



HAL
open science

Couches minces d'oxydes pyroélectriques épitaxiées sur Si pour la récupération d'énergie thermique

Rahma Moalla

► **To cite this version:**

Rahma Moalla. Couches minces d'oxydes pyroélectriques épitaxiées sur Si pour la récupération d'énergie thermique. Autre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT: 2016LYSEC050 . tel-01673837

HAL Id: tel-01673837

<https://theses.hal.science/tel-01673837>

Submitted on 1 Jan 2018

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 de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON opérée
au sein de l'Ecole Centrale de Lyon**

Ecole Doctorale : Electronique Electrotechnique et Automatique

Spécialité de doctorat : Dispositifs de l'Électronique Intégrée

Préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Soutenue publiquement le 09/12/2016, par :

Rahma MOALLA

**Couches minces d'oxydes pyroélectriques épitaxiées sur Si
pour la récupération d'énergie thermique**

Devant le jury composé de :

M. Philippe Lecoer	Professeur, Université Paris-Sud	Président
Mme. Maryline Guilloux-Viry	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
M. Hamadi Khemakhem	Professeur, Université de Sfax	Rapporteur
M. Brahim Dkhil	Maître de Conférences, Ecole Centrale de Paris	Examineur
M. Christian Seassal	Directeur de Recherche CNRS, INL	Directeur de thèse
M. Romain Bachelet	Chargé de Recherche CNRS, INL	Encadrant de thèse
M. Nicolas Baboux	Maître de Conférences, INSA de Lyon	Co-encadrant de thèse
M. Gaël Sebald	Professeur, INSA de Lyon et Université de Tokyo	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) de l'université de Lyon principalement sur site de l'Ecole Centrale de Lyon et partiellement sur le site de l'INSA de Lyon, grâce au support financier de la région Rhône-Alpes. Je tiens à remercier la directrice de l'INL, Catherine Bru-Chevallier, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire ainsi que Christian Seassal, directeur adjoint de l'INL, d'avoir accepté la direction de ma thèse.

Je remercie tout particulièrement Romain Bachelet, mon encadrant de thèse, pour son attention à mes travaux, ses conseils avisés et son aide scientifique valeureuse qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, son écoute, sa sympathie et surtout ses efforts remarquables pour garantir le déroulement de la thèse dans les meilleures conditions possibles. Je tiens également à remercier Nicolas Baboux, mon co-encadrant de thèse, pour ses remarques méticuleuses, sa rigueur et son implication. Merci pour m'avoir accompagnée pendant mes manipes électriques et pour le temps qu'il m'a consacré. A ses côtés, j'ai appris l'art de manipuler les câbles et surtout d'aller plus loin dans les analyses des résultats. Les mots sont toujours insuffisants, en bref, il était au "top-top" (dans le bon sens du terme). A tous deux, je vous dis merci pour vos conseils et vos recommandations. Merci pour m'avoir fait confiance. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec vous.

Je remercie vivement Maryline Guilloux-Viry et Hamadi Khemakhem d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Philippe Lecoœur et Brahim Dkhil pour leur participation à mon jury de thèse en tant que examinateurs. Merci aussi à Gaël Sebald d'avoir accepté l'invitation pour être parmi les membres du jury. Je le remercie également, en tant qu'experte de la pyroélectricité, pour les discussions très fructueuses et enrichissantes que nous avons eues pendant la thèse. Merci à l'ensemble des membres du jury pour leurs remarques pertinentes sur la qualité du manuscrit et les résultats obtenus.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble de l'équipe hétéroépitaxie et nanostructures, au sein de laquelle j'ai effectué ma thèse, en commençant par ses responsables Michel Gendry et Guillaume Saint-Girons, merci pour m'avoir bien accueillie

dans l'équipe. Un grand merci également aux sauveurs de la salle d'épitaxie, Philippe Regreny, Jean-Baptiste Goure et Claude Botella. Merci Philippe pour tes conseils et ton efficacité. JB, pour ta magie à sauver des mols avant qu'ils retrouvent les fonds des bâtis, sans oublier les grandes discussions avec Claude et ses fameux programmes Labview délicatement préparés pour toutes les demandes et à tous les goûts. Je dis merci aussi à Geneviève Grenet pour son aide précieuse à déchiffrer les mystères de l'XPS et à José Penuelas, pour les discussions intéressantes dans des espaces réciproques. Merci à Adrian Carretero-Genevrier, l'andalou qui changeait l'ambiance de l'étage simplement par sa présence. Je tiens à remercier, en plus des personnes citées précédemment, tous les autres membres de l'équipe: Alexandre Danescu, Bertrand Vilquin, Christelle Yeromonahos et Hervé Dumont.

Je remercie tous les doctorants et post-doctorants de l'équipe, les anciens et les nouveaux avec qui j'ai passé de très bons moments. Je commence par les plus anciens : Djawhar, Ludo, JB2 et Lamis, nous avons eu peu de temps pour échanger et bien se connaître mais vous avez bien marqué ma première année de thèse. Merci à Nasser pour les belles soirées et les très bons plats, à Jeanne et Hélène, avec qui j'ai partagé le bureau pendant deux ans, pour votre soutien à des moments délicats. Merci aussi à Mihai, Amaury, Baba et Marco pour les moments sympathiques passés ensemble. Je remercie Louise pour les coups de mains (tu sais bien maintenant tout ce qu'il ne faut pas faire à la dernière minute) et François pour sa touche d'humour apportée au bureau. Je n'oublie pas les nouveaux arrivants Ali et Mohamed qui ont récemment intégré l'équipe. Je clôture ma liste par les personnes avec qui j'ai passé le plus de temps (quasiment la totalité de ma thèse) : Lucie, Benjamin et Marie. Tellement de choses partagées ensemble que je ne trouve pas les mots qu'il faut pour vous remercier. Je me rappellerai toujours de nos rigolades, des vendredites, des moments (des fois difficiles et des fois fous) passés ensemble ! Un énorme merci à vous.. A la team qui se connaît, les soirées jeux vont me manquer ! Enfin, je souhaite un bon déroulement (et bonne fin pour certains) de thèse pour les doctorants et une bonne réussite dans la carrière professionnelle pour les "déjà docteurs".

J'aimerais maintenant remercier tous les personnels de la salle blanche en particulier Radoslaw Mazurczyk, Pierre Cremillieu et Brice Devif, sans eux la salle blanche n'aurait jamais aussi bien fonctionné. Je remercie également Aziz Benamrouche pour son aide à la réalisation des images AFM

Je tiens à remercier l'équipe des enseignants avec laquelle j'ai effectué mon monitortat pendant les trois ans, en particulier Yves Robach pour m'avoir donné cette opportunité.

Je remercie aussi les collègues de l'INL à l'INSA avec qui j'ai pu collaborer: Simon Martin, David Albertini et Brice Gautier. Je retiendrai les discussions plus ou moins scientifiques avec Simon dans les couloirs de l'INL ainsi que les blagues de David.

Mes remerciements vont aussi à Sylvie Goncalves, Martine Verdenelli et Emmanuelle Foltzer pour leur disponibilité et leur aide administrative, sans oublier l'efficacité exceptionnelle de Patricia Dufaut. Je remercie de même Laurent Carrel et Raphael Lopez qui étaient toujours là pour remédier à tout problème d'informatique.

Je remercie les personnes avec qui j'ai collaboré pendant cette thèse pour les échanges fructueux: Gael Sebald, Stephane Monfray, Emmanuel Defay, Gwenael LeRhun, Florencio Sanchez, Corinne Champeaux Matthieu Bugnet,...

Pour finir, j'adresse mes sincères remerciements à mes amis et ma famille, en particulier mes chers parents, ma sœur et mes frères pour leur soutien, pour leur présence, pour tout...

Contenu

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Contexte, état de l'art, définitions et objectifs de la thèse.	3
1.1 Contexte : la gestion de l'énergie dans les dispositifs microélectroniques ...	4
1.1.1 Enjeux énergétiques et sociétaux.....	4
1.1.2 L'énergie thermique : Gestion et conversion "thermique - électrique".....	6
1.1.2.1 Les matériaux thermoélectriques.....	7
1.1.2.1 Les matériaux pyroélectriques	8
1.2 La pyroélectricité.....	9
1.2.1 Brève histoire.....	9
1.2.2 Généralités	10
1.2.2.1 Définitions.....	10
1.2.2.2 Facteurs de mérite.....	11
1.2.2.3 Conversion de l'énergie pyroélectrique.....	13
1.2.3 Les pyroélectriques ferroélectriques	14
1.2.4 Coefficient pyroélectrique : Différentes contributions	19
1.2.5 Effet électro-calorique.....	24
1.3 Contexte de l'intégration sur Si et objectifs de la thèse	27
1.3.1 Enjeux et stratégie	27
1.3.2 Objectifs de la thèse	30
Chapitre 2 : Techniques de croissance et de caractérisation.....	31
2.1 Introduction	32
2.2 Techniques de croissance.....	32
2.2.1 Epitaxie par jets moléculaires (MBE).....	32
2.2.2 Pulvérisation cathodique	34
2.2.3 Sol-gel	36
2.2.4 Elaboration des électrodes supérieures.....	37
2.2.4.1 Electrodes pour capacité à armatures parallèles.....	37
2.2.4.2 Electrodes pour capacité coplanaire : Peignes interdigités	39
2.3 Caractérisations structurales	41
2.3.1 Reflective High-Energy Electron Diffraction : RHEED	41
2.3.2 Diffraction des Rayons X (XRD).....	45

Contenu

2.3.3	Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS).....	48
2.3.4	Microscopie à force atomique (AFM), et piézoélectrique (PFM)	49
2.4	Caractérisations électriques.....	50
2.4.1	Mesure de conduction électrique I-V	50
2.4.2	Mesure de la capacité C-V	53
2.4.3	Mesure des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E	54
2.4.4	Caractérisations pyroélectriques : Etat de l'art et techniques utilisées	60
2.4.4.1	Mesure statique de l'effet pyroélectrique	60
2.4.4.2	Mesure dynamique de l'effet pyroélectrique.....	62
2.4.5	Montages utilisés pour les caractérisations électriques.....	64
2.4.5.1	Station sous pointes	64
2.4.5.2	Cryostat	64
2.5	Conclusion.....	65
Chapitre 3 : Optimisations de l'élaboration et effets structuraux.....		67
3.1	Introduction	68
3.2	Croissance sur substrat de SrTiO₃ : préparation de la surface.....	68
3.3	Intégration des oxydes sur silicium <i>via</i> la couche tampon SrTiO₃	69
3.3.1	Elaboration de la couche SrTiO ₃ /Si (par MBE)	69
3.3.1.1	Préparation du substrat : traitement chimique.....	70
3.3.1.2	Passivation de la surface de Si	70
3.3.1.3	Croissance et cristallisation de SrTiO ₃	72
3.3.2	Structure cristalline et morphologie de surface de SrTiO ₃ /Si.....	74
3.4	Croissance des électrodes inférieures de SrRuO₃ (par pulvérisation cathodique)	76
3.4.1	Introduction	76
3.4.2	Optimisation de la croissance de SrRuO ₃	78
3.5	Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ réalisé par voie Sol-gel.....	82
3.5.1	Croissance des couches minces de Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	82
3.5.2	Effet de la différence du coefficient de dilatation thermique entre la couche et le substrat	84
3.5.3	Effet de l'épaisseur	89
3.5.4	Etude de la structure en température.....	92
3.5.5	Effet de la qualité cristalline.....	97
3.6	Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ réalisé par épitaxie par jet moléculaire (MBE).....	98
3.6.1	BaTiO ₃ /STO-Nb	99
3.6.1.1	Effet de l'épaisseur sur la structure	99
3.6.1.2	Effet du recuit sur la structure.....	103

Contenu

3.6.2	Instabilités de BaTiO ₃ sur SrRuO ₃ /SrTiO ₃ (/Si).....	104
3.6.3	Effet de super-réseaux: Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ vs super réseau [7BaTiO ₃ /3SrTiO ₃].....	108
3.7	Caractérisation structurale de BaTiO₃ et Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ élaborés par PLD	113
3.7.1	BaTiO ₃	113
3.7.2	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	115
3.8	Conclusion.....	116
Chapitre 4 : Propriétés électriques		119
4.1	Introduction	120
4.2	Anisotropie des propriétés diélectrique, ferroélectrique et pyroélectrique	120
4.2.1	Mesures hors plan (OOP).....	120
4.2.2	Mesures dans le plan (IP).....	123
4.3	Effet de la qualité cristalline (PZT epitaxié vs PZT texturé).....	129
4.4	Influence de la configuration de mesure électrique: Top-Top et Top-Bottom	132
4.5	Effet de l'asymétrie des électrodes.....	136
4.5.1	Cas du PZT.....	136
4.5.2	Cas du Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ fait par PLD.....	137
4.5.3	Cas du BaTiO ₃ fait par PLD.....	140
4.6	Effet des lacunes d'oxygène sur les propriétés du BTO.....	142
4.6.1	Caractérisations macroscopiques	142
4.6.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique	143
4.7	Conclusion.....	145
Chapitre 5 : Détails des mesures pyroélectriques et effet électrocalorique		147
5.1	Introduction	148
5.2	Mesures indirectes du coefficient pyroélectrique dans le PZT.....	148
5.2.1	Extraction du coefficient pyroélectrique à partir des cycles P-E.....	148
5.2.2	Influence de la relaxation ferroélectrique.....	151
5.3	Mesures pyroélectriques dynamiques à champ électrique nul.....	154
5.3.1	Mesure directe du courant pyroélectrique.....	154
5.3.2	Influence du mouvement des parois des domaines.....	157
5.3.3	Mesures pyroélectriques par des oscillations de températures.....	161
5.4	Mesures Dynamiques sous champ électrique.....	163
5.5	Discussion	167

Contenu

5.6	Evaluation de l'effet électro-calorique dans le PZT.....	168
5.7	Conclusion.....	171
	Conclusion et perspectives	173
	Bibliographie.....	177

Introduction Générale

Le développement des équipements électroniques portables, des réseaux de capteurs sans fil (WSN) et de l'internet des objets connectés (IoT) d'une part, et la hausse de la demande d'énergie d'autre part, suscite l'intérêt des dispositifs de récupération d'énergie pour la conception de systèmes autoalimentés. Cette voie, de plus en plus recherchée, repose sur l'exploitation des énergies ambiantes pour la production d'électricité permettant ainsi de répondre à la demande fortement croissante en termes de capteurs autonomes. L'une des sources d'énergie perdue dans les dispositifs intégrés est la chaleur dissipée. Dans ce contexte, les matériaux thermoélectriques sont aptes à convertir un gradient thermique en énergie électrique, mais maintenir un gradient thermique significatif est encore rédhibitoire à l'échelle des microsystèmes. Les matériaux pyroélectriques, couplant une variation temporelle de la température avec une variation de la polarisation électrique, présentent donc une bonne alternative pour la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique sans maintien de gradient thermique, mais par fluctuations de la température. Grâce à leurs propriétés pyroélectriques intrinsèques, les ferroélectriques apparaissent comme de bons candidats. Pour intégrer ces matériaux dans des dispositifs et pouvoir contrôler ou exacerber leurs propriétés pyroélectriques, il faut cependant les élaborer en couches minces épitaxiées sur les plateformes en silicium utilisée par l'industrie microélectronique (vision More than Moore).

