaisseur de la couche de LNO (électrode inférieure) à 100 nm tout en conservant l'épaisseur du PZT (à 640 nm). Bien que nous n'ayons pas encore les résultats des analyses par figures de pôles, il nous semble logique que le nouveau film de PZT/LNO/STO soit épitaxié puisque non seulement élaboré dans les mêmes conditions que précédemment, mais aussi parce que l'épaisseur totale PZT/LNO est diminuée (néanmoins les analyses de figures de pôles sont en attente pour confirmation). Nous pensons que le doute sur le caractère épitaxial du film serait fondé si l'épaisseur de la couche de LNO et/ou de PZT était plutôt augmentée. Le film de PZT/LNO/SiO₂/Si resterait également texturé a priori. D'après les analyses microstructurales, chacun des deux films garde la même morphologie que précédemment selon le type de substrat. Les mesures électriques obtenues sont restées les mêmes que précédemment. Nous avons donc choisi par la suite de conserver l'épaisseur de l'électrode inférieure de LNO à 100 nm et de diminuer l'épaisseur de la couche de PZT.

V.2 Croissance des films de PZT/LNO/SiO₂/Si et PZT/LNO/STO avec diminution de l'épaisseur des couches de LNO et de PZT

Suite à la toute dernière expérience, une couche de PZT plus mince a été déposée sur STO et SiO₂/Si : LNO (100 nm) et PZT (170 nm). Rappelons que pour ces derniers films également, même si nous ne disposons pas encore des résultats d'analyses par figures de pôles, nous avons à l'esprit que le film de PZT sur LNO/SiO₂/Si devrait être texturé tandis que pour celui de PZT/LNO/STO, les couches de LNO et de PZT devraient avoir une relation épitaxiale avec le substrat de STO (parce que l'épaisseur globale PZT/LNO est diminuée). Les analyses sont en cours et les résultats seront bientôt disponibles.

V.2.1 Analyses structurales et microstructurales

V.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

Comme pour les précédentes couches de 250 nm d'épaisseur, les électrodes de LNO de 100 nm d'épaisseur cristallisent suivant le plan (100) sur les deux substrats (STO et SiO_2/Si). L'intensité du pic est beaucoup plus importante sur STO que sur SiO_2/Si comme on peut le voir sur la figure V.13. Ceci témoigne d'une meilleure qualité cristalline du LNO sur STO que sur silicium. Pour les deux types de substrats, l'intensité des pics a diminué avec la diminution de l'épaisseur de la couche de LNO.

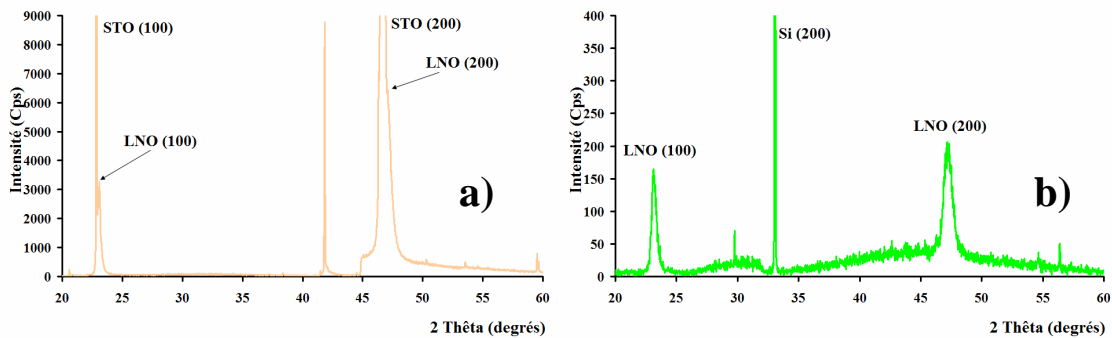


Figure V.13 : Diagrammes de diffraction des électrodes de LNO (de 100 nm d'épaisseur) sur substrats de STO (a) et SiO_2/Si (b).

Le pic LNO(100) apparaît à $23,12^\circ$ sur silicium et à $23,06^\circ$ sur STO, ce qui suggère que la couche de LNO est contrainte par le substrat. Comme dans le cas précédent (LNO de 250 nm d'épaisseur), il semble que les contraintes induites par le substrat de STO ne sont pas négligeables à voir la façon dont les angles 2θ auxquels apparaissent les pics STO(100) et LNO(100) sont très proches. La couche de PZT de 170 nm d'épaisseur déposée simultanément sur les deux électrodes inférieures révèle une phase pérovskite après recuit de cristallisation à $625^\circ C$ sous air pendant 30 min. La figure V.14 donne les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X.

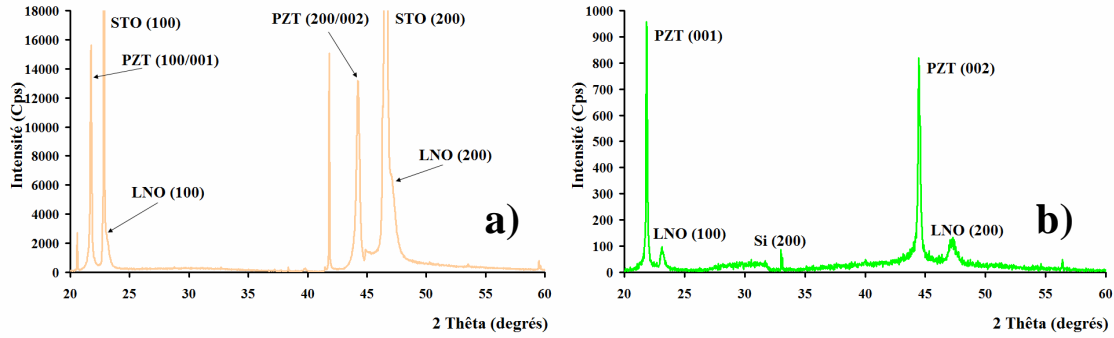


Figure V.14 : Diagrammes de diffraction des films de PZT de 170 nm d'épaisseur sur LNO/STO (a) et sur LNO/ SiO₂/Si (b), l'épaisseur de la couche de LNO est de 100 nm.

L'intensité des pics d'orientation du PZT a diminué avec la diminution de l'épaisseur de la couche pour les deux films. Les pics PZT (100/001) et (200/002) du film déposé sur substrat de STO sont plus intenses que sur silicium. Sur silicium, le pic PZT(001) apparaît à $2\theta=21,84^\circ$ tandis que le pic (100/001) sort à $21,74^\circ$ sur STO. Cela pourrait traduire (si le film PZT/LNO/STO est orienté axe c) le fait que le substrat monocristallin de STO contraint les couches de LNO et de PZT. Ce qu'il faut souligner également au travers de ces résultats c'est que la diminution de l'épaisseur de l'électrode inférieure (de 250 à 100 nm) n'altère pas l'orientation cristallographique du film de PZT.

V.2.1.2 Analyse par AFM et MEB des films

Les images de surface obtenues par MEB des deux films de PZT sont présentées à la figure V.15. Ces images révèlent pour chaque structure, des morphologies identiques au cas précédent où il s'agissait d'épaisseurs de 640 et 250 nm pour le PZT et le LNO respectivement.

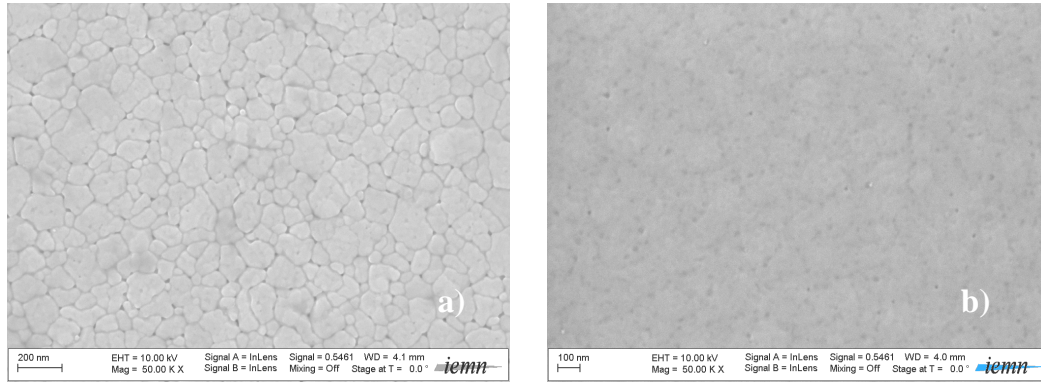


Figure V.15 : Images MEB de la surface des couches de PZT/LNO/SiO₂/Si (a) et PZT/LNO/STO (b), l'épaisseur de la couche de PZT est 170 nm et celle du LNO est de 100 nm.

Les deux films ont une croissance tout à fait différente en fonction du substrat. La couche de PZT sur silicium croît avec des grains d'un diamètre compris entre 80 et 100 nm tandis que celle sur STO présente une microstructure proche d'un monocristal (à l'échelle utilisée) puisqu'il n'est pas possible de distinguer de joints de grains à sa surface. Les microstructures observées par imagerie MEB sont confirmées par imagerie AFM (Cf. figure V.16) ci-dessous.

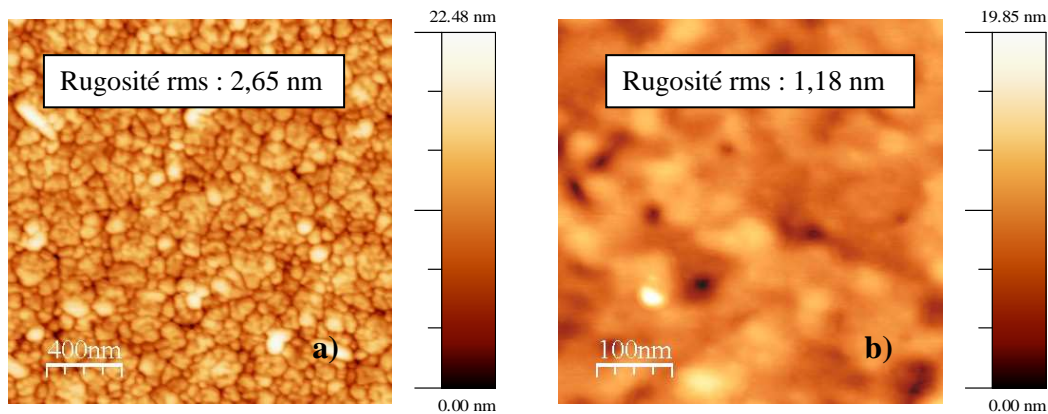


Figure V.16 : Images topographiques par AFM des couches de PZT/LNO/SiO₂/Si (a) et PZT/LNO/STO (b), l'épaisseur de la couche de PZT est 170 nm et celle du LNO est de 100 nm.

La surface de l'échantillon PZT/LNO/SiO₂/Si observée par AFM permet non seulement de voir que le film a une structure granulaire avec des grains dont la distribution en termes de diamètre est assez homogène, mais aussi d'évaluer sa rugosité de surface qui est de 2,65 nm (valeur proche de celle de la couche de 640 nm d'épaisseur sur une couche de LNO de 250 nm d'épaisseur). Cette rugosité est doublement plus élevée que celle de la couche de PZT/LNO/STO qui présente une surface plane mais jonchée de

porosités. Les images MEB en tranche, figure V.17.b, montrent que ces porosités sont réparties le long de l'épaisseur de la couche de PZT.

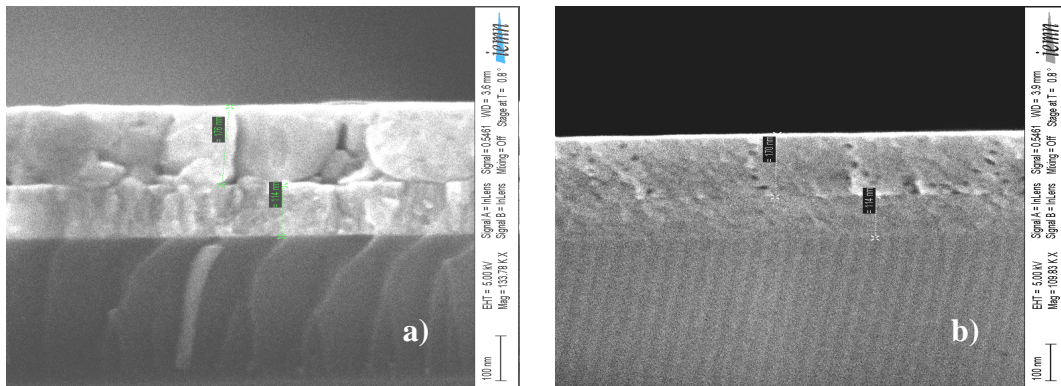


Figure V.17 : Images MEB de la tranche des couches de PZT/LNO/SiO₂/Si (a) et PZT/LNO/STO (b), l'épaisseur de la couche de PZT est 170 nm et celle du LNO est de 100 nm.