L'objectif de ce travail est double : d'une part réaliser des hétérostructures épitaxiées à base d'oxydes pyroélectriques intégrées sur silicium et de contrôler leurs propriétés structurales, et d'autre part étudier leurs propriétés physiques en vue de la récupération de l'énergie thermique et la conversion en énergie électrique.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres décrits comme suit :

- Le **premier chapitre** présente d'abord le contexte et les motivations de cette thèse, puis l'état de l'art du sujet. Les notions de bases de la ferroélectricité sont ensuite exposées. Les généralités sur l'effet pyroélectrique sont suivies d'un détail des différentes contributions participant à cet effet. Les défis et propriétés liés à l'intégra-

tion de couches minces hétéroépitaxiées sont présentés et suivis par une présentation des enjeux et objectifs de ce travail de thèse.

- Le **deuxième chapitre** est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans cette thèse. Les techniques et procédés d'élaboration utilisés pour la réalisation des hétérostructures et la fabrication des capacités MIM (par dépôt d'électrodes supérieures) de différents motifs et géométries sont tout d'abord présentés. Les techniques permettant la caractérisation de la structure cristalline et de la morphologie des différentes couches d'oxydes sont aussi introduites. Enfin, les techniques, instruments et montages électriques utilisés pour les caractérisations diélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques sont détaillés.

- Le **troisième chapitre** décrit les conditions d'élaboration des différentes hétérostructures épitaxiées à base de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ et de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ et leurs effets sur les propriétés structurales de chaque couche et hétérostructures. Ils seront notamment envisagés les effets de la différence de coefficient d'expansion thermique entre substrat et couches, effets d'épaisseur, les effets de la température et les effets de super-structuration en super-réseaux.

- Le **quatrième chapitre** montre les relations entre les propriétés structurales et les propriétés fonctionnelles des hétérostructures. Il commence par une étude sur l'anisotropie des propriétés physiques des hétérostructures à base de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ suivit d'une démonstration de l'effet de la qualité cristalline de la couche sur sa réponse pyroélectrique. L'effet de l'asymétrie des capacités MIM (interfaces électrodes-couche) est montré à la suite d'une comparaison des différentes configurations de mesures ferroélectriques. L'effet des lacunes d'oxygène dans les couches de BaTiO_3 est enfin présenté.

- Le **cinquième chapitre** est consacré à une étude plus détaillée du phénomène pyroélectrique dans les couches hétéroépitaxiées de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. Les différentes contributions à l'effet pyroélectrique sont mises en question avec différentes méthodes de mesures. Des procédures se rapprochant des conditions de cycles de récupération d'énergie thermique sont présentées. Ce chapitre se termine par une évaluation indirecte des propriétés électro-caloriques.

Chapitre 1 : Contexte, état de l'art, définitions et objectifs de la thèse.

1.1	Contexte : la gestion de l'énergie dans les dispositifs microélectroniques ...	4
1.1.1	Enjeux énergétiques et sociétaux.....	4
1.1.2	L'énergie thermique : Gestion et conversion "thermique - électrique".....	6
1.1.2.1	Les matériaux thermoélectriques.....	7
1.1.2.1	Les matériaux pyroélectriques	8
1.2	La pyroélectricité.....	9
1.2.1	Brève histoire.....	9
1.2.2	Généralités	10
1.2.2.1	Définitions.....	10
1.2.2.2	Facteurs de mérite.....	11
1.2.2.3	Conversion de l'énergie pyroélectrique.....	13
1.2.3	Les pyroélectriques ferroélectriques	14
1.2.4	Coefficient pyroélectrique : Différentes contributions	19
1.2.5	Effet électro-calorique.....	24
1.3	Contexte de l'intégration sur Si et objectifs de la thèse	27
1.3.1	Enjeux et stratégie	27
1.3.2	Objectifs de la thèse	30

1.1 Contexte : la gestion de l'énergie dans les dispositifs microélectroniques

1.1.1 Enjeux énergétiques et sociétaux

Avec le développement de la microélectronique intégrée de l'industrie de la télécommunication sans fil (réseaux de capteurs autonomes WSN et internet des objets IoT), le nombre de dispositifs, capteurs et actionneurs est en augmentation continue en vue de nombreuses et diverses applications (Sécurité, santé, portables personnels, capteurs de véhicules, systèmes domotiques...) [1]. La possibilité de la mobilité est un avantage pour ces dispositifs sans fil. Toutefois, il leur devient nécessaire de se procurer leur propre alimentation puisque dans la plupart des applications mentionnées ci-dessus, le système est intégré dans une structure sans connexion possible avec l'extérieur. Les batteries offrent, conventionnellement, aux capteurs l'énergie nécessaire et donc la possibilité d'être portables. Cependant, en plus de leur volume qui peut être encombrant pour le capteur, elles ont toutes une durée de vie limitée au-delà de laquelle elles doivent être changées ou rechargées. Bien que l'utilisation des batteries soit encore assez répandue, la récupération d'énergie électrique par conversion à partir de sources ambiantes librement disponibles est généralement considérée comme une alternative prometteuse pour les capteurs sans fil. Une variété de sources existe dans l'environnement pour la récupération de l'énergie, telles que le soleil, le mouvement mécanique et la chaleur. Au cours de ces dernières années, l'intérêt porté sur la récupération d'énergie s'est renouvelé et a augmenté de façon spectaculaire dans le champ de l'exploitation des énergies renouvelables [2]–[5]. Plusieurs travaux ont été réalisés sur les générateurs capables de produire de l'énergie électrique à partir de la lumière [6], [7], des vibrations [8], de l'énergie solaire [9], [10] ou d'un gradient de chaleur [11]–[13] permettant aux capteurs « intelligents » d'être fonctionnels indéfiniment en théorie. Généralement, la récupération d'énergie est utilisée pour alimenter des appareils à faible consommation (quelques milliwatt de puissance ou moins). Les appareils électroniques consomment entre 1 μ W (montres) et une dizaine de Watts pour les ordinateurs portables (quelques watts téléphones portables) (Figure 1.1). Ces valeurs peuvent s'étendre sur plusieurs ordres de grandeur. Il est donc essentiel d'adapter les méthodes d'alimentation au cas par cas. Les capteurs autonomes ont besoin de quelques mJ d'énergie avec seulement quelques pics d'énergie courts lors de la transmission des données [14], [15].

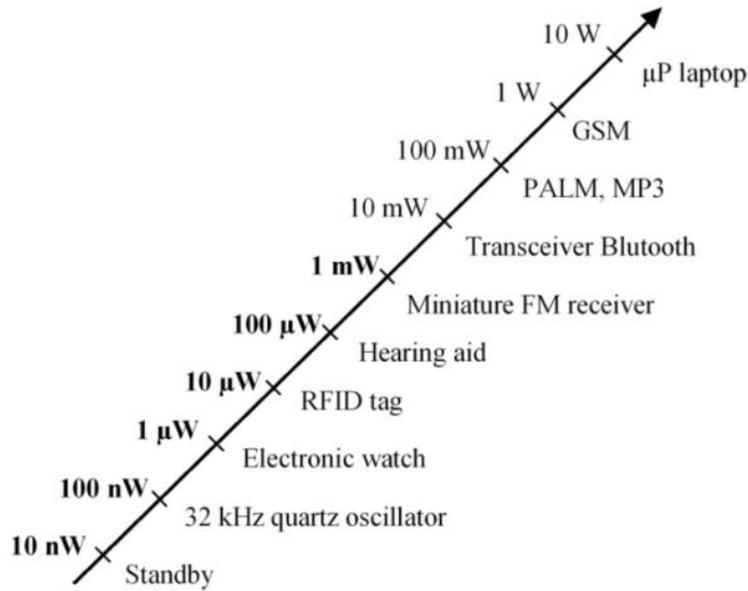


Figure 1.1 : La puissance consommée par les appareils électroniques CMOS [16]

En optant pour la solution de la récupération d'énergie, il faut que le générateur convertisseur d'énergie ambiante ait la taille suffisante pour produire l'énergie nécessaire. L'industrie de la microélectronique s'oriente selon la voie « More Moore » vers la miniaturisation des composants électroniques (notamment les transistors) afin de réduire la consommation des dispositifs et améliorer leurs performances, mais elle se trouve face à la limite de taille des composants (Figure 1.2).

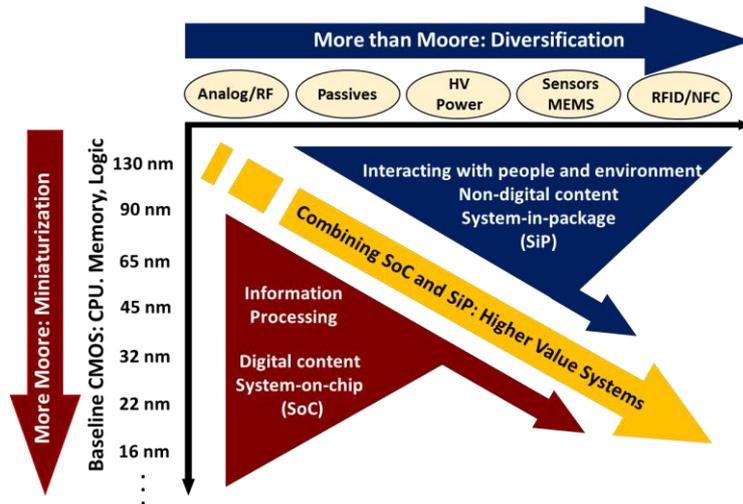


Figure 1.2 : Schématisation de la loi More Moore et More than Moore

La deuxième voie « More than Moore » s'est développée comme une alternative pour les industries de la microélectronique. La diversité de fonctionnalités intégrées sur une même plateforme de silicium (le substrat standard de la microélectronique)

fait l'objet de cette voie. Des circuits analogiques, des capteurs, des circuits pour la photonique, l'optoélectronique, des mémoires peuvent coexister sur une même plateforme appelée des fois « lab-on-chip ». Leur consommation peut être réduite drastiquement en y introduisant des composants pour la récupération d'énergie devenant, une source d'alimentation pour les autres fonctions. La puissance typique nécessaire pour les réseaux de capteurs sans batteries et sans fils ne nécessitant pas d'entretien ou de remplacement est de quelques μW aux mW [17]. Des nano-générateurs intelligents ont été conçus pour la récupération d'énergie à partir des vibrations mécaniques, la friction et le mouvement de rotation, pour alimenter des petits dispositifs microélectroniques mobiles et sans fil [8], [18]–[20]. Toutefois l'énergie thermique qui est omniprésente dans l'environnement, dans notre vie quotidienne ou qui provient de nos appareils électroniques est souvent perdue et non contrôlée. Son exploitation constitue l'un des défis majeurs dans le domaine de l'énergie renouvelable. La chaleur dissipée offre une grande opportunité pour la récupération d'énergie thermique qui peut même être plus importante que de l'énergie mécanique [21].

1.1.2 L'énergie thermique : Gestion et conversion "thermique - électrique"

L'énergie thermique associée à une dissipation de chaleur dans les dispositifs microélectroniques intégrés est souvent perdue ou non contrôlée. Un grand intérêt est donc porté à la récupération de cette énergie (pour la génération électrique) ou à son contrôle précis (refroidissement) [22]. La conversion d'un flux de chaleur en électricité peut se faire à partir d'un gradient spatial de température ou d'une variation temporelle de la température. Les matériaux thermoélectriques sont le moyen le plus populaire pour cette inter-conversion. En utilisant l'effet Seebeck, ils convertissent des gradients de température en énergie électrique et en utilisant l'effet Peltier, ils convertissent l'électricité en gradients thermiques. Une deuxième approche qui utilise les matériaux pyroélectriques - caractérisés par leur aptitude de conversion des fluctuations temporelles de la température en énergie électrique - reste beaucoup moins étudiée bien que son potentiel ait été montré dans les années soixante et soixante-dix en utilisant des matériaux ferroélectriques [23]–[25]. Les niveaux de puissance générée que l'on peut attendre à partir de systèmes de récupération d'énergie thermique basés sur des matériaux pyroélectriques sont de l'ordre de quelques microwatts à quelques milliwatts (1.6 mW [26]). Nous allons voir brièvement par la suite le fonctionnement, les avantages et inconvénients de ces deux types de matériaux.

1.1.2.1 Les matériaux thermoélectriques

Quand il est soumis à un gradient de température, un matériau thermoélectrique génère un courant par effet Seebeck, où apparaît une différence de potentiel suite au déplacement des porteurs de charge depuis les zones à haute température vers les zones à basse température. Un matériau thermoélectrique est caractérisé par son facteur de mérite ZT :

$$ZT = \frac{\alpha^2}{k_t \rho} \cdot T \quad (1.1)$$

Où α est le coefficient de Seebeck, k_t la conductivité thermique, ρ la résistivité électrique des matériaux utilisés et T la température en Kelvin.