Les images de la figure V.17 ci-dessus rendent compte du fait que le film de PZT sur STO est plus poreux que celui déposé sur SiO₂/Si.

V.2.2 Caractérisations électriques de films de PZT(170 nm)/LNO(100 nm) sur substrats de STO et silicium

Pour les caractérisations électriques, les films sont munis d'électrodes supérieures en oxyde conducteur de LNO (pour les détails sur l'élaboration de ces électrodes, voir chapitre II) comme pour les films précédents. Les électrodes sont pulvérisées simultanément sur les deux films.

V.2.2.1 Propriétés diélectriques

Les résultats des mesures diélectriques effectuées sur les deux films et les deux types d'électrodes supérieures sont présentés au tableau V.5. La fréquence de mesure est 10 kHz (avec une amplitude du signal rf de 0,1 V).

	PZT/LNO/SiO₂/Si	PZT/LNO/STO
Permittivité ϵ	620	740
Pertes $\tan \delta$ (%)	4,6	4,5

Tableau V.5 : Permittivité et pertes diélectriques des films de PZT (170 nm)/LNO (100 nm) avec différents substrats.

Par rapport aux précédents échantillons, nous remarquons que les pertes diélectriques sont plus élevées et sont quasi identiques quel que soit le substrat. La permittivité la plus élevée est obtenue pour la structure LNO//LNO/STO et celle-ci ne diffère que très peu de la permittivité mesurée (770) sur une structure identique mais avec des épaisseurs de la couche de PZT et de celle de LNO de 640 et 250 nm respectivement. La dépendance de la constante diélectrique par rapport à l'épaisseur de la couche de PZT sur LNO/Si est plus marquée puisque de 1010 pour un film de PZT de 640 nm d'épaisseur, on passe à 620 pour une épaisseur de la couche de PZT de 170 nm. Cette tendance est en accord avec celle présentée par les résultats de [H. Fujisawa et al.](#)²⁰. Et avec la diminution de l'épaisseur, on voit l'effet de l'épitaxie (liée au substrat) sur la permittivité.

V.2.2.2 Propriétés ferroélectriques

Pour ces nouveaux films, les caractérisations ferroélectriques ont été faites à une fréquence de 1 kHz et un champ électrique maximal de 588 kV/cm. Pour mettre en évidence l'influence du substrat, la figure [V.18](#) présente sur un même repère les cycles de polarisation pour chaque substrat.

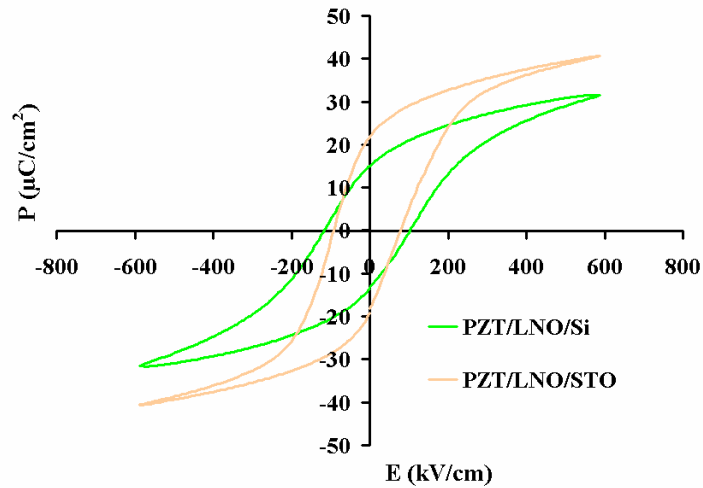


Figure V.18 : Cycles ferroélectriques des films de PZT de 170 nm d'épaisseur.

	P_r moy ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c^+ (kV/cm)	E_c^- (kV/cm)
LNO/PZT/LNO/Si	13,5	31,5	105	-115
LNO/PZT/LNO/STO	21	40,6	82	-94

Tableau V.6 : Tableau récapitulatif des valeurs caractéristiques des cycles de polarisation.

Contrairement au premier cas où l'épaisseur de la couche de PZT était de 640 nm, on note ici une influence significative du substrat sur la polarisation qui est plus élevée pour le film épitaxié (sur STO). Globalement, les champs coercitifs sont élevés pour les deux couches de 170 nm d'épaisseur par rapport aux couches de 640 nm. E_c est légèrement plus faible pour le film épitaxié.

V.2.2.3 Propriétés piézoélectriques

La figure V.19 présente les cycles $d_{33\text{eff}}(E)$ des différents films. Le signal alternatif appliqué est 1 V-10 kHz. Le champ électrique continu appliqué est de ± 588 kV/cm.

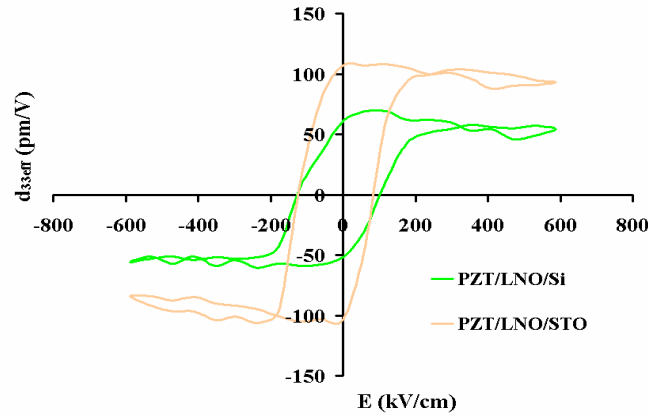


Figure V.19 : Cycles piézoélectriques $d_{33\text{eff}}(E)$ des films de PZT de 170 nm d'épaisseur.

	$d_{33\text{eff rem moy}}$ (pm/V)	$d_{33\text{eff max}}$ (pm/V)	E_a (kV/cm)
LNO/PZT/LNO/Si	57	54	143
LNO/PZT/LNO/STO	106	93	138

Avec $E_a = \text{champ moyen} = (E_c^+ - E_c^-)/2$.

Tableau V.7 : Tableau récapitulatif des valeurs caractéristiques des cycles piézoélectriques.

Le film déposé sur substrat de STO présente de meilleures performances piézoélectriques que celui déposé sur SiO₂/Si, ce qui n'était pas le cas quand la couche de PZT avait une épaisseur de 640 nm. Pour les couches de 170 nm, le fait qu'avec le substrat de STO, on ait un coefficient piézoélectrique plus élevé peut s'expliquer par le fait que la permittivité et la polarisation soit plus élevées qu'avec le substrat de silicium. Nous remarquons aussi que comme noté dans les chapitres précédents, les champs coercitifs des cycles $d_{33\text{eff}}(E)$ sont différents de ceux des cycles $P(E)$.

V.2.2.4 Etude de l'effet du substrat sur la résistance à la fatigue ferroélectrique

L'endurance à la fatigue des deux films est évaluée à travers des mesures de polarisation avant et après un certain nombre de cyclages répétitifs à une fréquence de 10 kHz. Le nombre de cycles de fatigue est de 10⁹. La figure V.20 montre l'évolution

de la polarisation rémanente normalisée en fonction du nombre de cycles pour les films LNO//LNO/Si et LNO//LNO/STO.

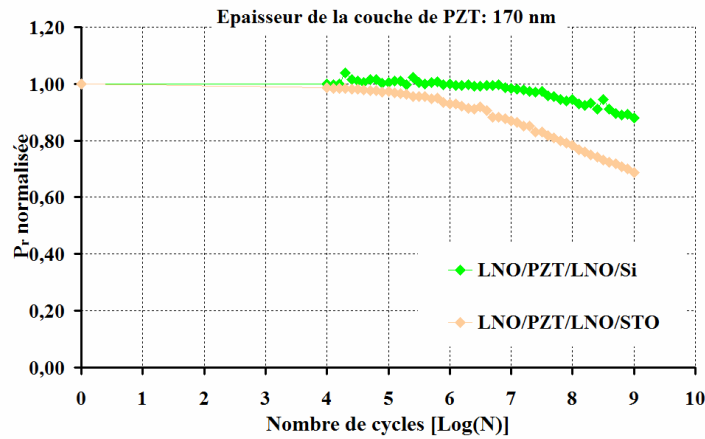


Figure V.20 : Evolution de P_r en fonction du nombre de cycles à 10 kHz pour chaque film de PZT (de 170 nm d'épaisseur) sur substrats de SiO_2/Si et STO.

La figure V.20 montre que le film LNO//LNO/Si fatigue modérément (perte de 12% de la polarisation rémanente) alors que celui LNO//LNO/STO fatigue plus rapidement (perte de 32% de la polarisation rémanente). Les cycles ferroélectriques avant et après fatigue sont présentés ci-dessous, figure V.21.

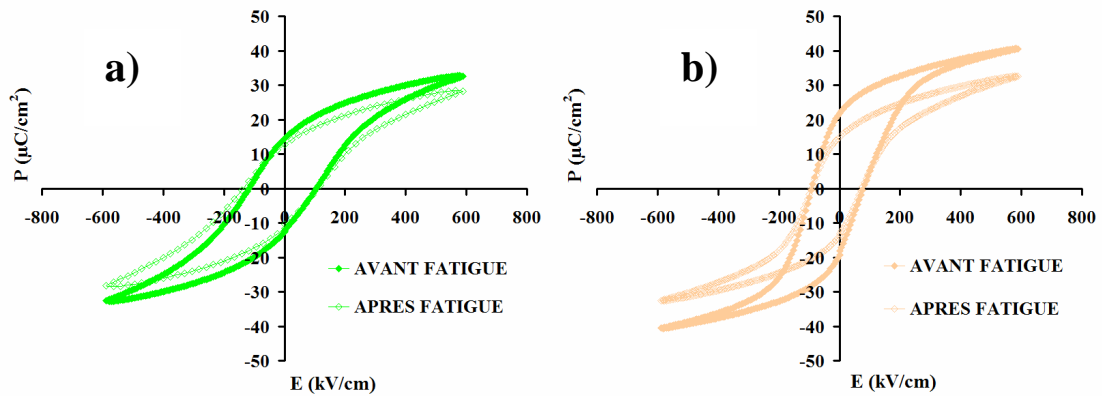


Figure V.21 : Cycles de polarisation avant et après 10^9 cyclages répétitifs à 10 kHz pour chaque film de PZT (de 170 nm d'épaisseur) sur SiO_2/Si (a) et STO (b).

	Avant fatigue				Après fatigue			
	P _r ⁺ (μC/cm ²)	P _{max} (μC/cm ²)	E _c ⁺ (kV/cm)	E _c ⁻ (kV/cm)	P _r ⁺ (μC/cm ²)	P _{max} (μC/cm ²)	E _c ⁺ (kV/cm)	E _c ⁻ (kV/cm)
LNO//LNO/Si	14,3	32,5	111	-117	12,8	28,1	111	-141
LNO//LNO/STO	21,8	40,6	76	-94	14,9	32,6	76	-94

Tableau V.8 : Tableau récapitulatif des valeurs caractéristiques des cycles ferroélectriques avant et après fatigue (épaisseur de la couche de PZT : 170 nm).