Améliorer les performances thermoélectriques revient à augmenter le facteur de mérite ZT . Cela signifie qu'il faut diminuer k_t et ρ . Les matériaux thermiquement isolants et électriquement conducteurs ne sont pas répandus dans la nature, ce qui limite l'augmentation des performances des générateurs thermoélectriques. Un compromis peut être établi entre ces deux propriétés avec l'utilisation des matériaux semi-conducteurs fortement dopés [27]. Le développement des propriétés des matériaux est un des paramètres clés pour améliorer à la fois la puissance de sortie et le rendement de conversion. Les matériaux les plus efficaces pour des températures proches de l'ambiante sont à base de tellure : Bi_2Te_3 de type n et Sb_2Te_3 de type p. Ils peuvent avoir un facteur de mérite ZT proche de 1. Le principe d'un générateur thermoélectrique est donné dans la Figure 1.3. Il consiste à mettre un certain nombre d'éléments semi-conducteurs dopés électriquement n et p, en série électriquement et en parallèle thermiquement, entre deux armatures chaude et froide. Si la chaleur circule entre le haut et le bas du dispositif thermoélectrique (formant un gradient de température), une tension est produite, et par conséquent, un courant électrique est généré. Les avantages des thermoélectriques sont : d'une part, ils ne contiennent pas de matériaux qui doivent être réalimentés ce qui permet un fonctionnement continu pendant de nombreuses années. D'autre part, le chauffage et le refroidissement peuvent être inversés dans un module thermoélectrique. Jusqu'à maintenant, les thermoélectriques sont les plus utilisés pour les applications de refroidissement et de récupération de l'énergie thermique, toutefois, ils fournissent encore des faibles rendements (actuellement moins de 10 %). Ils présentent aussi d'autres inconvénients dus

aux matériaux utilisés notamment la toxicité, comme pour les plus performants d'entre eux à base de Te.

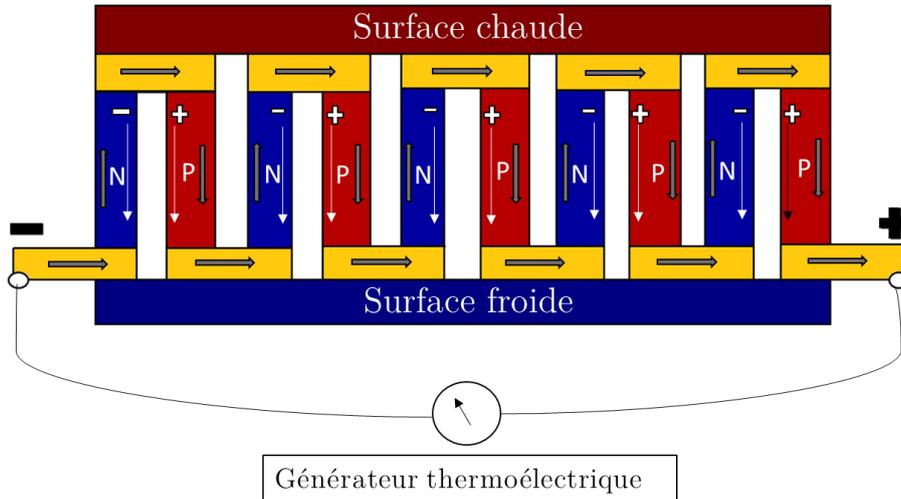


Figure 1.3 : Principe de fonctionnement d'un module thermoélectrique

La rareté des matériaux alternatifs (combinant les propriétés thermiques et électriques) nécessaires présente aussi une limite de l'application thermoélectrique. Par ailleurs, le grand défi pour les générateurs thermoélectriques est de maintenir un gradient thermique significatif (plusieurs °C) aux bornes des modules. Ceci est encore plus difficile dans un microsysteme : la miniaturisation des dispositifs microélectroniques empêche l'utilisation de générateurs thermoélectriques qui sont classiquement volumineux (le volume de matériau actif est souvent bien inférieur au volume occupé par le refroidisseur).

1.1.2.1 Les matériaux pyroélectriques

La deuxième voie qui utilise les variations temporelles de température pour la génération de l'électricité semble être une bonne alternative pour la conversion thermique-électrique dans des systèmes compacts sans avoir à maintenir de gradient de température. Les matériaux répondant à un changement de température par la génération d'un courant électrique sont les pyroélectriques. Ils sont surtout utilisés pour les capteurs infrarouges non-refroidis [28], [29]. Les études pour la récupération d'énergie sont peu nombreuses. Sebald *et al.* [30] ont montré que la puissance de sortie globale utilisant un matériau pyroélectrique linéaire peut être supérieure d'un facteur de 10 à celle d'un bon matériau thermoélectrique. En outre, l'utilisation de matériaux pyroélectriques non linéaires (avec transition Ferroélectrique - Ferroélectrique

(FE-FE)) peut entraîner un gain supplémentaire de 10 à 100 sur la performance. Ces matériaux, dont les propriétés seront détaillées dans la suite, font l'objet de ce travail.

1.2 La pyroélectricité

Dans cette section, l'histoire, les notions de bases et les matériaux pyroélectriques pour la récupération de l'énergie thermique sont introduits.

1.2.1 Brève histoire

La pyroélectricité est la capacité d'un matériau à modifier sa polarisation spontanée quand il subit un changement de température. Lorsqu'il est connecté en circuit fermé, cela conduit à la génération d'un courant électrique par variation des charges aux surfaces avec la variation de température (Figure 1.4). Cet effet est considéré comme un résultat issu du progrès scientifique moderne, alors que le phénomène est connu depuis 24 siècles [28]. Durant la fin du 19^{ème} siècle et le début du 20^{ème}, les scientifiques s'intéressaient beaucoup à l'effet pyroélectrique et de nombreux articles scientifiques ont été publiés à ce sujet (dont sept des auteurs avaient des prix Nobel dans d'autres domaines) [31]. Ces études ont conduit aussi à la découverte de la piézoélectricité, par Jacques et Pierre Curie en 1880. Peu après la découverte de la ferroélectricité (sels de la Rochelle) en 1921 par Valasek [32], l'intérêt à la pyroélectricité a disparu complètement jusqu'à 1938. Yeou Ta a proposé que les cristaux de tourmaline puissent être utilisés comme capteur IR. A partir de ce moment-là, la recherche sur la pyroélectricité s'est relancée lentement une deuxième fois. En 1959 [33], la conversion chaleur-électricité en utilisant un ferroélectrique a été montrée. Malgré cet intérêt académique pour la pyroélectricité pendant de nombreuses années, ce n'est qu'au début des années soixante que l'exploitation commerciale (pour des alarmes d'incendie, détecteurs de mouvement, imagerie thermiques..) a commencé suite au développement de la première application pratique (capteur) par Cooper [34]. Les premiers travaux sur la pyroélectricité ont porté principalement sur les applications de capteurs [35]. Plus récemment, avec l'orientation de la recherche vers l'exploitation des énergies renouvelables, les applications pyroélectriques sont étendues pour mettre en avant leur potentiel pour la récupération de l'énergie thermique [16]. L'évaluation de la capacité de conversion thermique-électrique par les pyroélectriques étaient surtout réalisée sur des matériaux massifs [16]. Karthik [36] a utilisé aussi la théorie de Landau pour prédire les propriétés pyroélectriques dans des couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Des mesures expérimentales de courants pyroélec-

triques sur des couches de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ont ensuite été montrées [37] ainsi que la démonstration de l'alimentation d'un capteur autonome via le chargement d'une capacité intermédiaire [38].

1.2.2 Généralités

1.2.2.1 Définitions

Tous les matériaux pyroélectriques sont des matériaux polaires possédant une polarisation spontanée en absence de champ électrique externe [28]. La présence de la polarisation spontanée engendre la présence de charges électriques aux interfaces du matériau. L'origine du comportement pyroélectrique est expliquée par la variation de la densité de charges de surface (par variation de la polarisation spontanée) en faisant varier la température [28]. Si la température d'un pyroélectrique entre deux électrodes est constante, la polarisation spontanée le sera aussi donc aucun courant ne sera généré. (Figure 1.4). Si le pyroélectrique est chauffé ($dT/dt > 0$), la polarisation décroît puisque les dipôles dans le matériau perdent leur amplitude globale. Dans les conditions d'un circuit ouvert, les charges libres restent sur la surface des électrodes et donc une différence de potentiel électrique apparaît aux bornes du matériau [39]. Dans un circuit fermé (court-circuit), un courant électrique circule entre les deux surfaces du matériau afin d'équilibrer la densité de charges aux interfaces. Réciproquement, si le pyroélectrique est refroidi ($dT/dt < 0$), la polarisation spontanée augmente et donc un courant électrique de signe opposé est généré dans le circuit. Le courant pyroélectrique i_p s'écrit:

$$i_p = \frac{dQ}{dt} = p A \frac{dT}{dt} \quad (1.2)$$

Pour maximiser le courant pyroélectrique dans un court-circuit, il faut avoir une grande surface A , un grand coefficient pyroélectrique p et une rampe de température dT/dt élevée. L'équation (1.2) implique que le courant pyroélectrique généré ne dépend pas de l'épaisseur du matériau pyroélectrique mais est proportionnel à l'aire des électrodes puisque le courant est simplement associé aux charges de surfaces, une observation de Gaugain en 1859 [40]. Toutefois l'énergie (ou puissance) électrique (volumique) générée est dépendante de l'épaisseur et se présente souvent sous la forme d'une énergie par unité de volume.

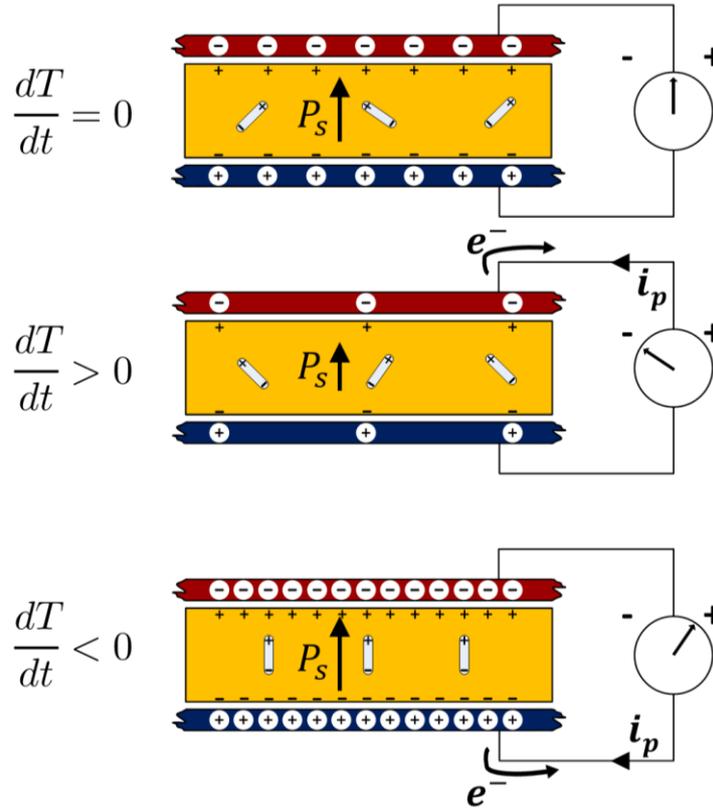


Figure 1.4 : Mise en évidence de la pyroélectricité (inspiré de [28])

1.2.2.2 Facteurs de mérite

Une variété de facteur de mérite (FOM) a été définie pour la sélection des matériaux en fonction des circuits thermiques et électriques employés [35] et des applications visées. La majorité est basée sur les applications de capteur pyroélectrique. Pour les capteurs infrarouges (IR), le FOM qui maximise le courant généré pour une énergie d'entrée donnée, est de la forme [40], [41]:

$$F_i = \frac{p}{C_E} = \frac{p}{\rho C_p} \quad (1.3)$$

Où C_E , C_p sont respectivement la capacité thermique et la capacité thermique volumique et ρ est la densité volumique. La constante diélectrique jouant un rôle non négligeable surtout lorsque des tensions relativement sont appliquées, elle a été intégrée dans la formule. Pour affiner l'estimation et le rendement pyroélectrique, le FOM est devenu [40], [41]:

$$F_v = \frac{p}{C_E \varepsilon_{33}} \quad (1.4)$$

Où ε_{33} est la permittivité du matériau. F_i et F_v sont souvent utilisés pour la sélection des matériaux pour la détection infra-rouge, mais ceux-ci ne doivent pas être confondus avec les applications de récupération d'énergie où l'énergie (ou la puissance) générée est le critère clé, ainsi que le rendement global de la conversion thermique-électrique. Pour les applications de récupération d'énergie deux FOMs à base de pyroélectriques ont été proposés par G. Sebald [16], [42]:

$$F_E = \frac{p^2}{\varepsilon_{33}} \quad (1.5)$$

Ce FOM a été utilisé pour la sélection des matériaux pour la récupération d'énergie. Il est intéressant de noter que F_E ne tient pas compte du transfert de chaleur comparé à F_i et F_v . Un FOM alternatif a été proposé pour tenir compte du transfert de chaleur [40]:

$$F'_E = \frac{p^2}{\varepsilon_{33} C_{E2}^2} \quad (1.6)$$

Un facteur de couplage électro-thermique k^2 a également été défini à une température de travail maximale T_{hot} [16], [42], similairement au couplage électro-mécanique pour la récupération de l'énergie mécanique avec des matériaux piézoélectrique [43].

$$k^2 = \frac{p^2 T_{hot}}{C_E \varepsilon_{33}} = \frac{p^2 T_{hot}}{\rho C_p \varepsilon_{33}} \quad (1.7)$$

Les meilleures valeurs de FOM pour la récupération de l'énergie pyroélectrique sont obtenus sur des monocristaux de triglycine sulphide (TGC) et de $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ [16], [40]. Malgré leurs performances, ces deux matériaux présentent des limites du point de vue applicatif. Le TGC est soluble dans l'eau, hygroscopique et relativement peu résistant. Le PMN-0.25PT est relativement coûteux, de composition chimique complexe (4 cations) et à base de Pb. La famille des $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ reste la plus utilisée et commercialisée vu la possibilité relativement

facile de fabrication en couches minces et de ces remarquables propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques.

1.2.2.3 Conversion de l'énergie pyroélectrique

La récupération de l'énergie pyroélectrique est possible à travers des cycles thermodynamiques de type Carnot. Une variété de cycles thermodynamiques a été proposée [16], [22]. G. Sebald et al. détaillent les différentes approches et circuits utilisés pour une conversion et un rendement optimum [16].