Nous pouvons remarquer pour les deux films que les champs coercitifs se conservent sensiblement après les 10⁹ cycles, ce qui traduirait une quasi conservation des potentiels de barrière V_{bi} dans les deux cas. On note également une diminution de la polarisation maximale pour les deux échantillons. Comme la polarisation rémanente, cette diminution est plus marquée pour le film épitaxié (i.e. déposé sur STO). De ces résultats, il y a deux points importants à relever :

- Le fait que la structure LNO/PZT/LNO présente une diminution de la polarisation alors que celle-ci ne diminuait pas dans les conditions identiques de mesures pour les films étudiés au chapitre IV et dont l'épaisseur de la couche de PZT était comprise entre 268 et 832 nm ;
- Le fait que la structure LNO/PZT/LNO fatigue plus rapidement sur le substrat de STO que sur le silicium.

Le premier point peut s'expliquer en s'appuyant sur l'hypothèse proposée par de [Jin et Zhu](#) ²⁴ d'après laquelle les systèmes présentant un effet d'épaisseur sont substantiellement sujets à la fatigue. D'après les valeurs de permittivité (relativement faible par rapport aux épaisseurs plus élevées de la couche de PZT) et de champs coercitifs (relativement élevés par rapport aux épaisseurs plus élevées de la couche de PZT) le film LNO/PZT/LNO/Si est soumis à des phénomènes d'interface. Il semble que pour des couches minces (de PZT) en-dessous d'une certaine épaisseur, la capacité d'interface élevée mais finie et la faible barrière de potentiel résiduelle propres à l'interface LNO/PZT commencent à influencer substantiellement les propriétés électriques.

Pour aborder le deuxième point, nous nous intéressons aux polarisations relativement élevées présentées par le film LNO//LNO/STO par rapport à celui LNO//LNO/Si. Nous

pensons que la fatigue met en jeu des phénomènes d'injection de charges aux interfaces, phénomènes assistés par le renversement de la polarisation : donc plus la polarisation est élevée, plus la fatigue s'accroît (cas du film épitaxié sur STO). Cette hypothèse est en accord avec celle de X. J. Lou²⁵. Pour vérifier cette hypothèse, nous pouvons revenir sur les films précédents avec 640 nm comme épaisseur de la couche de PZT et 100 nm comme épaisseur de la couche de LNO. Pour les deux substrats, les polarisations du PZT étaient sensiblement les mêmes. Les mesures de fatigue sur ces films ont été faites avec les paramètres identiques à ceux utilisés pour les autres films (i.e. 10^9 cycles à 10 kHz). Les résultats sont présentés à la figure V.22 ci-dessous.

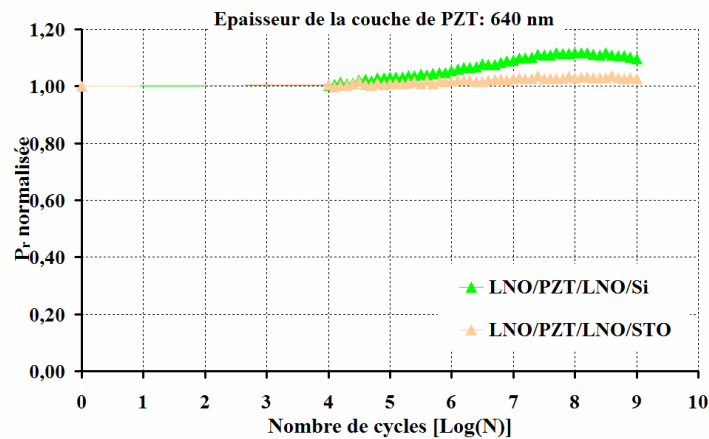


Figure V.22 : Evolution de P_r en fonction du nombre de cycles à 10 kHz pour chaque film de PZT (de 640 nm d'épaisseur) sur substrats de SiO_2/Si et STO.

On peut remarquer qu'aucun des deux films ne fatigue et cela justifie l'explication donnée précédemment sur la résistance à la fatigue du film épitaxié. Les cycles avant et après fatigue sont présentés figure V.23 pour voir l'évolution des champs coercitifs et de la polarisation maximale.

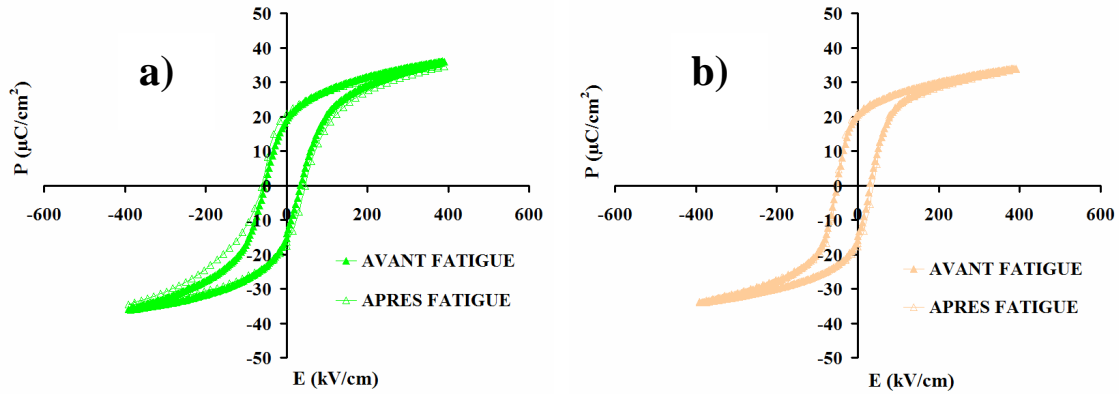


Figure V.23 : Cycles de polarisation avant et après 10⁹ cyclages répétitifs à 10 kHz pour chaque film de PZT (de 640 nm d'épaisseur) sur SiO₂/Si (a) et STO (b).

	Avant fatigue				Après fatigue			
	P _r ⁺ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P _{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E _c ⁺ (kV/cm)	E _c ⁻ (kV/cm)	P _r ⁺ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P _{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E _c ⁺ (kV/cm)	E _c ⁻ (kV/cm)
LNO//LNO/Si	19	36	35	-50	20,9	35	46	-54
LNO//LNO/STO	20,4	33,7	31	-50	21,2	33,7	46	-50

Tableau V.9 : Tableau récapitulatif des valeurs caractéristiques des cycles ferroélectriques avant et après fatigue (épaisseur de la couche de PZT : 640 nm).

A part une légère augmentation du champ coercitif positif du film texturé (sur SiO₂/Si), les cycles de polarisation se conservent sensiblement dans les deux cas de substrat. Ces derniers résultats, en l'occurrence ceux du film LNO//LNO/Si permettent également de justifier le fait que pour les couches minces de PZT, il y a une corrélation entre l'effet de la dépendance des propriétés électriques par rapport à l'épaisseur (effet qui est lié aux propriétés de l'interface électrode/ferroélectrique) et l'endurance à la fatigue.

V.3 Synthèse des résultats et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé deux types de substrat différents pour en étudier l'effet sur les propriétés des films de PZT. Nous avons pu étudier deux types de couches de PZT avec des modes de croissance différents : une couche hétéroépitaxiée

(par abus de langage nous disons couche épitaxiée) sur STO et une couche texturée sur SiO₂/Si. A l'issue de cette étude, il ressort que l'épaisseur de la couche épitaxiée a un rôle important en termes d'influence du substrat sur les propriétés électriques. En effet, il semble qu'il commence à y avoir une inhomogénéité des contraintes à travers les couches supérieures au substrat monocristallin à mesure que leur épaisseur augmente. Ainsi selon nos résultats, il est certes possible d'obtenir des films de PZT épitaxiés jusqu'à 890 nm d'épaisseur de la couche active (640 nm pour le PZT + 250 nm pour la couche de LNO), peut-être plus, mais l'effet des contraintes (puisque ce sont elles qui semblent être le fondement de la croissance épitaxiale) est plus perceptible « moins on s'éloigne du substrat ». En l'occurrence dans notre cas, l'effet favorable de l'épitaxie se manifeste à une épaisseur de la couche active de 270 nm (170 nm pour le PZT et 100 nm pour le LNO). Ce phénomène de relaxation graduelle des contraintes dans l'épaisseur est bien connu pour l'épitaxie des semiconducteurs III-V par MBE (Molecular Beam Epitaxy). Il est également possible que la diminution de l'épaisseur des couches de PZT et LNO modifie la mosaïcité des cristallites et/ou le facteur de tétragonalité (matérialisé par le rapport c/a) du film de PZT épitaxié ; ce qui devrait contribuer à modifier les propriétés électriques d'une épaisseur à l'autre. Les résultats des analyses par figures de pôles du film PZT(170 nm)/LNO(100 nm)/STO sont en attente pour confirmer cette dernière hypothèse.

Malheureusement, nous ne savons pas avec exactitude, l'orientation cristallographique du film PZT/LNO/STO ; nous savons uniquement qu'elle est suivant l'axe a ou l'axe c . Il n'a donc pas été possible de discuter clairement l'influence de l'orientation cristallographique sur les propriétés électriques. En termes de constante diélectrique, le constat important fait est qu'elle dépend beaucoup moins de l'épaisseur de la couche pour le film épitaxié que pour le film texturé. Précisons que pour le film texturé, il ne s'agit pas d'une influence de l'évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur puisqu'entre 170 et 640 nm les films de PZT présentent une distribution des grains identique en termes de diamètre ; il s'agit surtout de l'influence de l'interface (de sa capacité) qui s'amplifie pour des couches relativement très minces, à l'instar du film PZT(170 nm)/LNO/Si. Pour ce dernier film indiqué, l'occurrence des phénomènes d'interface résiduels, prouvée par la relativement faible valeur de la permittivité diélectrique et les relativement fortes valeurs des champs coercitifs, est liée à la relativement moins bonne endurance à la fatigue ferroélectrique (par rapport aux

épaisseurs plus élevées du film de PZT). L'existence de ces phénomènes d'interface en-dessous d'une certaine épaisseur de la couche de PZT dans le système LNO/PZT/LNO/Si est imputable à l'imperfection de l'interface LNO/PZT et peut être qualitativement comprise en prenant en compte le fait que pour les céramiques massives de PZT avec des électrodes métalliques (donc des interfaces avec des perturbations importantes du réseau en termes de distorsion de maille ou autres propriétés), les phénomènes d'interface sont insignifiants (ce qui voudrait dire plus explicitement, que les effets d'interface n'ont pas une manifestation absolue sur toute l'étendue des gammes d'épaisseur possibles pour le PZT en tant que matériau). Enfin le film épitaxié résiste moins à la fatigue ferroélectrique que le film texturé. Ce résultat a été attribué aux polarisations relativement élevées du film épitaxié par rapport à celui texturé ; ces fortes polarisations (par leur renversement) engendrent l'augmentation des injections de charges aux interfaces qui accélèrent la fatigue ferroélectrique. En somme, le substrat a une influence significative sur les propriétés des films de PZT puisqu'il conditionne partiellement les propriétés structurales, microstructurales (notamment le mode de croissance) et électriques des structures EFE.

Références :

- 1 T.J. Zhu, L. Lu, X.B. Zhao, Z.G. Ji, J. Ma, Epitaxial growth and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ heterostructures on exact $\text{SrTiO}_3(0\ 0\ 1)$ substrates, *Journal of Crystal Growth* 291 (2006) 385-389.
- 2 Fen Qin, Xin Yao, Xinhua Zeng, Qunli Rao, Jun Miao, Xianggang Qiu, PZNT epitaxy growth on STO substrates with and without PZT seed layer, *Journal of Crystal Growth* 275 (2005) e2487-e2491.
- 3 D. Y. Wang, Y. Wang, J. Y. Dai, H. L. W. Chan, C. L. Choy, Substrate effect on in plane ferroelectric and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films, *J Electroceram* (2006) 16:587-591.
- 4 R. Herdier, M. Detalle, D. Jenkins, D. Remiens, Dominique Gréville, Rachid Bouregba, The properties of epitaxial PMNT thin films grown on SrTiO_3 substrates, *Journal of Crystal Growth* 311 (2008) 123-127.
- 5 Dinghua Bao, Xinhua Zhu, Marin Alexe and Dietrich Hesse, Epitaxial growth of multilayered $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin films with different orientations, *J Electroceram* (2008) 21:72-77.
- 6 Ho Nyung Lee, Stephan Senz, Alain Pignolet, Dietrich Hesse, Epitaxial growth of non-c-oriented ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films on SrTiO_3 substrates, *Journal of European Ceramic Society* 21 (2001) 1565-1568.
- 7 C. Guerrero, J. Roldàn, C. Ferrater, M. V. Garcia-Cuenca, F. Sánchez, M. Varela, Growth and characterization of epitaxial ferroelectric $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin film capacitors with SrRuO_3 electrodes for non-volatile memory applications, *Solid-State Electronics* 45 (2001) 1433-1440.
- 8 David Walker, Pam A. Thomas, and Steve P. Collins, A comprehensive investigation of the structural properties of ferroelectric $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films grown by PLD, *Phys. Status Solidi A* 206, No. 8, 1799-1803 (2009).
- 9 V. Avrutin, H.Y.Liu, N.Izyumskaya, B.Xiao, Ü. Özgür, H.Morkoç, Growth of $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ thin films by metal-organic molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 1333-1339.

- 10 Tao Zhang, Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno and Shu-Yi Zhang, Ferroelectric properties of Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ thin films epitaxially grown on (001)MgO substrates, J. Vac. Sci. Technol. A 26 (4), 2008.
- 11 L. X. Cao, Y. Xu, B. R. Zhao, L. P. Guo, L. Li, B. Xu, Y. Z. Zhang, H. Chen, A. J. Zhu, Z. H. Mai, J. H. Zhao, Y. F. Fu and X. J. Li, A structural investigation of high-quality epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films, J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (1997) 1455-1458.
- 12 A.D. Li, Q.Y. Shao, Y.J. Wang, C.L. Mak, K.H. Wong, D. Wu, Naiben Ming, Epitaxial growth of (PbZr)TiO₃ films on LaAlO₃ by sol-gel method using inorganic zirconium source, Materials Research Bulletin 36 (2001) 2667-2675.
- 13 Yuki Miyamoto, Tetsuo Tsuchiya, Iwao Yamaguchi, Takaaki Manabe, Hiroyuki Niino, Akira Yabe, Toshiya Kumagai, Toshio Tsuchiya, Susumu Mizuta, Preparation of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films using coating photolysis process, Applied Surface Science 197-198 (2002) 398-401.
- 14 Aidong Li, Chuanzhen Ge, and Peng Lü, Naiben Ming, Preparation of epitaxial metallic LaNiO₃ films on SrTiO₃ by metalorganic decomposition for the oriented growth of PbTiO₃, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 2, 8 July 1996.
- 15 Valentino R. Cooper and Karin M. Rabe, Enhancing piezoelectricity through polarization-strain coupling in ferroelectric superlattices, PHYSICAL REVIEW B 79, 180101 (R) (2009).
- 16 H. Wu, Y.G. Zhan, H.Z. Xing, W.Z. Shen, Size effect on SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ ferroelectric ultrathin film capacitor, Solid State Communications 149 (2009) 802-805.
- 17 S. P. Beckman, Xinjie Wang, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, Ideal barriers to polarization reversal and domain-wall motion in strained ferroelectric thin films, PHYSICAL REVIEW B 79, 144124 (2009).
- 18 W. J. Jie, Y. Zhang, Effects of bottom electrodes on dielectric properties of epitaxial 2% Mn doped Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films, J Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-009-9884-5 (2009).

19 S. Hyun and K. Char, Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric SrTiO₃ thin films, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 2, 9 July 2001.

20 Hironori Fujisawa, Seiji Nakashima, Kazuyuki Kaibara, Masaru Shimizu and Hirohiko Niu, Size Effects of Epitaxial and Polycrystalline Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 5392-5396.

21 Bo Xiao, Vitaliy Avrutin, Hongrui Liu, Emmanuel Rowe, Jacob Leach, Xing Gu, Ümit Özgür, Hadis Morkoç, W. Chang, L. M. B. Alldredge, S. W. Kirchoefer and J. M. Pond, Effect of large strain on dielectric and ferroelectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films, Appl. Phys. Lett. 95, 012907 (2009).

22 Xiao-hong Du, Jiehui Zheng, Uma Belegundu, and Kenji Uchino, Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 19 (1998), pp. 2421-2423.

23 Sriram Kalpat, X. Du, Issac R. Abothu, Akira Akiba, Hiroshi Goto and Kenji Uchino, Effect of Crystal Orientation on Dielectric Properties of Lead Zirconium Titanate Thin Films Prepared by Reactive RF-Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001), pp. 713-717.

24 H. Z. Jin and J. Zhu, J. Appl. Phys. 92, 4594 (2002).

25 X. J. Lou, Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials, J. Appl. Phys. 105, 024101 (2009).

Conclusion générale

Bien que ce sujet fasse l'objet d'intenses travaux de recherche depuis plusieurs années, les effets d'interface de matériaux ferroélectriques déposés en couches minces ne sont pas encore totalement élucidés. Les interprétations proposées par différents chercheurs sont aussi bien complémentaires que contradictoires. Cette thèse s'inscrit dans cette problématique, et en l'occurrence notre travail avait pour objectif d'étudier les scénarios sous jacents en termes d'effets d'interface sur les propriétés structurales, microstructurales, électriques (diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques) et sur la résistance à la fatigue des couches minces de PZT. Nous avons par ailleurs essayé de mettre en exergue l'influence de la nature de l'électrode et du substrat sur ces différentes propriétés, et ceci pour des structures planaires classiques de type EFE (Electrode/Ferroélectrique/Electrode).

Dans un premier temps, un état de l'art général a été synthétisé dans le premier chapitre dans le but d'éclaircir le lecteur sur le fait que les phénomènes d'interface sont diversement interprétés et qu'il existe différents modèles à ce sujet. Cette étude bibliographique a notamment permis de choisir parmi les nombreux modèles proposés dans la littérature (aussi pertinents l'un que l'autre puisque dans la plupart des cas, supportés par des résultats concrets obtenus sur des couches minces ferroélectriques), un (qui constituera le départ de notre étude) qui soit non seulement pertinent mais aussi facilement expérimentable. C'est la modélisation proposée par R. Bouregba que nous avons retenue. Non seulement simple à expérimenter, cette modélisation qui explique les effets d'épaisseur en couches minces ferroélectriques par les phénomènes d'interface, reste assez en accord avec (et inclut conjointement) les fondamentaux des deux grandes familles de modèles rencontrés dans la littérature : les modèles de la couche passive et ceux de potentiel de contact.

Cette modélisation a donc été utilisée par la suite pour l'étude de nos structures Pt/PZT/Pt, LNO/PZT/LNO, Pt/PZT/LNO/Si et LNO/PZT/Pt/Si. Les différentes étapes de croissance par pulvérisation cathodique de ces structures ont été détaillées dans le second chapitre. L'étude préalable en vue de l'optimisation des électrodes de LNO a permis d'observer non seulement une forte influence des conditions (température, environnement) de pulvérisation sur la stœchiométrie cible/film, mais aussi l'effet de la stœchiométrie en La et Ni sur la qualité de la structure pérovskite et la résistivité du LNO. Les qualifications par différentes techniques de microscopies (MEB et AFM) des films de PZT élaborés

simultanément et dans les mêmes conditions sur des électrodes de Pt/TiO_x et LNO ont montré que la structure (orientation cristallographique) et la microstructure (taille des grains) de la couche ferroélectrique sont totalement différentes d'une électrode inférieure de LNO à une de Pt/TiO_x et sont donc liées à la nature et aux propriétés de l'électrode inférieure. Manifestement la différence des propriétés des électrodes inférieures induit une différence en termes de sites de nucléation et nos résultats confirment les conclusions de P. Muralt sur l'influence de la couche de nucléation sur les propriétés structurales et microstructurales des films ferroélectriques. Les caractérisations des interfaces Pt/PZT et LNO/PZT par STEM/EDX montrent également que l'interface ferroélectrique/électrode est différente d'une électrode inférieure à l'autre. Le LNO s'avère une meilleure barrière contre la diffusion du Pb que le Pt/TiO_x. Par contre les zones de diffusions sont très limitées aux interfaces supérieures qu'il s'agisse du Pt ou du LNO. Cela s'explique par les plus faibles températures de recuit de cristallisation et stabilisation de l'électrode supérieure. Aussi nous avons noté que l'interface supérieure avait une forte influence sur la valeur de la permittivité, les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des films de PZT. Des valeurs de permittivité, polarisation maximale et $d_{33\text{eff}}$ plus élevées, ainsi que des valeurs plus faibles des champs coercitifs ont été notées sur les électrodes supérieures de LNO par rapport aux électrodes supérieures de Pt. L'orientation des films (selon les plans cristallographiques polycristallins sur platine et (001) sur LNO) influence également les valeurs de permittivité et le coefficient $d_{33\text{eff}}$, en faveur de l'orientation (100) au regard de la littérature.

L'application du modèle de R. Bouregba aux différentes structures citées précédemment a requis l'utilisation de quatre épaisseurs différentes (entre 200 et 800 nm) pour chacune des structures. Cela a permis à travers le traitement des données de mesures diélectriques et ferroélectriques, de déterminer des paramètres caractéristiques comme le potentiel de barrière V_{bi} à l'interface et la capacité d'interface C_i pour chaque structure globale Pt//Pt, LNO//LNO, Pt//LNO/Si et LNO//Pt/Si. Il est clairement apparu que la dépendance des propriétés électriques de l'épaisseur de la couche de PZT est une fonction de l'état de l'interface, et principalement l'interface supérieure. En effet c'est celle où semble se localiser principalement le potentiel statique interne et la couche diélectrique non ferroélectrique de faible capacité. Ainsi le fait que les structures Pt//Pt et Pt//LNO/Si présentent des capacités d'interface faibles explique la dégradation de la permittivité globale de la structure avec la diminution de l'épaisseur. Les interfaces supérieures de

Pt/PZT étant de surcroît chargées, les deux structures précédentes présentent une diminution de leurs champs coercitifs avec l'augmentation de l'épaisseur. En revanche pour les structures LNO//LNO et LNO//Pt/Si, l'électrode supérieure de LNO forme avec la surface du PZT, une interface moins dégradée en termes de capacité d'interface et celle-ci est beaucoup moins chargée. Ceci a des répercussions relativement positives sur les propriétés électriques : forte permittivité avec une dépendance négligeable en fonction de l'épaisseur, faibles champs coercitifs avec une dépendance négligeable en fonction de l'épaisseur. En termes de polarisation, on peut noter qu'avec l'interface supérieure Pt/PZT, la polarisation rémanente est quasiment constante dans la gamme d'épaisseur étudiée, ce qui n'est pas le cas avec l'interface LNO/PZT où la polarisation rémanente diminue avec l'épaisseur. Ces résultats ont été justifiés grâce notamment à des simulations et il ressort que la dépolarisation se manifeste à travers toutes les structures de capacité étudiées parce que dans tous les cas, il y a existence d'une interface diélectrique non ferroélectrique de capacité finie. Ceci explique qu'avec la diminution de l'épaisseur de la couche de PZT, le champ de dépolarisation augmente ; toutefois, avec une forte valeur de V_{bi} (cas des interfaces supérieures Pt/PZT de nos échantillons), le champ de dépolarisation est fortement compensé, au point que sa contribution à diminuer la polarisation rémanente est masquée. Soulignons que les caractéristiques de l'interface dépendent de ses propriétés chimiques, électroniques, etc. Celles qui sont dégradées le sont probablement à cause de la présence de défauts structuraux (dont l'origine est imputable à plusieurs différentes hypothèses : distorsion de maille, défauts d'oxygène, contraintes, dégradation de la surface du PZT par bombardement ionique lors de la pulvérisation de l'électrode, nature du contact (ohmique ou Schottky)...). Bien entendu, il faut garder à l'esprit qu'il n'y a pas que la nature du matériau qui conditionne son interface avec le PZT, il y a également ses conditions d'élaboration.