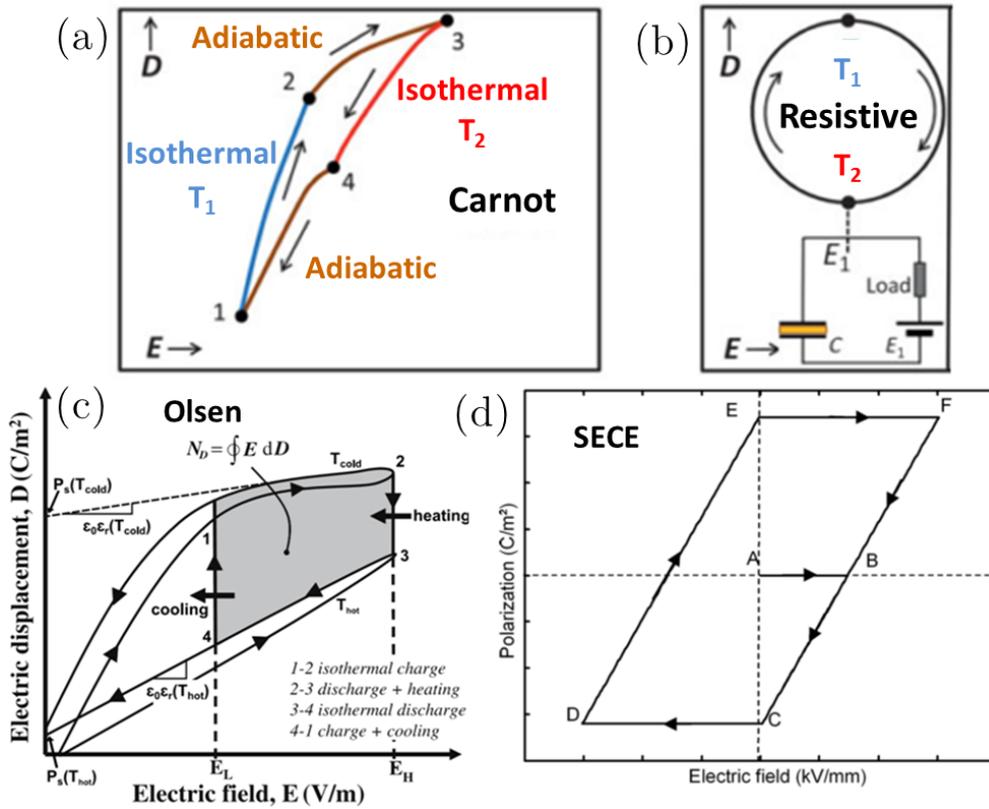


Figure 1.5 : Cycles thermodynamique pour la récupération de l'énergie pyroélectrique : Cycle (a) de Carnot, (b) résistif, (c) d'Olsen et (d) SECE. (adaptées de [16], [22], [44])

Brièvement, on peut citer les principaux cycles de récupération de l'énergie pyroélectriques reportés dans la Figure 1.5: i) le cycle de Carnot de référence basé sur deux processus isothermes et deux adiabatiques [30]. ii) La technique des cycles résistifs consiste à connecter le matériau à une charge électrique résistive et faire varier sa température. Cette technique paraît la plus simple. Toutefois, elle est peu utilisée dans la pratique où la température n'est pas contrôlée en générale puisque la résistance doit être adaptée à la fréquence d'excitation. iii) Le cycle d'Olsen repose sur le fait que la modulation thermique de la polarisation du matériau change aussi sa

constante diélectrique et donc sa capacité. Olsen propose un cycle pyroélectrique entre deux courbes de polarisation obtenues à deux températures distinctes du matériau (Figure 1.5 (c)) Ce type de conversion pyroélectrique a fait l'objet de plusieurs travaux. En plus de posséder un bon rendement, le cycle d'Olsen offre la possibilité d'exploiter les transitions de phase. Cependant il est utilisé pour les systèmes relativement grands et reste peu utilisé pour la génération électrique à petite échelle [45].

iv) La technique SECE (synchronised electric charge extraction) qui a été développée au LGEF à Lyon est basée sur l'extraction de la charge générée quand le maximum de température est atteint et l'énergie emmagasinée est maximale. La charge est extraite aussi quand la température est minimale. L'énergie volumique récupérée est ainsi optimale et peut être exprimée par [16]:

$$W_D = p^2 \frac{\Delta T^2}{\epsilon_{33}} \quad (1.8)$$

1.2.3 Les pyroélectriques ferroélectriques

Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non centro-symétriques, possédant des propriétés polaires (Figure 1.6).

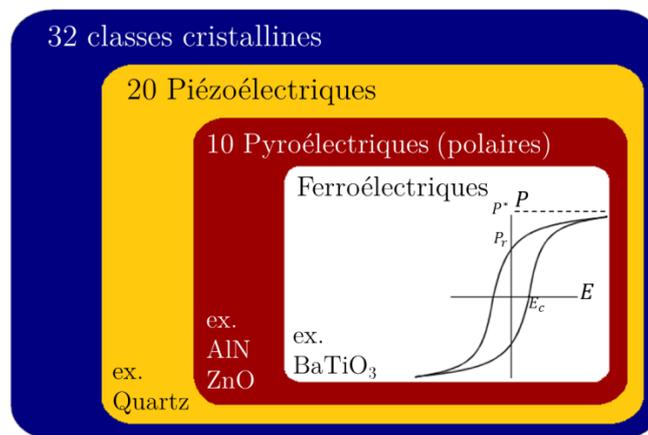


Figure 1.6 : Les différentes propriétés électriques issues du groupement des classes cristallines

A l'exception d'une, les 20 autres classes non centro-symétriques sont piézoélectriques et voient leur polarisation changer sous l'application d'une contrainte mécanique. 10 classes parmi les piézoélectriques possèdent une polarisation variable avec un changement de la température, ce sont les matériaux pyroélectriques. La pyroélectricité est l'une des propriétés les moins connues de ces matériaux [28]. Une sous classe des pyroélectriques est formée par les matériaux ferroélectriques qui sont ca-

ractérisés non seulement par une polarisation spontanée (présente en absence de champ électrique externe) mais aussi retournable (up/down) par l'application d'un champ positif/négatif supérieur à un champ critique qu'on appelle champ coercitif E_c . Les matériaux ferroélectriques sont donc caractérisés par leurs cycles d'hystérésis typiques P-E (Figure 1.6). Selon le regroupement des classes cristallines, le sous-groupe des ferroélectriques possède des performances pyroélectriques et piézoélectriques bien meilleures que les matériaux pyroélectriques non ferroélectriques [46]–[48].

Les propriétés des matériaux ne dépendent pas uniquement de leurs classes cristallines mais aussi de leurs structures et des éléments chimiques constitutifs. L'une des structures cristallines les plus connues des ferroélectriques est la structure pérovskite de formule chimique ABO_3 (on peut aussi citer les bronzes de tungstènes, les cristaux types $Sr_2Nb_2O_7$, les liobates ...). La maille élémentaire d'oxyde ABO_3 forme un polyèdre pouvant être cubique, quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique. Les ferroélectriques pérovskites sont de type « displacif », dans ce cas, c'est la position des ions dans la maille qui est à l'origine de l'existence du moment dipolaire. Ce moment dipolaire est dépendant de la température, il disparaît au-delà d'une température appelée température de curie T_c où le matériau devient paraélectrique de structure cubique.

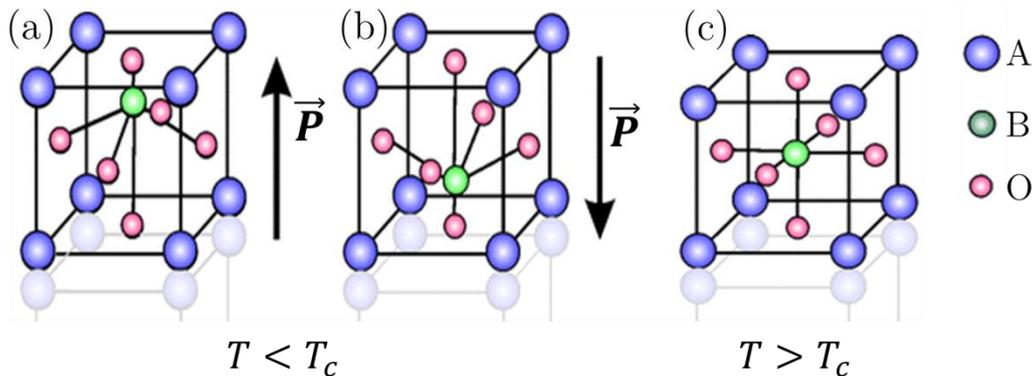


Figure 1.7: (a-b) Phase quadratique ferroélectrique quand $T < T_c$. (c) Phase cubique paraélectrique quand $T > T_c$.

Quand la température est inférieure à T_c , la structure quadratique conduit aux propriétés ferroélectriques de la maille. A l'équilibre, le cation B n'occupe pas le centre de la maille et est décalé vers le haut ou vers le bas, comme les anions qui se déplacent dans le sens inverse (voir Figure 1.7), donnant naissance à la polarisation spontanée dans l'un des deux sens. D'autres phases ferroélectriques (de structures différentes) sont possibles au-dessous de T_c , ceci est dépendant de chaque matériau.

La Figure 1.8 (a) montre un exemple de la décroissance de la polarisation spontanée dans un ferroélectrique avec l'augmentation de la température et qui s'annule à la température de Curie [40]. Le coefficient pyroélectrique correspondant qui est sa dérivée par rapport à la température est aussi représenté. Il augmente rapidement quand le matériau perd beaucoup de polarisation et atteint son maximum proche de la température de Curie.

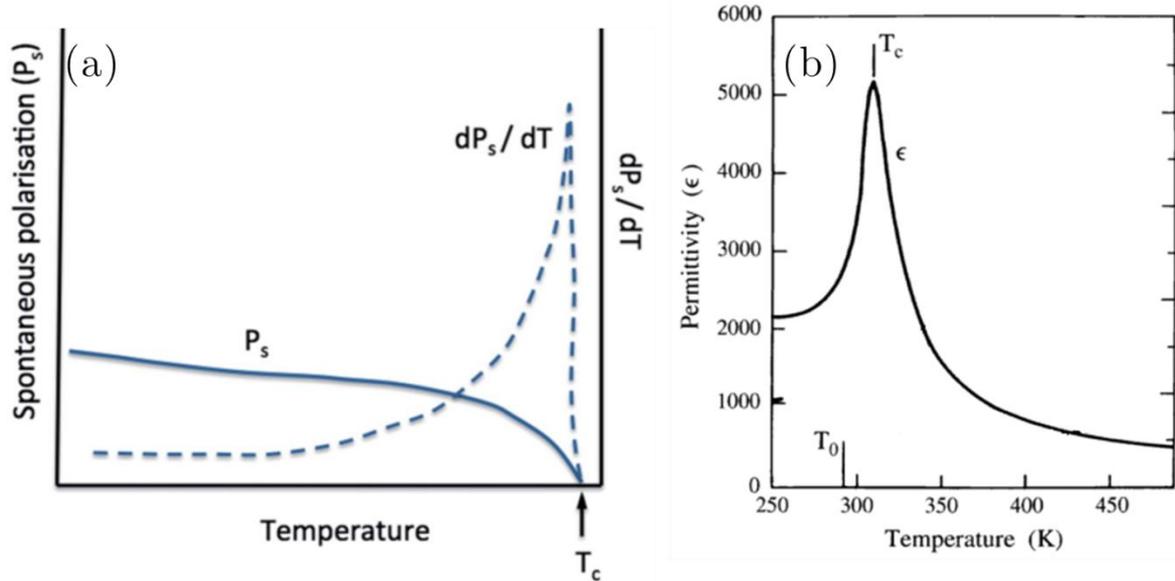


Figure 1.8 : (a) Variation de la polarisation spontanée et du coefficient pyroélectrique en fonction de la température [40]. Variation de la permittivité de $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ en fonction de la température (adaptée de [49])

Bien que la perte des propriétés piézoélectriques au-delà de la température de Curie soit un inconvénient pour les systèmes de récupération de vibration, la transition de phase à la T_c a suscité un certain intérêt pour la récupération d'énergie pyroélectrique puisque la décharge du matériau est maximale quand la polarisation tend vers zéro [50]. La structure cristalline dépend de la composition chimique. La phase ferroélectrique du $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ peut avoir une structure quadratique ou rhomboédrique à basse température en fonction du taux de Ti comme le montre le diagramme de phase sur la Figure 1.9. La structure orthorhombique engendre une phase anti-ferroélectrique pour une proportion de Ti proche de zéro. Une autre phase monoclinique a été observée par Noheda et al. [51], [52] autour de la zone MPB (morphotropic phase boundary). Cette phase est une sorte de déformation de la maille quadratique par rotation de l'axe c de 0.5° [51]. La phase paraélectrique au-dessus de la température de Curie est cubique pour toutes les compositions. T_c est aussi dépendante de la composition (courbe rouge). Un changement de phase implique un chan-

gement de la direction de la polarisation spontanée. P_s est suivant l'axe [001] dans la phase quadratique (Figure 1.7), [011] dans la phase rhomboédrique et [111] dans celle orthorhombique. P_s est nulle dans la phase cubique.

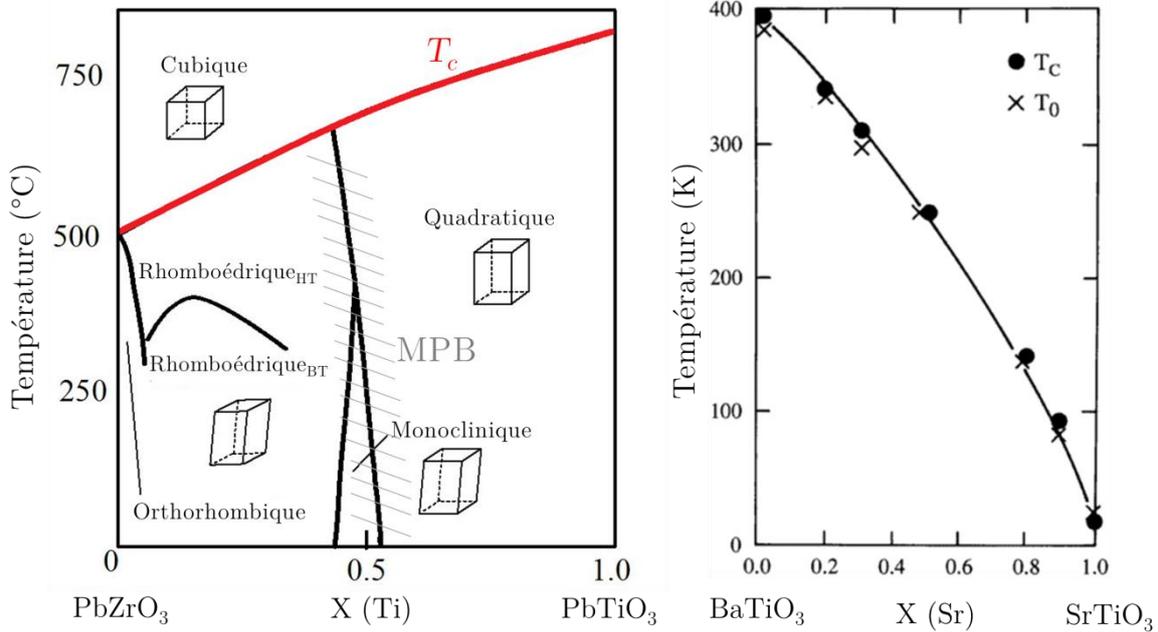


Figure 1.9 : Gauche: diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) (inspirée de [52]). Droite: Evolution de la T_c en fonction de x dans la solution solide de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (adaptée de [49])

La composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ se situe dans la région morphotropique entre les phases rhomboédrique et quadratique et monoclinique. Les transitions FE-FE peuvent aussi améliorer les rendements de conversion d'énergie pyroélectrique par des effets diélectriques non linéaires (Figure 1.8 (b)) [53], [54]. De même, la variation de la température de Curie en fonction de la composition dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ est montrée dans la Figure 1.9. Celle-ci passe de - 80 à 400 K en fonction du taux de Sr dans le matériau.