La fatigue ferroélectrique des films de PZT a été étudiée au chapitre IV. Les résultats révèlent que la perte en termes de polarisation et les variations du champ coercitif avec les cyclages répétitifs sont liées à l'effet des interfaces ferroélectrique/électrode. La fatigue serait donc liée à l'effet de la dégradation de ces couches d'interface sur la couche ferroélectrique qui reste intacte. Plus précisément, la dégradation de la polarisation se manifeste par la dégradation de la constante diélectrique de l'interface (diminution de la capacité d'interface) tandis qu'un phénomène d'injection de charges dans ces zones donne lieu à la création ou à l'augmentation du potentiel de barrière qui influence directement le champ coercitif. Conformément à la littérature, les films LNO/PZT/LNO sont ceux qui ne

fatiguent relativement pas (dans le cadre des conditions de fatigue de nos expériences). Dans ce même cadre, les films Pt/PZT/Pt sont ceux qui résistent le moins à la fatigue ferroélectrique. Nous avons également constaté que l'utilisation d'électrodes asymétriques (une électrode métallique et une électrode en oxyde pérovskite conducteur) n'était pas systématiquement une solution au problème de fatigue et que l'utilisation d'électrodes d'oxyde aux deux interfaces était nécessaire pour que le film de PZT soit plus résistant à la fatigue. Etant donné que la dégradation diélectrique de l'interface entraîne l'augmentation de la dépolarisation, nous avons émis l'hypothèse que la fatigue ferroélectrique et l'effet d'épaisseur (étudié au chapitre III) ont une cause commune qui est la dépolarisation. Un modèle de fatigue (« fatigue artificielle ») a été proposé et est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux et confirme l'analyse que nous proposons du phénomène. Aussi nous suggérons que la détérioration progressive des propriétés diélectriques et électrostatiques des interfaces (conduisant à la fatigue des condensateurs ferroélectriques) est liée un mécanisme de piégeage et de libération de charges injectées dans ces zones.

L'intérêt des électrodes de LNO, pour les performances des films de PZT, a été démontré à travers les chapitres précédents. Cependant les expériences avaient été menées sur un seul type de substrat (parce que classiquement utilisé en microélectronique), le silicium. Dans le dernier chapitre de cette thèse, nous avons abordé l'influence du substrat sur les propriétés en général, des films de PZT. Pour ce faire, la structure EFE utilisée est celle LNO/PZT/LNO parce que c'est celle qui s'est révélée la plus intéressante et le fait de la choisir nous situe dans une dynamique d'optimisation. Deux types de substrat ont été utilisés : le SiO₂/Si et le SrTiO₃ (STO). Nous avons ainsi pu étudier deux types de couches de PZT avec des modes de croissance différents : une couche hétéroépitaxiée sur STO et une couche texturée sur SiO₂/Si. Nous avons retenu de cette étude, l'importance de ne pas épaissir la couche de PZT au-delà d'une certaine gamme d'épaisseur si on veut avoir l'effet favorable de l'épitaxie sur les propriétés électriques. Il se pourrait que cette dépendance des propriétés électriques de la couche hétéroépitaxiée soit liée à l'évolution de paramètres de la couche de PZT tels que la mosaïcité des cristallites, le facteur de tétragonalité (matérialisé par le rapport c/a) et/ou les contraintes, etc. en fonction de l'épaisseur. Ceci est à confirmer par les résultats des analyses par figures de pôles en attente. Il a également été observé que la permittivité variait très peu en fonction de l'épaisseur pour un film hétéroépitaxié qu'un film texturé. Pour ces deux types de films l'endurance à la fatigue diminue (le film texturé est cependant plus endurant que celui hétéroépitaxié) pour les

faibles épaisseurs de la couche de PZT. Si pour le film hétéroépitéxié cela se justifie par l'augmentation des phénomènes d'injection de charges aux interfaces du fait des fortes polarisations qu'il présente, pour le film texturé, il s'agit de la dépendance des propriétés (diélectriques et ferroélectriques) électriques par rapport à l'épaisseur qui apparaît en-dessous d'une certaine gamme d'épaisseur pour la structure LNO/PZT/LNO et qui est corrélée à l'endurance à la fatigue. Cette dernière hypothèse témoigne de l'imperfection de l'interface LNO/PZT et du fait que les effets d'interface ont une manifestation relative en fonction des gammes d'épaisseur possibles pour le PZT en tant que matériau.

Perspectives :

L'étude de la structure EFE (Electrode/Ferroélectrique/Electrode) dans sa globalité nous a donné l'opportunité d'envisager des pistes d'études exploitables dans l'optique d'affiner la compréhension des effets d'interfaces en couches minces ferroélectriques et d'optimiser davantage l'intégration des films de PZT pour diverses applications innovantes :

- L'interface supérieure s'avère une zone critique dans la capacité EFE. Cependant nous en savons peu sur ses propriétés. Une étude haute résolution par microscopie électronique à transmission de la zone d'interface entre le film de PZT et ses électrodes supérieures permettrait d'apporter des précisions sur sa composition et ses propriétés électrochimiques.
- Les recuits sous oxygène en vue d'optimiser la résistivité des électrodes de LNO n'ayant pas été concluants, il nous semble intéressant de nous orienter vers la croissance de structures hybrides LNO/Pt. Cela devrait permettre d'améliorer la résistivité et la stabilité des électrodes. Il serait également judicieux de caractériser le contact LNO/Pt et observer, voire étudier son effet sur les propriétés des couches minces de structure Pt/LNO/PZT/LNO/Pt/Si.
- Il serait important d'étudier et de comprendre de façon exhaustive, comment les propriétés de l'électrode inférieure (LNO et Pt) influent sur la structure (orientation cristallographique) de la couche de PZT afin de mieux la contrôler.

- Etant donné qu'il est déjà possible de faire du PZT (001/100) et du PZT (110/101) sur LNO, il serait intéressant de pouvoir faire du PZT (111) sur LNO. Ceci pourrait susciter de l'intérêt pour certaines applications telles que les FERAM mais aussi il serait possible de mettre pleinement en exergue l'influence de l'orientation cristallographique uniquement sur les propriétés électriques des films de PZT. Pour cela il serait tout d'abord important de mettre au point une technique de croissance du LNO (111). A cet effet, il est probable qu'il faille faire usage de couches tampons.
- L'amélioration de l'interface LNO/PZT et l'expérimentation d'autres types d'électrodes en oxyde constituent des pistes intéressantes pour l'optimisation de l'intégration du PZT à l'échelle nanométrique.
- Dans la mesure où les effets d'interface n'ont pas une manifestation absolument similaire sur toutes les gammes d'épaisseur, il serait intéressant d'étudier et définir finement les épaisseurs critiques mises en jeu dans ce cadre. La modélisation proposée par R. Bouregba pourrait être améliorée en incluant dans son applicabilité, cet aspect de relativité des phénomènes d'interface à l'épaisseur de la couche active.

Annexe A :

Les titano-zirconate de plomb Pb (Zr, Ti) O₃

<i>I. Introduction</i>	235
<i>II. Description de la structure pérovskite</i>	235
<i>III. Diagramme de phase du système binaire PbTiO₃-PbZrO₃</i>	235
<i>IV. Applications du PZT</i>	238

I. Introduction

Les céramiques de titano-zirconates de plomb (PZT) ont été élaborées dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par [Jaffe *et al.*](#)¹. Aujourd'hui encore, les PZT sont parmi les pérovskites ferroélectriques les plus étudiés et les plus utilisés dans diverses applications (sous forme massive, en couche épaisse, en couche mince...) en raison de leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques remarquables.

II. Description de la structure pérovskite

Le PbZr_xTi_{1-x}O₃ a une structure de type pérovskite. Cette structure, dans sa forme la plus simple, présente une maille cubique (Cf. figure A.1).

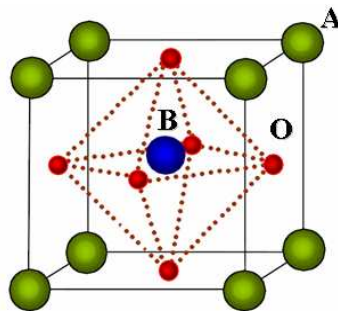


Figure A.1 : Structure pérovskite cubique ABO₃ [2].

Les cations A (Pb dans notre cas) de grand rayon sont situés aux sommets du cube, les cations B (Ti ou Zr) de plus petit rayon au milieu du cube et les atomes d'oxygène au centre des faces. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre duquel se trouve l'ion B.

III. Diagramme de phase du système binaire PbTiO₃-PbZrO₃

Le titanate de plomb PbTiO₃ est un composé ferroélectrique de structure pérovskite qui forme des solutions solides avec de nombreux autres matériaux de même structure. C'est le cas notamment du zirconate de plomb PbZrO₃, matériau antiferroélectrique qui

est soluble en toutes proportions avec le $PbTiO_3$ ³. La solution solide résultante (par substitution de cations Ti^{4+} par des cations Zr^{4+})² est le titano-zirconate de plomb $PbZr_xTi_{1-x}O_3$. La structure pérovskite cubique décrite précédemment ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie. En dessous de T_c , on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe x (système quadratique) et les axes x, y, z (système rhomboédrique) [Cf. figure A.2].

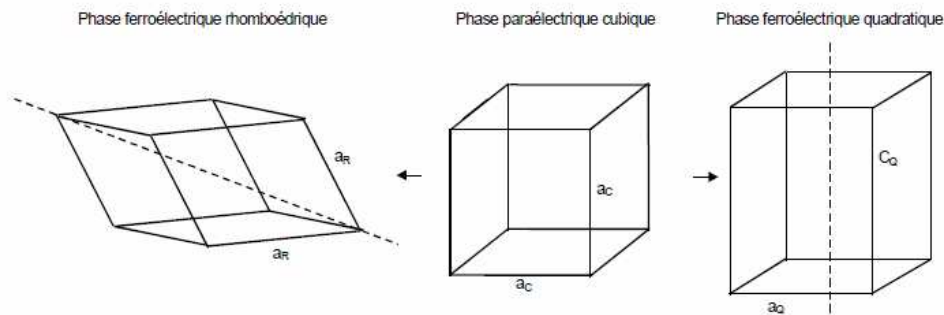


Figure A.2 : Distorsions de la structure pérovskite. Représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectriques.

La figure A.3 montre le diagramme de phase du mélange $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$, en fonction du pourcentage de mole de $PbTiO_3$ et de la température, proposé par B. Jaffe *et al.*⁴.

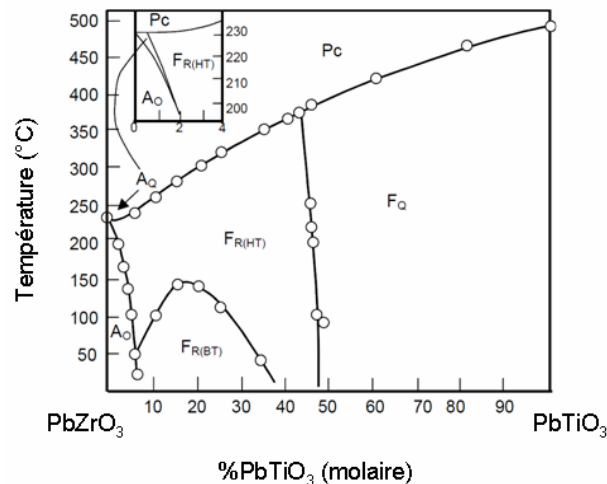


Figure A.3 : Diagramme de phase du PZT [4]. Les différentes phases sont : PC (Paraélectrique cubique)-FQ (Ferroélectrique quadratique)-FR(HT) [Ferroélectrique rhomboédrique (haute température)]-FR(BT) [Ferroélectrique rhomboédrique (basse température)]-AO (Antiferroélectrique orthorhombique)-AQ (Antiferroélectrique quadratique).

Quelle que soit la composition, au-dessus de la température de Curie T_c , le PZT passe de la phase ferroélectrique (ou antiferroélectrique) à la phase paraélectrique dans laquelle il cristallise dans le système cubique. Le matériau est alors non polaire car dans chaque maille, les barycentres des charges positives et négatives sont centrosymétriques : le PZT se comporte donc comme un diélectrique quelconque et sa polarisation est nulle. En-dessous de T_c , la distorsion de la maille via le décentrage de l'ion Ti ou Zr dans l'octaèdre constitué par les atomes d'oxygène fait que les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus. On parle d'une transition displacive. Les déplacements de l'ion Ti ou Zr se produisent suivant certaines directions privilégiées dépendant des éléments de symétrie du nouveau réseau cristallin. L'axe polaire est dirigé suivant la direction de la déformation. Suivant la composition, différentes structures correspondant à un état ferroélectrique ou antiferroélectrique existent.