Intégrés en couche minces, les matériaux peuvent changer de propriétés physiques. Les contraintes d'épitaxie et les contraintes thermiques en sont la raison principale. Les contraintes d'épitaxie peuvent déformer la maille par tension ou compression dans le plan. Par exemple, un SrTiO_3 qui est cubique en massif à température ambiante peut devenir quadratique sous une tension/compression appliquée dans le plan [55]. Dans un même contexte la tétragonalité du BaTiO_3 a été augmentée par le même phénomène ce qui fait décaler la température de transition, de 120 °C en massif à presque 600 °C en couche mince très contrainte (Figure 1.10 (a)). La polarisation électrique étant liée à la structure cristallographique, les propriétés ferroélec-

triques doivent être meilleures en couche mince monocristalline avec une tétragonalité supérieure.

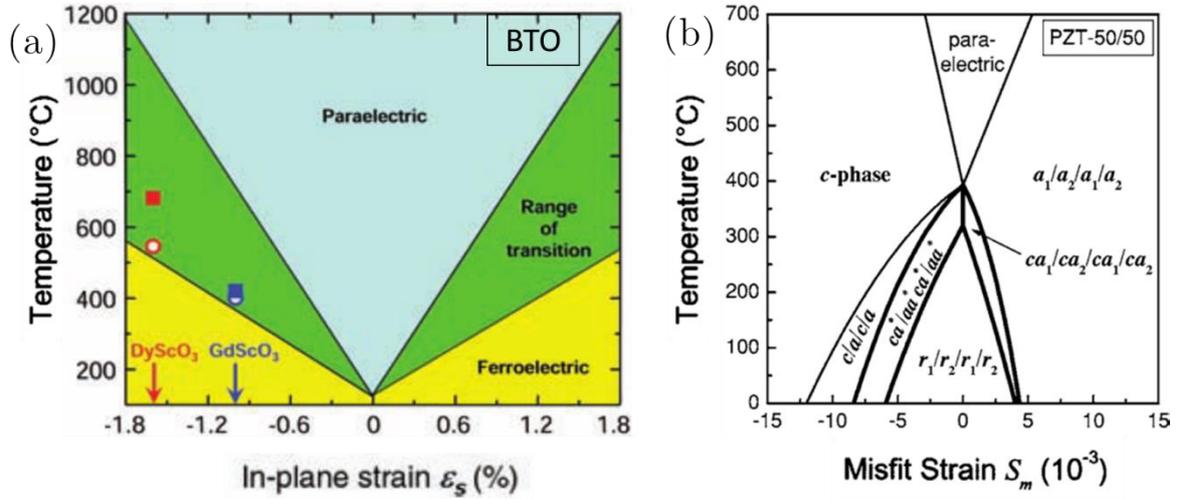


Figure 1.10 : Diagramme de transition de phase en fonction des contraintes dans le plan et de la température ici dans le cas de couches minces de (a) BaTiO₃ [56] et (b) Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃[57]

Un deuxième facteur qui peut déformer la maille en couche mince est la différence de la dilatation thermique entre la couche et le substrat utilisé. Cet effet met la couche en contraintes de tension dans le plan quand le substrat a un coefficient d'expansion thermique plus petit que la couche, ce qui est le cas de la plupart des oxydes sur silicium [58]. La Figure 1.10 (b) montre aussi les multiples changements de phase possibles pour Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃ en fonction de l'état de contrainte dans la couche et de la température [57]. Ces effets surgissant suite à l'intégration en couche mince d'une part et sur Si d'autre part seront détaillés plus dans les chapitres 3, 4 et 5.

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse par l'étude des deux oxydes ferroélectriques présentés ci-dessus : Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ et Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. Le premier est caractérisé par son coefficient pyroélectrique important et variable en fonction de la composition et de la contrainte d'épitaxie en plus de la façon avec laquelle il est mesuré. La composition 52/48 ($x = 0.48$) est choisie car celle-ci se situe à la frontière de phase morphotropique là où des transitions de phase FE-FE sont possibles. Le deuxième matériau (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) est caractérisé par le fait qu'il soit un matériau sans plomb d'une part et par sa faible température de Curie (comparée à celle du Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃) d'autre part. Celle-ci est autour de la température ambiante pour la composition 70/30 ($x = 0.3$) (Figure 1.8 (b)) qui est très intéressant de point de vue applicatif pour l'activité pyroélectrique.

1.2.4 Coefficient pyroélectrique : Différentes contributions

Le coefficient pyroélectrique p étant le paramètre qui traduit le potentiel d'un matériau à créer des variations de charges en surface par variation de la température, sa détermination semble indispensable pour la caractérisation de ces matériaux pyroélectriques. Dans ce paragraphe nous montrons les différentes contributions pouvant impacter ce paramètre. Le diagramme schématique en Figure 1.11 montre les différents effets. En plus de l'effet primaire qui est la conversion pyroélectrique directe (changement de la polarisation avec un changement de température), l'effet indirect, est appelé électrocalorique (changement de la température dans un régime adiabatique ou de l'entropie dans un régime isothermique par application/rétraction d'un champ électrique, voir 1.2.5), il y a un effet secondaire lié à la déformation dû à la piézoélectricité, sachant que tout matériau pyroélectrique est piézoélectrique [28]. Les différents effets sont détaillés ci-après.

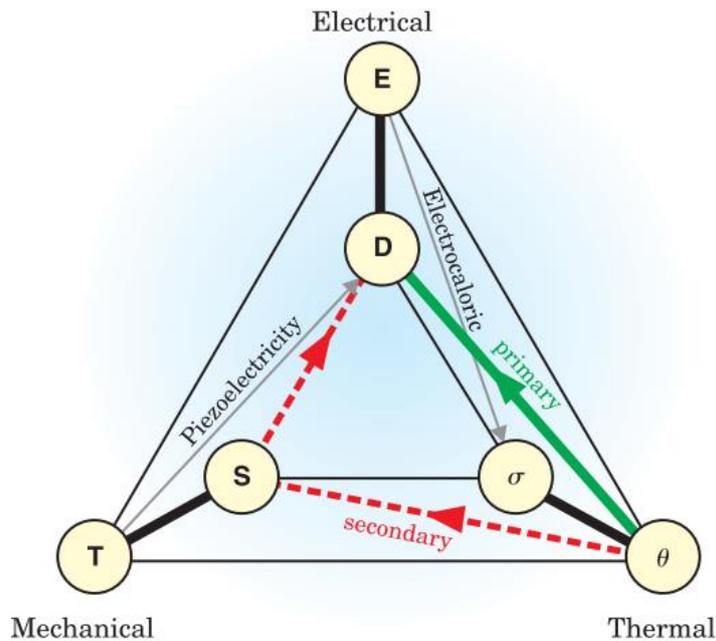


Figure 1.11 : Diagramme d'interaction entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques dans un cristal [28].

La thermodynamique des diélectriques élastiques permet de décrire le vecteur déplacement électrique D en fonction de la température T , du champ électrique E et de la contrainte mécanique X . En prenant T , E et X comme trois variables indépendantes, la différentielle du vecteur de déplacement électrique s'écrit [31]:

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_{E,T} dX + \left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_{X,T} dE + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{E,X} dT \quad (1.9)$$

$$= \underbrace{d_{E,T}dX}_{\substack{\uparrow \\ \text{Piézoélectrique}}} + \underbrace{\varepsilon_{X,T}dE}_{\substack{\uparrow \\ \text{Diélectrique}}} + \underbrace{p_{E,X}dT}_{\substack{\uparrow \\ \text{Pyroélectrique}}} \quad (1.10)$$

Où d est le coefficient piezoelectrique, ε la permittivité relative et p le coefficient pyroélectrique.

A champ électrique et contrainte mécanique constants ($dX = 0$ et $dE = 0$):

$$dD = p_{E,X}dT \quad (1.11)$$

$$p = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{X,E} \quad (1.12)$$

Le vecteur déplacement dans un diélectrique s'écrit :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (1.13)$$

Où P est non nulle à champ électrique nul pour les ferroélectriques. Il vient :

$$p = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{X,E} = \left(\frac{\partial(Q/A)}{\partial T}\right)_{X,E} \quad (1.14)$$

$$p = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{X,E} = \frac{i_p}{A \left(\frac{dT}{dt}\right)} \quad (1.15)$$

Où i_p est le courant pyroélectrique qui s'écrit :

$$i_p = \frac{dQ}{dt} \quad (1.16)$$

Le courant pyroélectrique est donc proportionnel à p et à la rampe de température (dT/dt).

A champ électrique et contrainte mécanique constants, le coefficient pyroélectrique est un résultat de la variation de la polarisation spontanée dans le matériau, on l'appelle coefficient pyroélectrique primaire.

Maintenant en tenant compte de la contrainte mécanique, le déplacement diélectrique dépend de la contrainte et de la température (toujours à champ électrique constant), tel que la contrainte est fonction de la déformation mécanique x et de la température. Donc dD s'écrit :

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_T dx + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_x dT \quad (1.17)$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_T dX + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X dT \quad (1.18)$$

Pour $dX = 0$ la combinaison de (1.17) et (1.18) conduit à :

$$dD = \left[\left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X + \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_x \right] dT \quad (1.19)$$

En réarrangeant (1.19), on a :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_X}_{\substack{\text{Coefficient} \\ \text{pyroélectrique} \\ \text{total}}} = \underbrace{\left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_x}_{\substack{\text{Coefficient} \\ \text{pyroélectrique} \\ \text{primaire}}} + \underbrace{\left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X}_{\substack{\text{Coefficient} \\ \text{pyroélectrique} \\ \text{secondaire}}} = p_{\text{totale}} \quad (1.20)$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_T = e \quad (1.21)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X = \alpha \quad (1.22)$$

Où e est la constante piézoélectrique et α le coefficient de dilatation thermique.

On déduit alors :

$$p_X = p_x + e_T \alpha_X \quad (1.23)$$

Le coefficient pyroélectrique secondaire est alors le produit de la constante piézoélectrique et la différence de coefficient de dilatation thermique : $e_T \alpha_X$

Dans le cas plus général où $dX \neq 0$ (1.20) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial D}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \quad (1.24)$$

$$p_X = p_x + d_T c_T \alpha_X \quad (1.25)$$

Le coefficient pyroélectrique secondaire est, plus généralement, le produit du coefficient piézoélectrique, de la raideur élastique c_T et du coefficient de dilatation thermique: $d_T c_T \alpha_X$. Cet effet secondaire est donc la contribution piézoélectrique provenant de la dilatation thermique du matériau pyroélectrique. Dans les couches minces la contribution secondaire est liée à la différence de dilatation thermique entre la couche et le substrat. Cet effet est souvent négligé, mais dans les couches minces, il peut changer drastiquement les propriétés pyroélectriques de la couche si la différence de dilatation thermique est importante [36], ce qui est le cas pour la plupart des oxydes déposés sur Si. Généralement le coefficient pyroélectrique total est la somme du primaire (à contrainte mécanique constante) et du secondaire (de l'effet piézoélectrique). La définition du coefficient pyroélectrique comme étant la variation de la polarisation en fonction de la température est la plus connue et utilisée en négligeant les autres contributions possibles à cet effet. Par ailleurs, Karthik *et al.* [36] attribuent cette définition au coefficient intrinsèque et introduisent le coefficient pyroélectrique extrinsèque de sorte que le coefficient primaire soit la somme des deux (intrinsèque et extrinsèque). Par analogie aux effets extrinsèques à prendre en compte dans les matériaux ferroélectriques et piézoélectriques [59], [60], l'effet extrinsèque pyroé-

lectrique est la contribution dû aux mouvements des parois des domaines surgissant pendant le changement de la température, qui est négligé dans les calculs précédents.

Considérons une structure contenant différents domaines ferroélectriques, la polarisation moyenne hors plan s'écrit sous la forme de [36]:

$$P = \phi' P' \quad (1.26)$$

Où ϕ' est la densité des domaines à l'équilibre et P' est la polarisation microscopique d'un domaine.