L'état antiferroélectrique correspond à une concentration molaire située entre 0 et environ 6% de PbTiO₃ dans le PZT. Dans cette étroite gamme de composition à caractère antiferroélectrique (donc non piézoélectrique ⁵), on peut également déterminer une phase orthorhombique ou quadratique selon la température.

Selon les applications visées, l'état qui nous intéresse est l'état ferroélectrique. Et on peut remarquer qu'il existe deux structures correspondant à cet état :

- Une structure rhomboédrique pour un PZT riche en Zr. Cette phase possède un moment dipolaire permanent résultant de la déformation de la maille cubique. Il existe 8 directions de polarisation possibles qui correspondent aux axes [111] de la maille cubique ;
- Une structure quadratique pour un PZT riche en Ti. Cette phase présente également un moment dipolaire permanent. La polarisation s'effectue suivant 6 directions [100] équivalentes de la maille cubique.

Dans la phase ferroélectrique rhomboédrique, la polarisation spontanée P_s est parallèle aux axes [111] et dans la phase quadratique, elle est parallèle aux axes [001] ⁶. Les mélanges binaires des phases quadratiques et rhomboédriques sont ferroélectriques. Ces phases sont séparées par une zone appelée Frontière de Phase Morphotropique (FPM). La FPM a été décrite par plusieurs auteurs et ce qu'il en ressort est que non seulement la délimitation de cette zone est assez approximative, mais aussi la nature de la structure qui y prévaut n'est pas clairement définie.

- En 1974, [Ari-Gur](#)⁷ suggère l'existence d'une borne inférieure x_Q pour la phase quadratique (49% de PbTiO₃) et une borne supérieure x_R pour la phase rhomboédrique (64% de PbTiO₃) avec $x_Q < x_R$. Entre ces 2 limites les deux phases coexistent.
- En 1977, [Kagekawa](#)⁸ étudie également cette zone en comparant deux techniques d'obtention du PZT ; il mettra en évidence que la phase morphotrope ne peut être représentée par la coexistence des 2 phases, mais par le passage dans le matériau d'une monophasé quadratique au-dessus de $x = 0,53$ (x est le pourcentage molaire du PbTiO₃) à une monophasé rhomboédrique au-dessous de $x = 0,54$.
- Plus tard (en 1997), d'après les travaux de [Mishra et al.](#)^{9,10} également, la FPM correspond à un mélange biphasé quadratique/rhomboédrique pour des taux de zirconium compris entre 49 et 55%. D'après [Kagekawa](#)⁸ cette largeur de frontière dépend du procédé d'élaboration des céramiques et peut être modifiée en introduisant des dopants dans la structure pérovskite.
- Des études plus récentes (en 2000) révèlent que la FPM ne serait pas constituée, comme il est possible de le penser, d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique mais qu'il existerait également une phase monoclinique¹¹.

Bien que les chercheurs qualifient diversement la FPM d'un point de vue structural, ils sont tous d'accord sur le fait que dans cette zone, le PZT présente de fortes activités diélectriques et piézoélectriques. Ce qui de façon générale fait du PZT, un matériau largement utilisé pour diverses applications.

IV. Applications du PZT

Le domaine d'application du PZT est très vaste car il est possible d'exploiter soit les propriétés diélectriques, soit les propriétés ferroélectriques, soit les propriétés piézoélectriques (effet direct, effet inverse ou les deux alternativement) ou soit les propriétés pyroélectriques. Certaines de ces propriétés sont plus exploitables en couches minces. Pour d'autres applications, l'intégration à plus faible échelle du PZT constitue encore un enjeu technologique. Les tableaux [A.1](#) et [A.2](#) ci-dessous donnent une présentation non exhaustive des différentes applications du PZT en massif et en couches minces respectivement.

Propriété(s) du PZT	Définition	Application	Exemple(s)
Céramiques massives	La piézoélectricité Pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique pour les applications utilisant l'effet direct. Pouvoir transformer une énergie électrique en énergie mécanique pour les applications utilisant l'effet inverse.	Générateurs haute-tension	<ul style="list-style-type: none"> • l'allume-gaz • les déclencheurs de lance-roquettes • les amorces
		Emission d'ultrasons et transducteur des sons dans l'air, dans les solides et dans les fluides	<ul style="list-style-type: none"> • Sonars • Soudure • usinage et décollement de films minces (quelques centaines de microns) • micro-dispersion des fluides • contrôle non destructif • nettoyage de surface • en médecine : <ul style="list-style-type: none"> ○ soins dentaires ○ pulvérisation des calculs rénaux ○ imagerie médicale (échographie) • microphones de téléphones et hydrophones • enregistreur de pulsation • buzzer et autres tweeters • sirène
		Capteurs et actionneurs	<ul style="list-style-type: none"> • Tête d'impression des imprimantes "jet d'encre" • asservissement en tension dans l'industrie du textile • mesure de pression artérielle • actionneur de soupape • jauges de dureté, de contraintes • commande de petits mouvements en mécanique • actionneurs pour le positionnement précis de miroirs • moteurs

Tableau A.1 : Liste de quelques applications des PZT massifs [12].

	Propriété(s) du PZT	Définition	Application	exemple(s)
films minces de PZT	La pyroélectricité	apparition de charge déclenchée par une variation de température	principalement pour capter la chaleur ou le rayonnement infrarouge	<ul style="list-style-type: none"> capteur de rayonnement IR capteur d'empreinte digitale
	La ferroélectricité	Direction de polarisation d'un cristal pyroélectrique pouvant varier en fonction du champ	de plus en plus utilisé dans le domaine des mémoires	<ul style="list-style-type: none"> FeRAM FET ferroélectrique
	La permittivité	Constante caractérisant le diélectrique	Comme son ϵ_r est très élevé, il a permis une intégration des capacités (appelés céramiques)	<ul style="list-style-type: none"> capacités DRAM haute densité
	La piézoélectricité	<ul style="list-style-type: none"> Pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique pour les applications utilisant l'effet direct. Pouvoir transformer une énergie électrique en énergie mécanique pour les applications utilisant l'effet inverse. 	Capteurs et actionneurs	<ul style="list-style-type: none"> accéléromètre 3D & airbag® asservissement en tension dans l'industrie du textile mesure de pression artérielle actionneur de soupape jauges de dureté, de contraintes contrôle de petits mouvements en mécanique actionneurs pour le positionnement de miroirs et micro-miroirs moteurs et micro-moteurs

Tableau A.2 : Liste de quelques applications des PZT en couches minces [12].

Références :

- 1 B. Jaffe, R. S. Roth, S. Mazullo, Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics, J. Appl. Phys., vol. 25 (1954), pp. 809-810.
- 2 Gwenaël Le Rhun, Elaboration par pulvérisation cathodique et caractérisations électriques de films minces de PZT, Thèse de l'Université de Caen, 2004.
- 3 Benoit Guiffard, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore, Thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre : 99 ISAL 0074, 1999.
- 4 B. Jaffe, W. R. Cook Jr and H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, London: Academic press, 1971, 317 p.
- 5 Eric Boucher, Elaboration et caractérisation de céramiques de PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre : 2002ISAL0088, 2002.
- 6 M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, L.E. Cross, Ferroelectrics, 99, 13-25 (1989).
- 7 P. Ari-Gur, L. Benguigui, Solid State Com. 15 (1974), 1077.
- 8 Kagekawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, Solid State Com. 24 (1977), 769.
- 9 S. K. Mishra, A. P. Singh, D. Pandey, Thermodynamic nature of phase transitions in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. I. Structural studies, Philos. Mag. 76, N°2, pp. 213-226 (1997).
- 10 S. K. Mishra, A. P. Singh, D. Pandey, Thermodynamic nature of phase transitions in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. II. Dielectric and piezoelectric studies, Philos. Mag. 76, N°2, pp. 227-240 (1997).
- 11 B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite : The structure of Pb(Zr_{0,58}Ti_{0,42})O₃, Physical review B, vol. 61, N° 13, pp. 8687-8689 (2000).

12 Cyril Millon, Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques, Thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre : 03 ISAL 0029, 2003.

Annexe B :

La ferroélectricité

I. Définition 243

II. Température de Curie et transition de phase ferroélectrique-paraélectrique 244

 II.1 Le point de Curie..... 244

 II.2 Type et ordre de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique..... 244

III. Domaines et polarisation..... 245

I. Définition

La ferroélectricité est l'existence dans certains cristaux d'une polarisation électrique spontanée et permanente réversible sous l'action d'un champ électrique extérieur ¹. Le terme ferroélectricité a été choisi par Muller en 1935 à cause de l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique en fonction du champ électrique et celui de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les matériaux ferromagnétiques ².

La ferroélectricité est un sous-groupe de la pyroélectricité (qui se définit comme la faculté de certains cristaux à produire un courant électrique résultant de la variation de polarisation en réponse à une variation de température) comme le montre la figure B.1.

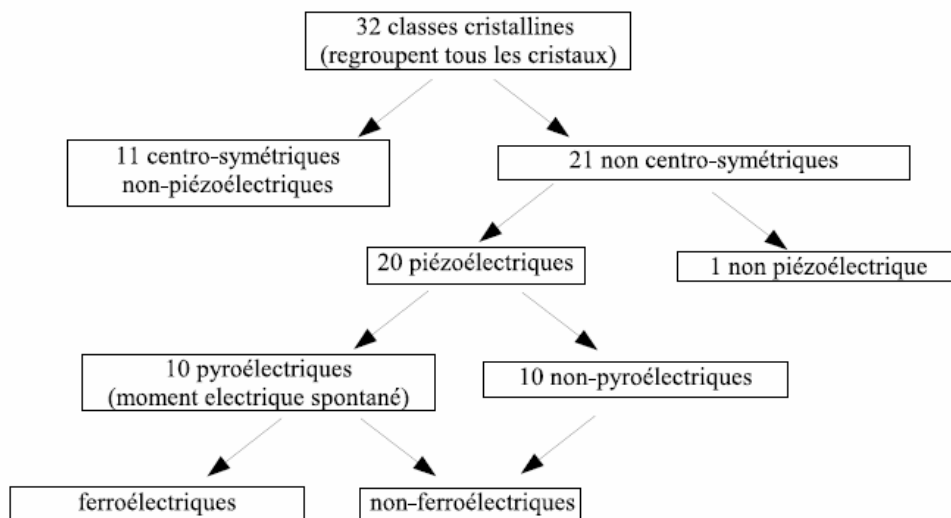


Figure B.1 : Hiérarchisation des classes cristallines.

Si nous ajoutons la notion de diélectricité, nous pouvons récapituler la classification comme suit :

Diélectrique → Piézoélectrique → Polaire → Pyroélectrique → Ferroélectrique

Il faut noter que le sens de la flèche indique une direction unique et non réciproque ; ainsi un matériau piézoélectrique (pour la définition, voir annexe C) est nécessairement diélectrique (la diélectricité traduit la propriété d'une substance à ne pas conduire le courant électrique ; la constante diélectrique est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu ³) mais la réciproque n'est pas vérifiée.

II. Température de Curie et transition de phase ferroélectrique-paraélectrique

II.1 Le point de Curie

Tel que nous l'avons déjà indiqué à l'annexe A, la polarisation rémanente, liée au parallélisme des dipôles n'existe que dans une certaine gamme de température. Pour chaque matériau ferroélectrique, il existe une température critique appelée température de Curie T_c . Au point de Curie, la constante diélectrique relative ε_r ($\varepsilon_r = \frac{\mathcal{E}}{\varepsilon_0}$) atteint

une valeur maximale (Cf. figure B.2) ; au-delà de ce point, survient une transition de phase - le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et ε_r suit la loi de Curie :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

avec C : constante de Curie, T : température absolue (K) et T_0 : température de Curie-Weiss (K).

La symétrie cristallographique de la phase paraélectrique est toujours plus élevée (i.e. le nombre des éléments de symétrie est plus important) que celle de la phase ferroélectrique et elle est généralement non polaire ².