Le coefficient pyroélectrique primaire est calculé comme :

$$p = \phi' \frac{dP'}{dT} + P' \frac{d\phi'}{dT} \quad (1.27)$$

Le premier terme représente la réponse pyroélectrique intrinsèque due à la dépendance en température de l'amplitude de la polarisation dans les domaines. Comme la densité des domaines à l'équilibre dépend aussi de la température, le second terme dans l'équation (1.27) indique la contribution extrinsèque à l'effet pyroélectrique. Physiquement, ce terme provient de la rotation de la polarisation dans les régions des parois de domaines puisque ceux-ci bougent sous l'influence du changement de température. La théorie thermodynamique permet de quantifier cet effet et de calculer séparément les contributions intrinsèque et extrinsèque. Dans une phase $c/a/c/a$, ϕ' est donnée par [61]:

$$\phi' = 1 - \frac{(S_{11} - S_{12})(S_m - Q_{12}P^2)}{S_{11}(Q_{11} - Q_{12})P^2} \quad (1.28)$$

Où S_{ij} , S_m et Q_{12} sont respectivement les composantes de contraintes, la contrainte de désaccord (misfit) et les coefficients électrostrictifs. La contribution extrinsèque peut être ainsi calculée à partir de :

$$\frac{d\phi'}{dT} = \frac{2(S_{11} - S_{12})S_m}{S_{11}(Q_{11} - Q_{12})P^3} \frac{dP}{dT} \quad (1.29)$$

Dans cette phase, le signe de la contribution extrinsèque dépend uniquement du signe de $S_m \frac{dP}{dT}$. Puisque le coefficient $\frac{dP}{dT}$ intrinsèque est toujours négatif, le coefficient pyroélectrique extrinsèque est positif pour des contraintes de compression ($S_m < 0$) et négatifs pour les contraintes de tension ($S_m > 0$). Donc la contribution extrinsèque s'oppose à l'effet intrinsèque avec des contraintes de compression et est en sa faveur avec des contraintes de tension. Le cas des oxydes déposés sur Si devrait donc être favorable. Le schéma sur la Figure 1.12 résume les différents effets liés à la pyroélectricité. Une autre contribution, encore beaucoup moins étudiée et appelée tertiaire, peut aussi apparaître dans le cas d'un chauffage non uniforme qui génère une déformation de cisaillement résultant en une polarisation à travers l'effet piézoélectrique ou flexoélectrique [62]. Dans ce cas le courant généré dépend aussi de l'amplitude du gradient de température [28], [35].

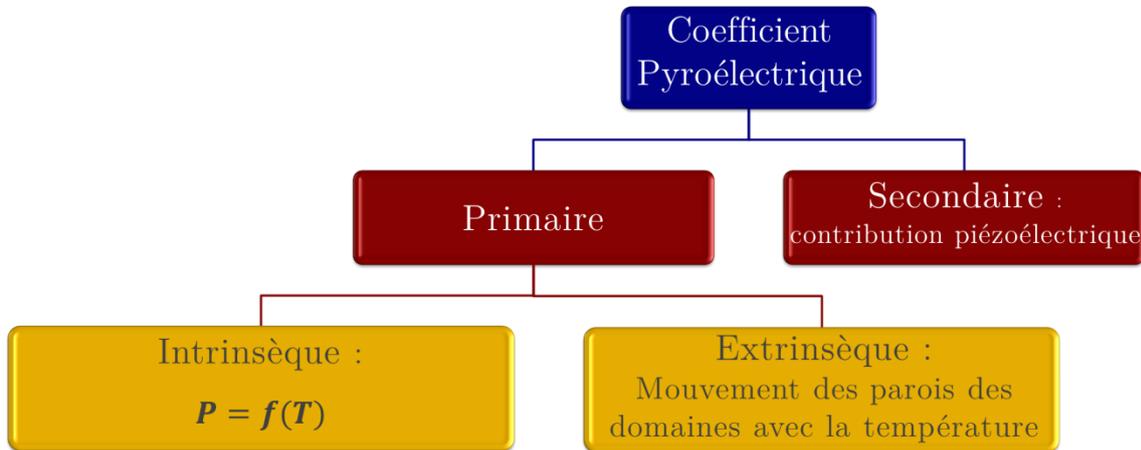


Figure 1.12 : Les différentes contributions à la pyroélectricité globale

Il s'avère, en conclusion de ce paragraphe, que la distinction entre les différents effets pyroélectrique n'est pas évidente. Les effets secondaire et tertiaire peuvent être exploités pour améliorer les performances pyroélectriques. Les techniques ou méthodes de mesure à utilisées pour l'investigation de l'effet pyroélectrique détermineront quelles contributions sont mesurées (plus de détails dans 2.4.4).

1.2.5 Effet électro-calorique

L'effet électrocalorique (ECE) peut être défini par une variation de la température induite par l'application d'un champ électrique, dans des conditions adiabatiques sur un matériau diélectrique [22], [63]. Cet effet est intéressant dans les matériaux ferroélectriques puisqu'il peut fournir une approche très efficace pour réaliser des dispositifs de refroidissement à l'état solide équivalent à la réfrigération par compression de va-

peur [64]. Des études sont souvent faites sur des céramiques ferroélectriques. Depuis la découverte d'un ECE géant dans une couche mince de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ en 2006 l'intérêt s'est accentué à ce sujet en vue de son exploitation en couches minces [65], [66]. Des efforts considérables ont été consacrés à la découverte de matériaux présentant d'excellents ECE. Cependant les mesures sont encore indirectes en utilisant les équations de Maxwell présentées ci-dessous. Sur des matériaux massifs, cet effet a été déjà montré et mesuré directement [67], [68]. Sur les couches minces ceci reste encore à développer pour des raisons de limitations expérimentales de résolution de mesures (à la fois thermiques, temporelles et spatiales). Les études théoriques sont aussi rares à ce sujet [69]–[71]. Nous montrons ici à partir de la théorie thermodynamique l'origine de cet effet. Comme pour l'énergie libre introduite précédemment, F , la thermodynamique décrit l'énergie libre de Gibbs, G , par [31]:

$$G = U - TS - Xx - ED \quad (1.30)$$

D'après la première et deuxième loi de la thermodynamique :

$$dG = -x dX - D dE - S dT \quad (1.31)$$

Si T, E, X des variables indépendantes, la différentielle de G s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{E,T} dX + \left(\frac{\partial G}{\partial E}\right)_{X,T} dE + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{E,X} dT \quad (1.32)$$

En combinant (1.31) et (1.32), on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{E,T} = -D \quad (1.33)$$

Et

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{E,X} = -S \quad (1.34)$$

D'où

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E \partial T}\right)_X = -\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{E,X} = -p_{E,X} \quad (1.35)$$

Et

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E \partial T}\right)_X = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{X,T} \quad (1.36)$$

Le coefficient pyroélectrique est défini par l'équation (1.35), tandis que l'équation (1.36) décrit le changement de l'entropie induit par le champ électrique externe, qui est connu par le coefficient EC. Les équations (1.34) et (1.35) permettent d'avoir :

$$p_{E,X} = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{X,T} \quad (1.37)$$

Cela signifie que l'ECE est l'inverse de l'effet pyroélectrique, et que le coefficient pyroélectrique sous champ électrique et contrainte mécanique constants est égal à l'ECE sous contrainte mécanique et température constantes. On écrit ainsi les relations de Maxwell suivantes du changement d'entropie :

$$\Delta S = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (1.38)$$

Et de la variation de température ΔT induite dans le matériau :

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (1.39)$$

Où ρ est la densité volumique, et C est la capacité thermique.

Le changement de l'entropie dans un matériau ferroélectrique est dû à un changement de l'ordre de la polarisation. La valeur de l'entropie du système est d'autant plus faible que le degré d'ordre dans le système est élevé. En conséquence, la décroissance de la polarisation provoque l'augmentation de la valeur de l'entropie puisque le degré d'ordre de polarisation décroît. Sous les conditions adiabatiques, la décroissance

de la polarisation engendre la décroissance de la température du système, qui est la raison pour laquelle l'ECE peut être utilisé pour le refroidissement à travers la variation de polarisation [22], [63], [72].

1.3 Contexte de l'intégration sur Si et objectifs de la thèse

1.3.1 Enjeux et stratégie

Dans le contexte de la diversification discutée dans 0, l'intégration de ces oxydes fonctionnels sur Silicium (ou sur d'autres semi-conducteurs en général) est attractif pour de nombreuses applications: systèmes micro-électromécaniques (MEMS), les processeurs optiques, les composants de radio fréquences et la récupération de l'énergie. Durant des années, des couches d'oxydes étaient intégrées sur Si mais elles étaient polycristallines. Puisque les propriétés ferroélectriques sont dépendantes de l'orientation cristallographique, les meilleures propriétés pyroélectriques doivent être offertes par un matériau monocristallin (épitaxié) [16], [40], et l'intégration monolithique est ainsi intéressante. De nombreux facteurs rédhibitoires rendent ce type d'intégration difficile. Notamment *i*) la réactivité chimique de l'interface et la présence de la couche native de SiO₂ amorphe en surface du Si empêchant la croissance épitaxiale des oxydes dessus *ii*) la différence entre les deux structures cristallines et le désaccord des paramètres de maille (structure pérovskite type ABO₃ pour les oxydes avec un paramètre et structure diamant pour le Si avec des paramètres de maille différents aussi, *iii*) la différence des coefficients de dilatation thermique qui induit des contraintes dans le plan de croissance pendant un chauffage ou refroidissement de la structure, notamment lors du refroidissement de la température de croissance, (celui du Si est de ~3 à ~4 fois plus petit que ceux des oxydes). Ces défis de l'épitaxie des oxydes pérovskites sur Si ont commencé à être relevés depuis les études pionnières de McKee *et al.* [73], qui ont montré pour la première fois la réalisation d'une couche tampon de SrTiO₃/Si par épitaxie par jets moléculaires (MBE). L'utilisation de la MBE ici est indispensable, vu la réactivité de la surface de Si, les conditions d'ultra vide (UHV) permettent de décaper le SiO₂ et avoir une surface de Si propre pour l'épitaxie. De même la MBE offre un contrôle précis de faibles pressions d'oxygène empêchant la reformation du SiO₂ sur Si nécessaire en début de la croissance [74], [75]. Cette couche de SrTiO₃ permet de faire le lien d'épitaxie entre le substrat de Si et la structure pérovskite. Toutefois la croissance est dépendante de plusieurs paramètres :

i. Les énergies de surface

La relation entre les énergies de surface du substrat γ_s , de la couche épitaxiée γ_f et de l'interface entre la couche et le substrat γ_{int} pilote généralement le mode de croissance de la couche [76]. *i)* Le mode Frank-Van der Merwe ou la croissance couche par couche, dans ce cas le matériau mouille complètement le substrat, ce qui forme une surface atomique bidimensionnelle lisse (2D) quand $\gamma_s > \gamma_{int} + \gamma_f$. *ii)* Le mode Volmer-Weber, auquel la croissance de la couche est tridimensionnelle (3D) puisque la couche ne mouille pas complètement le substrat et forme ainsi des îlots quand $\gamma_s < \gamma_{int} + \gamma_f$. *iii)* Le mode Stranski-Krastanov est un mode intermédiaire des deux précédents, la croissance commence 2D grâce à la condition $\gamma_s > \gamma_{int} + \gamma_f$ puis au-delà d'une certaine épaisseur, devient 3D à cause des effets d'autres paramètres comme le désaccord de paramètre de maille entre le substrat et la couche. On montre dans 3.3 que la croissance couche par couche de STO / Si est possible.

ii. Désaccord structural

Le désaccord structural est un paramètre très important surtout pour l'hétéroépitaxie (différents matériaux) car il est capable de changer la structure initiale de la couche et y induire des contraintes de tension ou de compression dans le plan. Il est défini par :

$$f_0 = (a_s - a_f)/a_f \quad (1.40)$$

Où a_s et a_f sont les paramètres de maille dans le plan du substrat et du film mince, respectivement. Il représente aussi le pourcentage de déformation du film si ce dernier est complètement contraint.

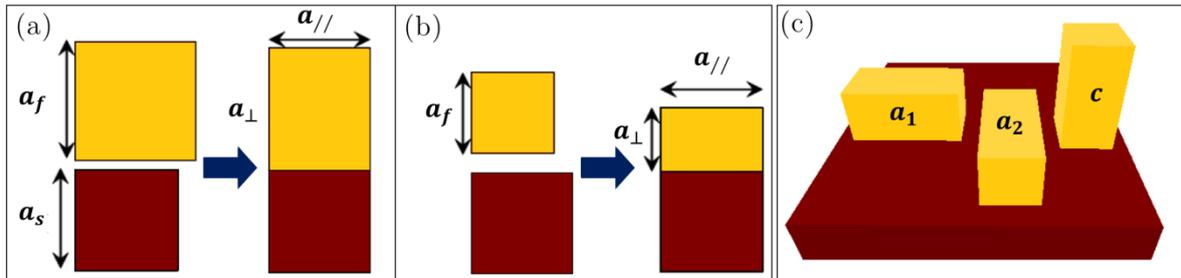


Figure 1.13 : Contraintes épitaxiales de (a) compression et (b) tension dans le plan. (c) les orientations possibles : maille orientée a_1 ou a_2 (dans le plan) et c (hors plan).

Pour une hétéroépitaxie cube sur cube, deux cas se distinguent : *i*) quand $a_f > a_s$, la couche est en contrainte de compression sur le substrat de sorte que le paramètre de maille dans le plan soit égal à celui du substrat, dans ce cas la maille est allongée hors plan ($a_{\perp} > a_s$). (Figure 1.13 (a)). *ii*) quand $a_f < a_s$, la couche est en tension dans le plan sur le substrat, dans ce cas la maille est allongée dans le plan de croissance ($a_{\perp} < a_s$). (Figure 1.13 (b)). Les orientations c et a sont représentées dans la Figure 1.13 (c). Pour la majorité des applications l'orientation hors plan, suivant c , est souvent désirée. Toutefois, une relaxation des contraintes avec l'épaisseur ou à cause des dislocations périodiques [77] est souvent observée. On peut définir le taux de relaxation R comme suit:

$$R = (a_{//} - a_b)/(a_f - a_b) \quad (1.41)$$

Où $a_{//}$ est le paramètre de maille mesuré dans le plan de la couche, a_b est celui de la couche juste au-dessous et a_f celui du bulk de la couche. En prenant en compte des effets de relaxation, le désaccord de structure devient :

$$(1 - R) f_0 \quad (1.42)$$

Dans le cas où le désaccord des paramètres de maille est très grand (comme entre le Si et le STO), la relation d'épitaxie peut être indirecte par une rotation de 45 ° par exemple (Figure 3.4).

iii. Désaccord thermique

Quand la différence de la dilatation thermique entre le substrat et la couche est importante, tel que c'est le cas entre les oxydes et le silicium, la contrainte totale dépend de ce désaccord thermique aussi. On définit alors τ la contrainte du réseau due au désaccord de la dilatation thermique par:

$$\tau = (\alpha_f - \alpha_s)(T_g - T) \quad (1.43)$$

Où α_f est le coefficient de dilatation thermique de la couche, α_s le coefficient de dilatation thermique du substrat, T_g la température de croissance et T la température à laquelle la structure de l'échantillon est caractérisée. En se basant sur cela et sur les études de Sambri *et al.* [78] et de Pertsev *et al.* [79], la contrainte totale dans une couche est définie par:

$$(1 - R) f_0 + \tau \tag{1.44}$$

Dans le cas de la croissance des oxydes sur Si, τ l’emporte sur les contraintes structurales et favorise la tension dans le plan. La relaxation peut avoir deux modes principaux. La relaxation élastique permet une continuité des paramètres de mailles (Figure 1.13 (b)) et précède la relaxation plastique qui induit des défauts et des dislocations dans le réseau cristallin pour assurer l’adaptation des paramètres de maille dans le plan.

L’épitaxie du STO/Si est possible dans des conditions très précises montrées dans 3.3. Ceci a ouvert une large fenêtre pour l’intégration monolithique d’autres oxydes fonctionnels sur Si [58], [78], [80]–[83].

1.3.2 Objectifs de la thèse

Dans le contexte présenté ci-avant, ce travail de thèse consiste en l’étude des matériaux pyroélectriques en couches minces intégrées sur Si en vue de la récupération de l’énergie thermique des systèmes microélectroniques. L’objectif global de la thèse se partage en deux branches principales. La première consiste à développer et optimiser la croissance des hétérostructures à base de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ intégrées et épitaxiées sur silicium afin de pouvoir contrôler les propriétés fonctionnelles. L’un des paramètres clés est le contrôle de la polarisation de la couche ferroélectrique qui est directement lié à la structure cristalline. Les relations structure-propriétés sont particulièrement étudiées et l’ingénierie des contraintes épitaxiales pourraient dans ce cas jouer un rôle pour maîtriser la polarisation. La deuxième branche consiste en l’étude des propriétés fonctionnelles ferroélectriques et pyroélectriques et en l’estimation du pouvoir de récupération d’énergie dans ce type de couche. Dans ce volet aussi se situe la compréhension des divers mécanismes et contributions se manifestant lors des différentes mesures pyroélectriques.

Les techniques et méthodes de croissances des empilements et de caractérisations des hétérostructures sont identifiées dans le chapitre suivant. La réalisation et les analyses structurales sont dans le chapitre suivies par des caractérisations électriques coordonnées dans le chapitre 4. Le dernier chapitre sera consacré à une étude plus détaillée de l’effet pyroélectrique des couches de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

Chapitre 2 : Techniques de croissance et de caractérisation

2.1	Introduction	32
2.2	Techniques de croissance.....	32
2.2.1	Epitaxie par jets moléculaires (MBE).....	32
2.2.2	Pulvérisation cathodique.....	34
2.2.3	Sol-gel	36
2.2.4	Elaboration des électrodes supérieures.....	37
2.2.4.1	Electrodes pour capacité à armatures parallèles.....	37
2.2.4.2	Electrodes pour capacité coplanaire : Peignes interdigités	39
2.3	Caractérisations structurales	41
2.3.1	Reflective High-Energy Electron Diffraction : RHEED	41
2.3.2	Diffraction des Rayons X (XRD).....	45
2.3.3	Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS).....	48
2.3.4	Microscopie à force atomique (AFM), et piézoélectrique (PFM)	49
2.4	Caractérisations électriques.....	50
2.4.1	Mesure de conduction électrique I-V	50
2.4.2	Mesure de la capacité C-V	53
2.4.3	Mesure des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E	54
2.4.4	Caractérisations pyroélectriques : Etat de l'art et techniques utilisées	60
2.4.4.1	Mesure statique de l'effet pyroélectrique	60
2.4.4.2	Mesure dynamique de l'effet pyroélectrique.....	62
2.4.5	Montages utilisés pour les caractérisations électriques.....	64
2.4.5.1	Station sous pointes	64
2.4.5.2	Cryostat	64
2.5	Conclusion.....	65

2.1 Introduction

Pour réaliser les hétérostructures étudiées dans ce travail, différentes techniques de croissance de couches minces sont employées. Au début de ce chapitre, l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), la pulvérisation cathodique et le sol-gel, seront présentés, suivi d'une présentation des processus de réalisation des électrodes supérieures. Les principes de la caractérisation des propriétés structurales et morphologiques seront ensuite introduits. Les appareils, techniques et montages utilisés dans ce travail pour les caractérisations diélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques seront également détaillés.

2.2 Techniques de croissance

Trois techniques de dépôt et deux processus de lithographie et de lift-off ont été utilisés pour la fabrication des capacités MIM et seront présentés dans ce paragraphe.

2.2.1 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

Depuis leur invention à la fin des années 1960, les systèmes de MBE sont utilisés pour la croissance de couches minces, nano-fils, ou de boîtes quantiques épitaxiés de hautes qualité avec divers matériaux comme les semi-conducteurs (Si, Ge), les semi-conducteurs III-V et plus récemment les oxydes fonctionnels [84]–[86]. La MBE reste peu mature pour la croissance des oxydes par rapport aux autres techniques comme la PLD, la pulvérisation cathodique ou la MOCVD [87]. Cependant cette technique a beaucoup d'avantages en comparaison avec les autres techniques tels que :

- La haute pureté du matériau déposé en étant réalisé sous ultra vide ($P < 10^{-9}$ Torr). Ces conditions d'ultra vide fournissent un environnement sans contamination pour une croissance épitaxiale de haute qualité. Les atomes sublimés à partir de cellules d'effusion arrivent à la surface de l'échantillon avec un grand libre parcours moyen sans risque de collision avec les atomes résiduels dans la chambre de croissance sous UHV, et donc constituent un "jet moléculaire" entre la cellule et le substrat.
- Un contrôle précis de la croissance à l'échelle de la monocouche (MC), et de la qualité de surfaces et d'interfaces. Pour la MBE des oxydes, la vitesse de croissance est relativement faible (~ 1 à 2 MC/min) permettant la croissance couche par couche et favorisant une surface lisse de la couche réalisée.

- Une compatibilité avec les outils de suivi direct de la croissance: grâce aux conditions d'UHV, la croissance MBE peut être contrôlée en temps réel par le RHEED (Reflective High-Energy Electron Diffraction). Le RHEED est sensible à la surface et permet de caractériser son état et la structure cristalline de la couche au cours de sa croissance (2.3.1).

La Figure 2.1 montre une vue d'intérieure du réacteur C 21 de la société RIBER utilisé à l'INL et dédié à la croissance des oxydes. Cet équipement est connecté sous ultra vide à un réacteur MBE III-V de type RIBER 32 et à un système de spectroscopie de photoémission (XPS). Cet ensemble permet de réaliser des hétérostructures qui combinent les semi-conducteurs III-V, Si ou Ge avec les oxydes, et de faire des analyses chimiques des surfaces et interfaces *in-situ*. Le transfert des échantillons entre les différents modules se fait *via* un chariot coulissant sur un rail et des cannes de transfert.

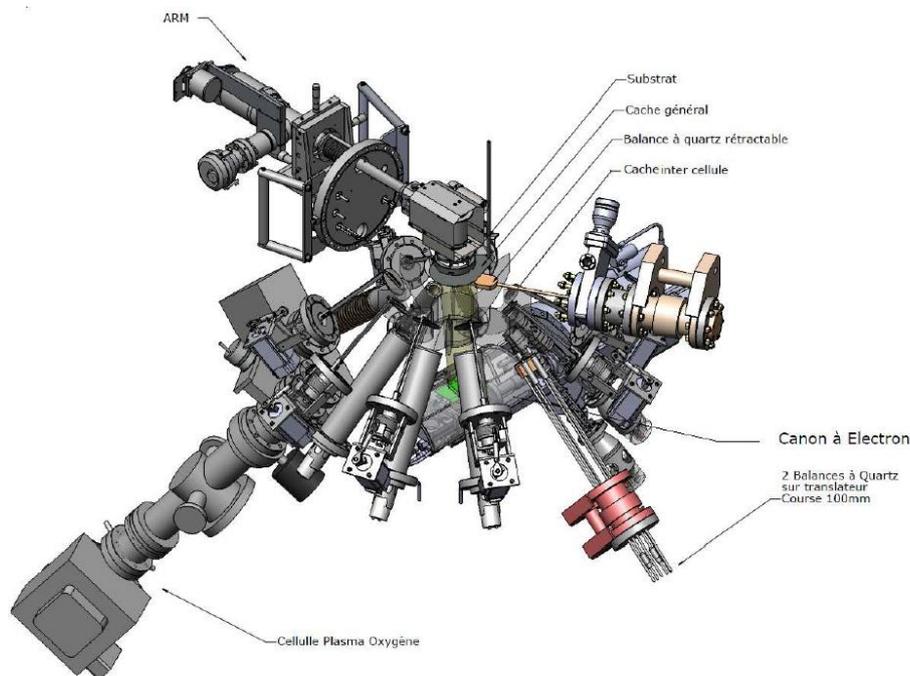


Figure 2.1 : Vue intérieure du Compact 21oxyde

Le Compact 21 oxyde se compose principalement d'une chambre d'introduction où le vide est de $\sim 10^{-7}$ Torr, une chambre de transfert à $\sim 10^{-9}$ Torr et de la chambre de croissance MBE où le vide peut atteindre 10^{-10} Torr grâce à une série de pompes turbo-moléculaire, ionique et cryogénique en plus d'un sublimateur de titane pour améliorer le vide. Les chambres sont séparées entre elles par des vannes d'isolation. La chambre de croissance MBE contient les éléments principaux suivants pour faire le

dépôt d'épitaxie: (i) les sources comme les cellules à effusion (Sr, Ba, Ti, Ge, La, Ni et Al), la cellule à pré-chambre d'oxygène (avec un générateur de Plasma RF), le canon à électron contenant des charges réfractaires (Si, Ti, HfO₂, Gd₂O₃); (ii) des moyens de mesures de pression et flux (jauges Bayard-Alpert, balance à quartz, spectromètre de masse); (iii) du porte-échantillon (manipulateur permettant de chauffer l'échantillon et de tourner azimuthalement), (iv) d'un moyen de contrôle de la croissance (le système RHEED). Pendant la croissance, la surface de l'échantillon est directement exposée au flux atomiques venant des cellules à effusion. Un système de caches commutables devant l'échantillon et devant les cellules d'effusion permet le contrôle extrêmement précis de la quantité de matière déposée. Des régulateurs proportionnel-intégral-dérivé (PID) sont utilisés pour stabiliser la température du substrat et celle de chaque cellule à effusion. Pendant le dépôt des couches d'oxyde, l'oxygène moléculaire est injecté à partir d'une pré-chambre contenant un débitmètre et d'une vanne papillon asservie afin de pouvoir contrôler les faibles pressions d'oxygène désirées (de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr à 10^{-5} Torr pour la croissance des titanates par exemple). Dans cette thèse, le C 21 oxyde est utilisé pour la réalisation des couches de SrTiO₃ épitaxiées sur Si et pour l'élaboration des couches de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ et des super-réseaux de [BTO_n/STO_m]_p.

2.2.2 Pulvérisation cathodique

Une deuxième technique de dépôt de couches minces par voie physique utilisée ici est la pulvérisation cathodique (sputtering) dont le processus est présenté dans la Figure 2.2. Elle consiste à pulvériser le matériau cible à déposer en utilisant des atomes ionisés de hautes énergies. Une différence de potentiel appliquée entre la cible et les parois de la chambre permet de créer un plasma d'ions chargés positivement (gaz inerte ionisé tel que l'Ar⁺) qui sont accélérés par le champ électrique et attirés par la cathode (cible) avec laquelle ils entrent en collision. La pulvérisation des atomes de la cible est entraînée par l'énergie et l'échange des quantités de mouvement avec les ions. Les atomes ainsi pulvérisés sous formes de particules neutres se condensent et adhèrent au substrat situé à une distance de plusieurs cm de la cible pour y former une couche mince. Le bombardement de la cathode par les ions provoque l'émission d'électrons secondaires, qui sont ensuite accélérés vers l'anode et acquièrent suffisamment d'énergie pour ioniser de nouveau les atomes du gaz [88]. L'INL dispose d'une machine de pulvérisation cathodique Alliance AC450 équipée de deux générateurs de puissance de types DC (direct current) et RF (radio frequency).

L'alimentation DC est généralement utilisée avec des cibles de matériaux conducteurs. La puissance RF peut être utilisée pour tous les matériaux mais elle est généralement appliquée aux dépôts faits à partir des cibles isolantes afin d'éviter l'accumulation des charges sur les surfaces des cibles qui réduit la vitesse de dépôt. 13.56 MHz est la fréquence la plus couramment utilisée pour des applications de pulvérisation commerciale.

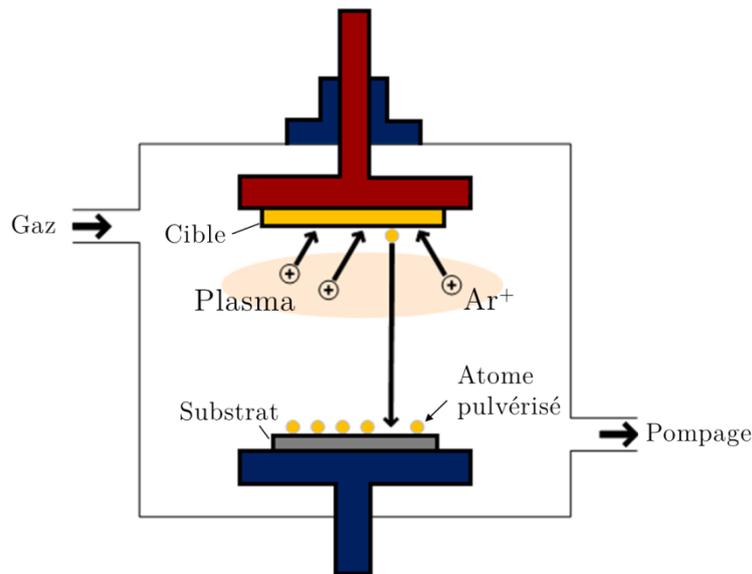


Figure 2.2 : Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique

Les sources de pulvérisation utilisent souvent un magnétron pour confiner les particules du plasma chargées près de la cible. Cela peut à la fois améliorer l'efficacité du processus d'ionisation initiale et permettre au plasma d'être généré sous faibles pressions. La source de pulvérisation RF, comparée à la puissance DC, augmente la vitesse de dépôt même pour les matériaux conducteurs, réduit la tension appliquée et est compatible avec les gaz réactifs comme l'oxygène. Dans ce travail le mode RF magnétron est employé pour le dépôt des électrodes inférieures de $SrRuO_3$ (SRO) et supérieures de Pt et de SRO.