II.2 Type et ordre de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique

Lors de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique, la polarisation apparaissant dans la phase ferroélectrique peut être la conséquence d'un déplacement relatif des ions de charges différentes au sein de la structure pérovskite, générant un moment dipolaire. La transition est alors une transition displacive (cas du PZT et du BST par exemple). La polarisation peut également être induite par une mise en ordre des dipôles électriques existants : il s'agit alors d'une transition ordre-désordre ⁴, rencontrée par exemple dans le KH_2PO_4 .

Les matériaux ferroélectriques se distinguent également en deux familles du fait de leur comportement à la transition de phase. La transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique est du 1^{er} ou du 2^{ème} ordre. En champ nul, pour une transition du 1^{er} ordre, la polarisation spontanée présente en fonction de la température une

discontinuité à T_c , tandis que dans le cas d'une transition du 2^{ème} ordre, le paramètre d'ordre s'annule continûment (Cf. figure B.2).

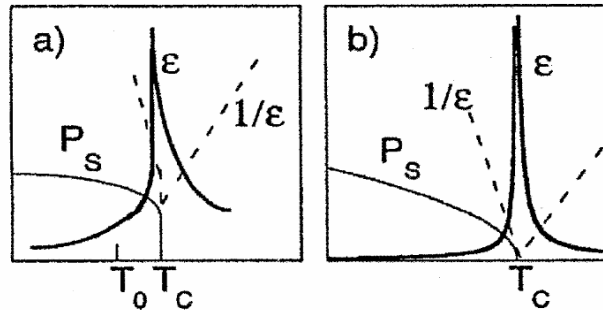


Figure B.2 : Evolution de la permittivité et de la polarisation spontanée pour une transition du premier ordre (a) et du deuxième ordre (b).

III. Domaines et polarisation

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont constituées de grains et de joints de grains. Chaque grain est composé de domaines séparés les uns des autres par des parois ou murs (de domaines) et chaque domaine peut avoir son axe de polarisation différemment orienté par rapport au domaine adjacent ; donc comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire ⁵. La structure cristalline fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs : 71° , 90° , 109° et 180° .

Sous l'action d'un champ électrique externe, les domaines dont la polarisation est voisine (selon leur angle initial) de celle du champ vont croître au détriment des domaines moins favorablement orientés. Ce processus appelé la polarisation du matériau est illustré à la figure B.3.

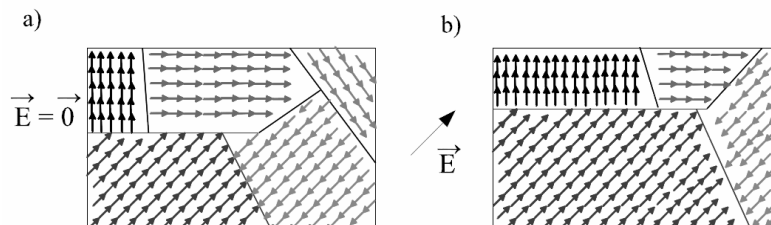


Figure B.3 : Illustration de l'évolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

Il faut savoir que le basculement des domaines à 180° se fait sans déformer la maille tandis que les autres domaines vont induire de fortes déformations pendant leur alignement. Seuls 65% et 53% des domaines seront réorientés pour un angle initial de 71° et 90° respectivement ⁵. Cette inégalité entraîne, lors d'un balayage en tension, la description d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe $P = f(E)$ et qui est la marque de la ferroélectricité (Cf. figure B.4).

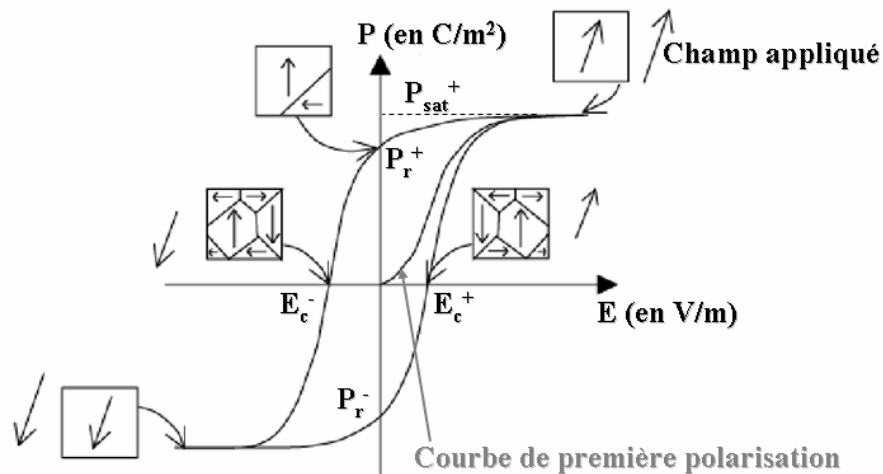


Figure B.4 : Allure générale de la courbe de première polarisation et cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferroélectrique.

Les données caractéristiques d'un cycle d'hystérésis ferroélectrique sont :

- La polarisation à saturation P_{sat} : c'est la polarisation obtenue sous un champ électrique maximal E_{max} ;
- La polarisation rémanente P_r : c'est la polarisation à champ nul ;
- Le champ coercitif E_c : c'est le champ pour lequel la polarisation du matériau est nulle. C'est également le champ minimal nécessaire pour inverser la polarisation.

Références :

- 1 Gabriel Vélou, Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisation électrique de couches minces ferroélectriques de PZT, Thèse de l'université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 1998.
- 2 Benoit Guiffard, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore, Thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre : 99 ISAL 0074, 1999.
- 3 Céline LEGRAND ép. BLACH, Caractérisation de couches minces de Titano-Zirconate de Plomb (PZT) par des modes électriques de la microscopie à champ proche, Thèse de l'université d'Artois, 2006.
- 4 Eric Boucher, Elaboration et caractérisation de céramiques de PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre : 2002ISAL0088, 2002.
- 5 Cyril Millon, Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, Thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre : 03 ISAL 0029, 2003.

Annexe C :

**Piézoélectricité et technique de mesure du coefficient $d_{33\text{eff}}$ par
interférométrie laser**

I. L'effet piézoélectrique 249

II. Caractérisation des propriétés piézoélectriques 251

III. Mesure du coefficient $d_{33\text{eff}}$ par interférométrie laser 252

I. L'effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique est un effet de couplage électromécanique réversible dont l'aspect mécanique est généralement caractérisé par les variables S (déformation) et T (contrainte). Les variables électriques sont P (ou D) et E qui sont respectivement la polarisation (ou excitation) électrique et le champ électrique. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un cristal sont représentées par le diagramme symbolique ¹ de la figure C.1.

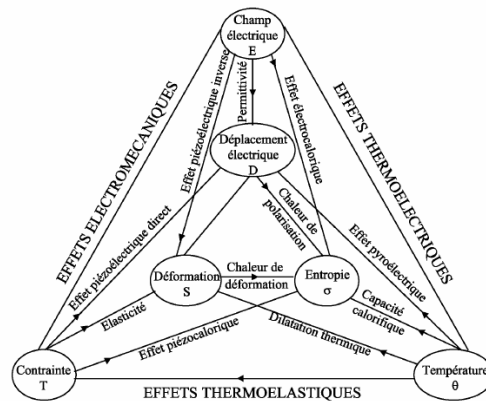


Figure C.1 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal.

L'effet piézoélectrique direct se définit comme la propriété qu'a le matériau (piézoélectrique) à se charger en surface lorsqu'une contrainte lui est appliquée tandis que l'effet inverse se caractérise par une déformation du matériau (piézoélectrique) en réponse à un champ électrique. Ces deux effets sont illustrés à la figure C.2.

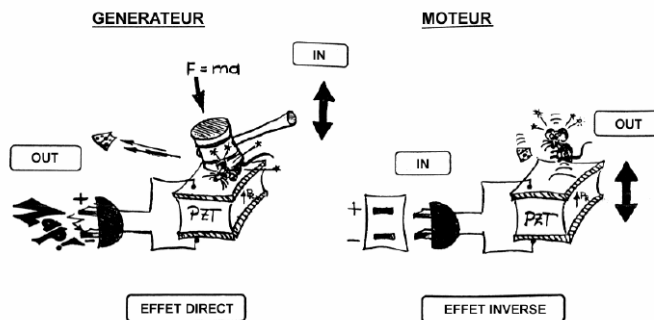


Figure C.2 : Illustration des effets piézoélectriques.

Pour décrire le couplage entre les deux formes d'énergie dans un matériau piézoélectrique (mécanique et électrique), on néglige l'énergie thermique. Selon le choix des variables indépendantes (imposées par les conditions aux limites de la sollicitation extérieure sur l'échantillon étudié), les relations piézoélectriques se présentent sous forme d'équations tensorielles. Dans ces équations, trois types de variables interviennent : coefficients purement électriques, coefficients purement mécaniques, coefficients mixtes traduisant le couplage entre les deux premières catégories. Les propriétés mécaniques d'un matériau dépendent de ses constantes élastiques, paramètres qui définissent la relation existant entre les déformations S_i et les contraintes T_i . De la même façon, les propriétés électriques sont caractérisées par les constantes diélectriques qui associent les composantes du déplacement diélectrique D_i à celles du champ électrique E_i ².

Variables indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$D = dT + \varepsilon^T E$	$S = s^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T D - gT$	$S = s^D T + g^t D$
E, S	$D = \varepsilon^S D + eS$	$T = c^E S - e^t E$
D, S	$E = \beta^S D - hS$	$T = c^D S - h^t D$

Tableau C.1 : Equations piézoélectriques.

Abréviations	définitions	Type d'énergie	taille des matrices
D	Induction électrique $C.m^{-2}$	ELECTRIQUE	(3,1)
E	Champ électrique en $V.m^{-1}$		(3,1)
ϵ	Permittivité électrique en $F.m^{-1}$		(3,3)
β	Constante d'imperméabilité diélectrique en $m.F^{-1}$		(3,3)
S	Déformation relative	MECANIQUE	(6,1)
T	Contrainte en $N.m^{-2}$		(6,1)
s	Compliance $m^2.N^{-1}$		(6,6)
c	Raideur élastique $N.m^2$		(6,6)
d	Constante piézoélectrique: proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul ou constant en $C.N^{-1}$ ou $m.V^{-1}$	PIEZOLECTRIQUE	(3,6)
e	Constante piézoélectrique: proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant en $C.m^2$		(3,6)
g	Constante piézoélectrique: proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction nulle ou constante en $m^2.C^{-1}$		(3,6)
h	Constante piézoélectrique: proportionnalité entre la déformation et le champ à induction nulle ou constante en $V.m^{-1}$ ou $N.C^{-1}$		(3,6)

Tableau C.2 : Glossaire des symboles dans la piézoélectricité.

II. Caractérisation des propriétés piézoélectriques

Tel qu'il existe différents coefficients piézoélectriques, il existe également différentes méthodes de caractérisation des propriétés piézoélectriques des couches minces de PZT (ou d'autres matériaux piézoélectriques) qui sont reportées dans la littérature. Des travaux mettent en évidence la détermination du coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} par interférométrie laser ^{3, 4}, par microscopie à force atomique piézoréponse ^{5, 6} et par la méthode de pression pneumatique ⁷. D'autres chercheurs ont mesuré le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} de couches minces par flexion mécanique de wafer ⁷. Il est possible de déduire directement le coefficient e_{31} de ces mesures en divisant le coefficient d_{31} par le module d'Young du matériau. Il est également possible de le mesurer par le montage de la poutre encastrée ⁸. Ce sont en général ces trois coefficients qui sont les plus recherchés pour évaluer les potentialités

d'un matériau pour son utilisation dans des microsystèmes de type actionneur, capteur etc.

III. Mesure du coefficient $d_{33\text{eff}}$ par interférométrie laser

Le coefficient piézoélectrique mesuré dans le cas de notre étude est le coefficient d_{33} qui traduit l'aptitude du matériau piézoélectrique à se déformer dans la direction longitudinale par rapport au champ électrique et sous l'effet de ce dernier (effet inverse de la piézoélectricité). Un exemple de représentation topographique 3D de la réponse piézoélectrique d_{33} d'un film de Pt/PZT/Pt est montré sur la figure C.3. Il faut dire que la caractérisation piézoélectrique des films minces est moins aisée que celle des matériaux massifs. La structure composite {substrat-film} est à l'origine de ces difficultés. En effet, la présence du substrat va engendrer des modifications du matériau déposé en film mince. Ce dernier se comportera dès lors différemment du même matériau sous sa forme massive. La méconnaissance des propriétés intrinsèques (compliance, coefficient de raideur, ...) du matériau en film mince est un autre handicap majeur. Il en résulte que les différents coefficients piézoélectriques (d_{31} , d_{33} , d_{15} ou e_{31} , e_{33} et e_{15}) mesurés sur des films minces de PZT, ou autres, ne correspondent pas aux valeurs mesurées sur le matériau massif relatif. On indique ainsi par un indice « eff » les coefficients mesurés sur les films, on parle dans ce cas de coefficients effectifs.

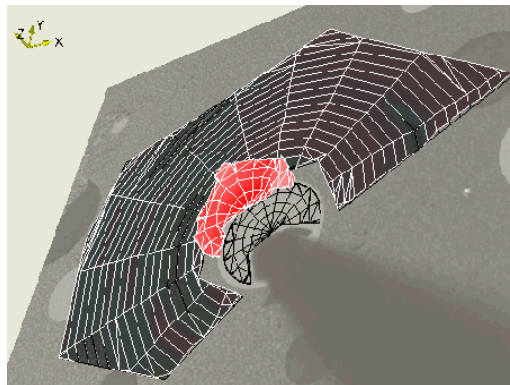


Figure C.3 : Représentation topographique en 3D de la réponse piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ mesurée sur une électrode supérieure de Pt (\varnothing 150 μm) du PZT/Pt/TiO_x/Si soumis à un champ électrique [expérience faite lors d'une démonstration d'un nouveau système de mesure par la société Polytec] : La tension appliquée et la déformation mesurée sont perpendiculaires au plan du substrat (axe z).

La figure C.4 présente l'organigramme du banc de mesure du coefficient d_{33} de l'équipe MIMM. Comme les mesures se font sur des échantillons dont les électrodes sont de tailles micrométriques, l'interféromètre a été adapté sur une binoculaire Olympus BX51. Il est également équipé d'une caméra permettant de visualiser l'échantillon sur un écran. Avec ce système, il est possible d'effectuer des mesures de vibration sur une bande passante allant de 1Hz à 2MHz. De plus, le très faible diamètre du point de mesure ($\approx 15\mu\text{m}$) permet de réaliser des analyses très localisées.

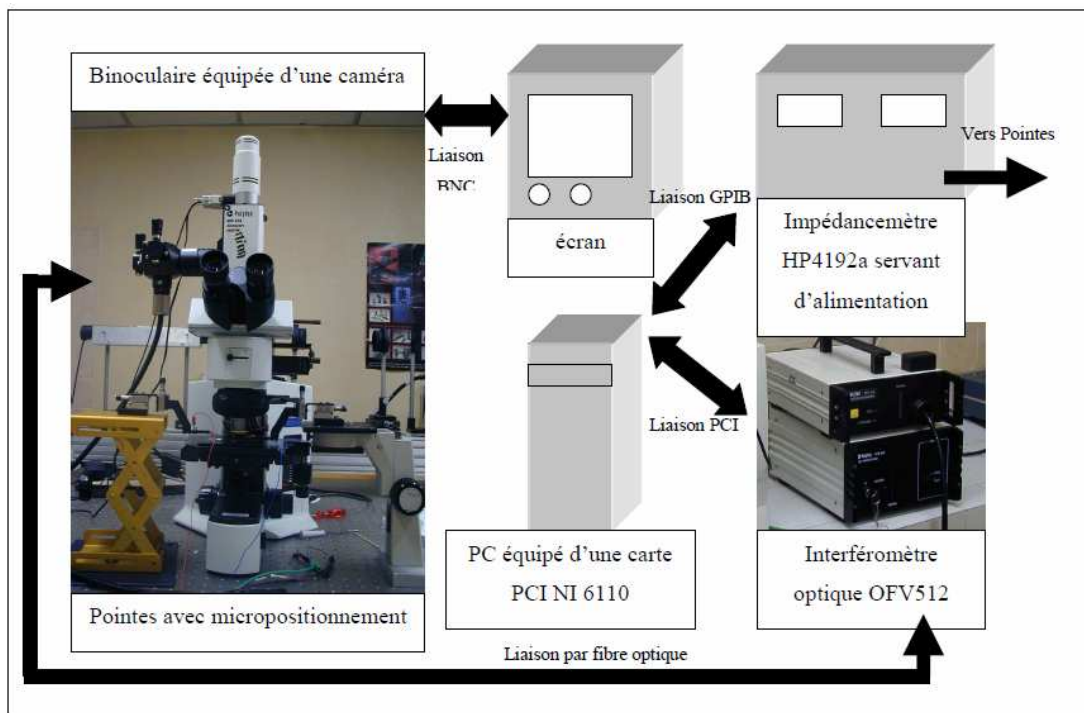


Figure C.4 : Organigramme du banc de mesure piézoélectrique de l'équipe MIMM [9].

Le système de mesure de l'équipe MIMM est très simple d'utilisation même si quelques préparations et adaptations des films piézoélectriques (collage de l'échantillon et mesures sur des électrodes supérieures de faible diamètre i.e. $\varnothing 150\mu\text{m}$ au plus) sont nécessaires afin de supprimer l'effet de vibration du substrat (qui apporte une contribution piézoélectrique à la mesure) et diminuer la dépendance en fréquence de la mesure (ceci permet notamment de supprimer les fréquences de résonance du système couche mince + substrat). Les réponses piézoélectriques obtenues sont semblables à celles mesurées avec l'interféromètre « classique » double faisceau. Il faut préciser que la mise au point de ce banc de mesure a été une partie du travail de [Romain Herdier](#)⁹

durant sa thèse. Le coefficient d_{33eff} est lié au signal d'excitation alternatif par la relation (C.1) ci-dessous.

$$d_{33eff} = \frac{\Delta l}{V_{ac}} \quad (\text{C.1})$$

où Δl est l'amplitude de la vibration et V_{ac} l'amplitude du petit signal alternatif.

Références :

- 1 S. B. Lang, *Ferroelectrics and related phenomena*, New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1974, 562 p.
- 2 Abdelmjid Benayad, *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation et application*, thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre 2005-ISAL-00129 (2005).
- 3 Z. Kighelman, D. Damjanovic et N. Setter, Electromechanical properties and self polarization in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films, *J. Appl. Phys.* vol 89(2), pp. 1393-1401, 2001.
- 4 Z. Kighelman, D. Damjanovic, A. Seifert, L. Sagalowicz et N. Setter, Relaxor behavior and electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films, *Applied Physics Letters*, vol 73(16), pp. 2281-2283, 1998.
- 5 V. Nagarajan, S. P. Alpay, C. S. Ganpule, B. K. Nagaraj, S. Aggarwal, E. D. Williams, A. L. Roytburd and R. Ramesh, Role of substrate on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial lead magnesium niobate-lead titanate relaxor thin films, *Appl. Phys. Lett.* vol 77(3), pp. 438-440, 2000.
- 6 A. Ferri, A. Da Costa, R. Desfeux, M. Detalle, G.S. Wang et D. Remiens, Nanoscale investigations of electrical properties in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films deposited on platinum and LaNiO_3 electrodes by means of local piezoelectric response, *Integrated Ferroelectrics*, vol 91(1), pp. 80-96, 2007.
- 7 J. H. Park, F. Xu, S. Trolier-McKinsty, Dielectric and piezoelectric properties of sol-gel lead magnesium niobium titanate films with different textures, *J. Appl. Phys.* Vol 89(1), pp. 568-74, 2001.
- 8 E. Cattan, T. Haccart et D. Remiens, e_{31} piezoelectric constant measurement of lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.* vol.86(12), pp.7017-7023, 1999.

9 Romain Herdier, Etude de films minces de matériaux à forte potentialité de déformation destinés la réalisation d'actionneurs pour le contrôle santé de structures, thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (2008).

« Si l'homme était parfait, il serait Dieu. » [Voltaire] - *Lettres philosophiques*

Résumé

Les titanate-zirconate de plomb PbZrTiO_3 (PZT) de structure pérovskite sont largement utilisés dans l'industrie de l'électronique en raison de leurs excellentes propriétés diélectriques et électromécaniques. Le contexte actuel de l'innovation technologique est la miniaturisation et l'allègement des produits tout en garantissant une fiabilité accrue. Aujourd'hui, nous sommes dans l'ère de la nanotechnologie et à cette échelle les effets d'interface Electrode/Ferroélectrique sur les propriétés des structures appelées classiquement MIM (Métal/Isolant/Métal) deviennent substantiels. L'objectif de cette thèse est d'étudier ces effets sur les propriétés des couches minces de PZT déposées par pulvérisation cathodique rf magnétron. L'étude est basée sur la modélisation de la structure MIM comme des capacités en série : la capacité ferroélectrique et celles des interfaces non ferroélectriques. Les investigations expérimentales ont montré que les effets d'épaisseur sont causés par les effets d'interface qui sont la manifestation de la capacité d'interface chargée par un potentiel interne. La nature [oxyde (LaNiO_3) ou métal (Pt)] de l'électrode supérieure a une influence significative en termes d'effets d'épaisseur (sur les grandeurs ϵ_r , E_c , $d_{33\text{eff}}$) tandis que celle inférieure conditionne principalement la microstructure de la couche de PZT. Le LNO (un oxyde pérovskite) se révèle un matériau prometteur pour limiter les effets d'interface. La fatigue ferroélectrique qui s'est avérée en corrélation avec les effets d'épaisseur est une conséquence de la dégradation de l'interface. La structure LNO/PZT/LNO a une bonne endurance à la fatigue et est moins encline aux effets d'épaisseur. Une modélisation de la fatigue a été proposée à partir des données expérimentales. L'ultime étape de cette thèse a mis en exergue l'effet de la nature du substrat sur le mode de croissance et les propriétés électriques des films de PZT.

Title : Study of the interface effects on the low frequency properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin films.

Abstract

The lead zirconate titanate PbZrTiO_3 (PZT) of perovskite structure are widely used in the electronics industry due to their excellent dielectric and electromechanical properties. The current context of technological innovation is the miniaturization and lightening of products while ensuring greater reliability. Today is the era of nanotechnology and at this scale, the effects of interface Electrode/Ferroelectric on the properties of the structures classically called MIM (Metal/Insulator/Metal) become substantial. This thesis aims at studying these effects on the properties of PZT thin films deposited by rf magnetron sputtering. The study is based on modeling of the MIM structure as capacitances in series : the ferroelectric capacitance and those of non-ferroelectric interfaces. Experimental investigations have shown that size effects are caused by the interface effects that are the manifestation of the interface capacitance charged by an internal potential. The nature [oxide (LaNiO_3) or metal (Pt)] of the top electrode has a significant influence in terms of size effects (on the parameters ϵ_r , E_c , $d_{33\text{eff}}$) while the bottom one mainly affects the microstructure of the PZT layer. LNO (a perovskite oxide) is a promising material for limiting the interface effects. The ferroelectric fatigue which is correlated with size effects is a consequence of degradation of the interface. The LNO/PZT/LNO structure has good fatigue endurance and is less prone to size effects. A modeling of fatigue has been proposed from experimental data. The final stage of this thesis has highlighted the effect of the nature of the substrate on the growth mode and the electrical properties of PZT films.

Discipline : Electronique (*Spécialité Micro-ondes et Microtechnologies*)

Mots clés : PZT, LNO, Pt, couches minces, pérovskite, interface, électrode, substrat, silicium, STO, pulvérisation cathodique, fatigue, diélectrique, piézoélectrique, ferroélectrique, épaisseur, métal, oxyde, modélisation

Keywords : PZT, LNO, Pt, thin films, perovskite, interface, electrode, substrate, silicon, STO, sputtering, fatigue, dielectric, piezoelectric, ferroelectric, thickness, metal, oxide, modeling

Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis
Le Mont Houy – 59313 Valenciennes Cedex 9

Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologie-UMR CNRS 8520
Département Opto-Acousto-Electronique
Equipe Matériaux et Intégration en Micro-électronique et pour les Micro-systèmes
Cité Scientifique, Bâtiment P3
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex-FRANCE.