Les points forts de cette technique sont [89] : *i*) la possibilité de déposer une large variété de métaux, isolants, alliages et composites, particulièrement intéressant pour les matériaux ayant des points de fusion élevés. *ii*) Une homogénéité et uniformité possibles sur des larges surfaces. *iii*) processus généralement reproductibles. Les points faibles de la pulvérisation sont : *i*) la possibilité de persistance des atomes du gaz inerte dans la couche sous forme d'impuretés. *ii*) La difficulté de la croissance couche

par couche à cause de l'effet du plasma relativement violent. *iii*) L'énergie de pulvérisation se transforme en chaleur sur la cible et peut la fragiliser.

2.2.3 Sol-gel

La voie sol-gel est l'une des méthodes d'élaboration par voie chimique les plus répandues pour la réalisation d'oxydes [90]. Les couches minces sont généralement déposées par spin-coating ou dip-coating suivi par une étape de cristallisation à haute température [91]. La croissance épitaxiale des couches minces est devenue possible avec cette voie chimique [92]. L'avantage majeur de cette technique est son faible coût. Elle a aussi l'avantage de permettre de contrôler la stœchiométrie de la couche en ajustant les proportions des précurseurs dans la solution utilisée [90], [92]. Comparé à la MBE, pulvérisation cathodique ou PLD, le sol-gel est un processus de fabrication relativement facile, a une vitesse de croissance rapide et peut couvrir des larges surfaces. Ses inconvénients sont *i*) la difficulté de la réalisation des couches continues très minces (< 30 nm) [93] et des dépôts sur des structure 3D [94] *ii*) La difficulté de contrôler précisément l'épaisseur de la couche, même si un contrôle de la viscosité du sol initial permet de contrôler l'épaisseur du dépôt à quelques nanomètres près [95].

Cette voie est employée dans cette thèse pour la fabrication des couches de PZT. Le procédé est illustré dans la Figure 2.3.

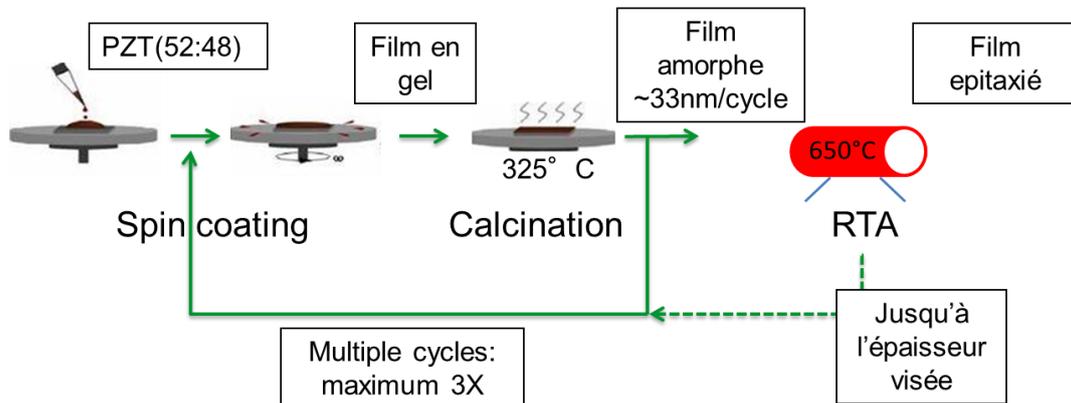


Figure 2.3 : Procédé de dépôt de PZT par Sol-gel utilisé à l'INL

Une solution commerciale déjà préparée provenant de "Mitsubishi Materials" contenant l'acétate de plomb, et les précurseurs de zirconium et de Titane dissous dans le 1-butanol avec un ratio de Pb : Zr : Ti = 110 :52 :48 est utilisée pour cela. Un excès de 10 % de Pb dans la composition est ajouté dans la solution pour compenser les pertes du PbO volatile pendant les traitements thermiques ultérieurs de cristalli-

sation. Après avoir nettoyé le substrat ou pseudo-substrat à l'éthanol et séché au N_2 , la solution est déposée et étalée à la tournette avec une vitesse de 6000 rpm/s pendant 15 s. Le solvant est ensuite évaporé par un premier recuit de calcination sur une plaque chauffante à 325 °C pendant 5 min. Après cette étape un film amorphe dense de ~33 nm de PZT est obtenu. Pour obtenir une épaisseur plus importante, il faut répéter les étapes de spin-coating et de calcination. Après maximum trois cycles successifs, la couche est cristallisée dans un four RTA (Rapid Thermal annealing) pendant 1 min sous oxygène. Afin d'augmenter d'avantage l'épaisseur de la couche, l'ensemble du procédé est répété jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée (voir Figure 2.3).

2.2.4 Elaboration des électrodes supérieures

Les caractérisations des propriétés électriques des couches actives ferroélectriques se font sur des capacités de géométrie MIM. Pour cela des électrodes supérieures sont nécessaires. Deux types de capacités sont utilisés dans ce travail. La capacité à armatures parallèles (condensateur plan) et la capacité coplanaire (peignes interdigités) sont employées pour deux types de mesures différents (détails dans 4.2). Les deux processus de fabrication adoptent la méthode de lift-off reposant sur la lithographie afin d'éviter la gravure directe du métal qui peut avoir des effets indésirables sur la couche isolante. L'INL dispose d'une machine modèle MJB4 de Süs MicroTech pour la photolithographie UV. La longueur d'onde d'exposition est de 405 nm.

2.2.4.1 Electrodes pour capacité à armatures parallèles

Les électrodes supérieures des condensateurs plans sont fabriquées par la photolithographie à travers un masque réversible. En utilisant la résine en mode négatif (réversible) dans ce cas, un profil en contre-dépouille se forme, après l'inversion, et évite la destruction de l'électrode adjacente à l'étape de développement offrant une meilleure résolution spatiale. La procédure de réalisation des électrodes en mode inversé est représentée dans la Figure 2.4 et décrite comme suit:

- i. Nettoyage de l'échantillon à l'éthanol, puis rinçage à l'eau ensuite séchage au N_2
- ii. Etalement de la résine AZ5214E sur la surface en spin-coating pendant 30 s avec une vitesse de rotation de 5000 rpm
- iii. Recuit de l'échantillon pendant 90 s sur une plaque chauffante portée à 110 °C (soft bake) afin d'évaporer les solvants et solidifier le film.

- iv. Exposition de la résine aux UV à travers le masque réversible pendant 5.5 s. Le composé photo-actif dans les parties exposées devient soluble dans le développeur alcalin.
- v. Recuit d'inversement sur une plaque chauffante à 120 °C pendant 1min au bout desquelles les zones exposées précédemment deviennent inertes et celles non exposées reste photo-actives.
- vi. 2^{ème} exposition entière (sans masque) de 30 s transforme en solubles les zones non exposées au début.

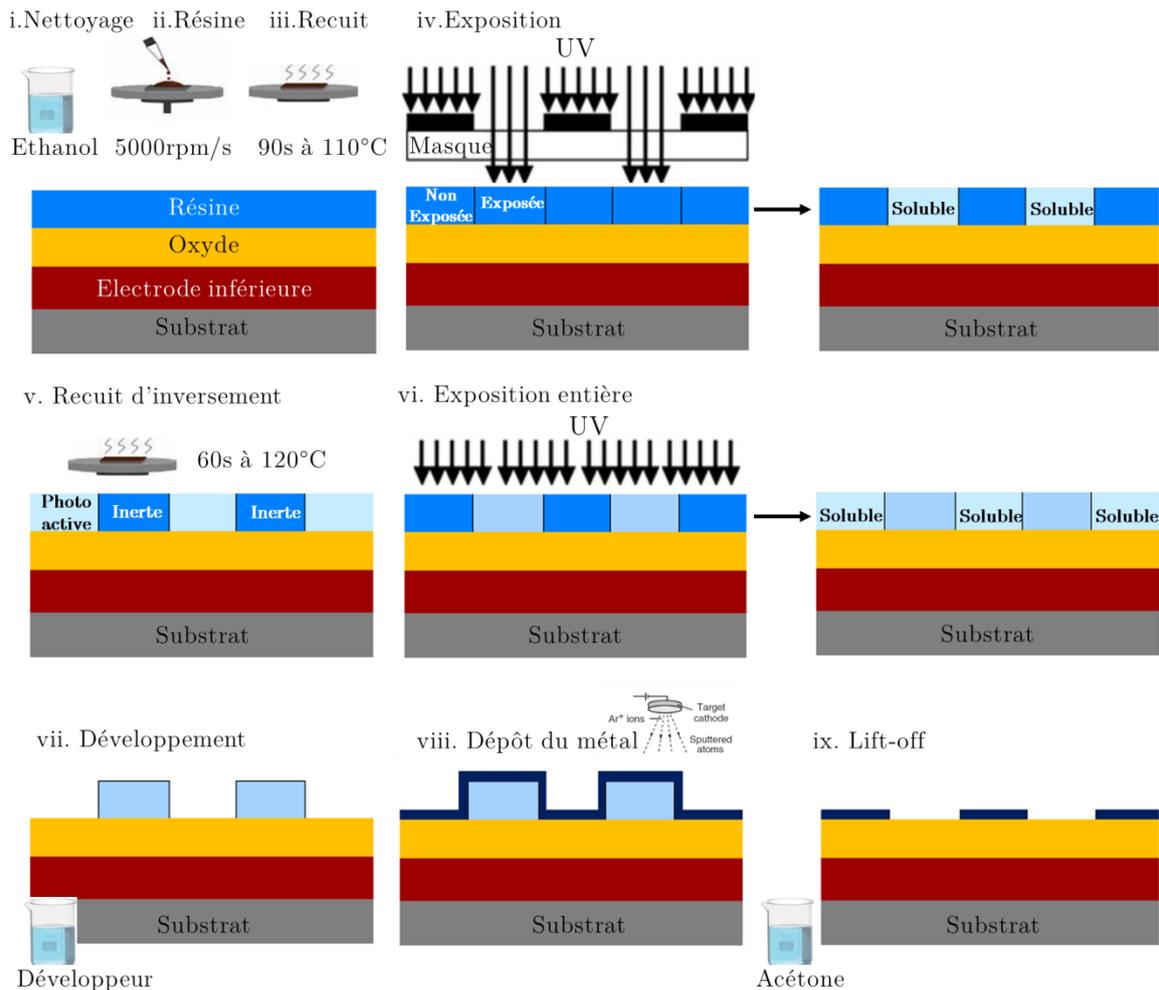


Figure 2.4 : Procédure de fabrication des électrodes supérieures pour les capacités parallèles (dans le plan) avec résine négative et lift-off.

- vii. Immersion de l'échantillon pendant 1 min dans le développeur AZ726MIF afin d'enlever les zones alcalines solubles puis dans l'eau pour stopper le développement et enlever les résidus du développeur.

- viii. Dépôt de la couche métallique (Pt ou SRO dans ce travail) d'environ 150 nm d'épaisseur au-dessus de la surface structurée par pulvérisation cathodique à température ambiante.
- ix. Lift-off : immersion de l'échantillon pendant quelques minutes dans un bain d'acétone pour enlever les zones inertes de la résine. L'échantillon est enfin nettoyé à l'éthanol, à l'eau DI puis séché au N_2 .

Un masque à motifs carrés de taille entre $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ (Figure 2.5 (a)) et un autre à motifs ronds dont les diamètres varient de $2 \mu\text{m}$ à 1mm (Figure 2.5 (b)) ont été employés durant la thèse.

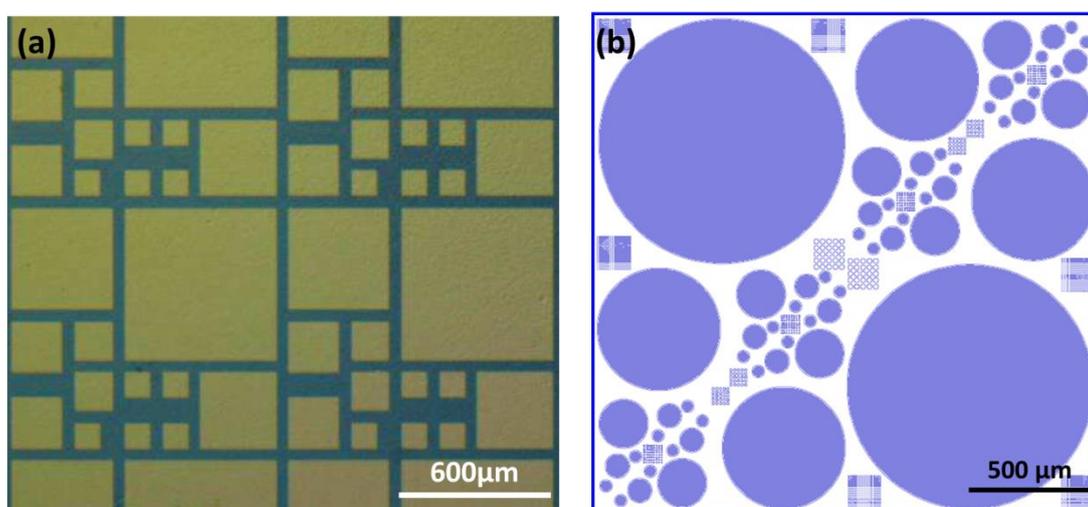


Figure 2.5 : Motifs des masques utilisés

2.2.4.2 Electrodes pour capacité coplanaire : Peignes interdigités

Les électrodes pour les capacités coplanaires (afin de mesurer les propriétés dans le plan) sont sous la forme de peignes interdigités. Cette fois, le masque est utilisé sans inversement. La résine en mode positif est employée dans ce cas. La Figure 2.6 montre les différentes étapes de réalisation des peignes interdigités. La procédure commence par les mêmes étapes i., ii., iii., du paragraphe précédent. Après l'étape iii., la résine est exposée aux UV à travers le masque irréversible pendant une durée de 5 à 8 s (dépendant du substrat utilisé). L'échantillon est ensuite directement immergé dans le développeur AZ726MIF pendant 25 à 35 min (dépendant du substrat aussi) afin d'enlever cette fois les zones exposées de la photo-résine. 60 nm uniquement de Pt sont ensuite déposés par pulvérisation pour aboutir à une meilleure résolution des peignes après le lift-off fait juste après le dépôt du métal (pour $\sim 150 \text{ nm}$ de Pt les peignes ne ressortent pas par le lift-off).

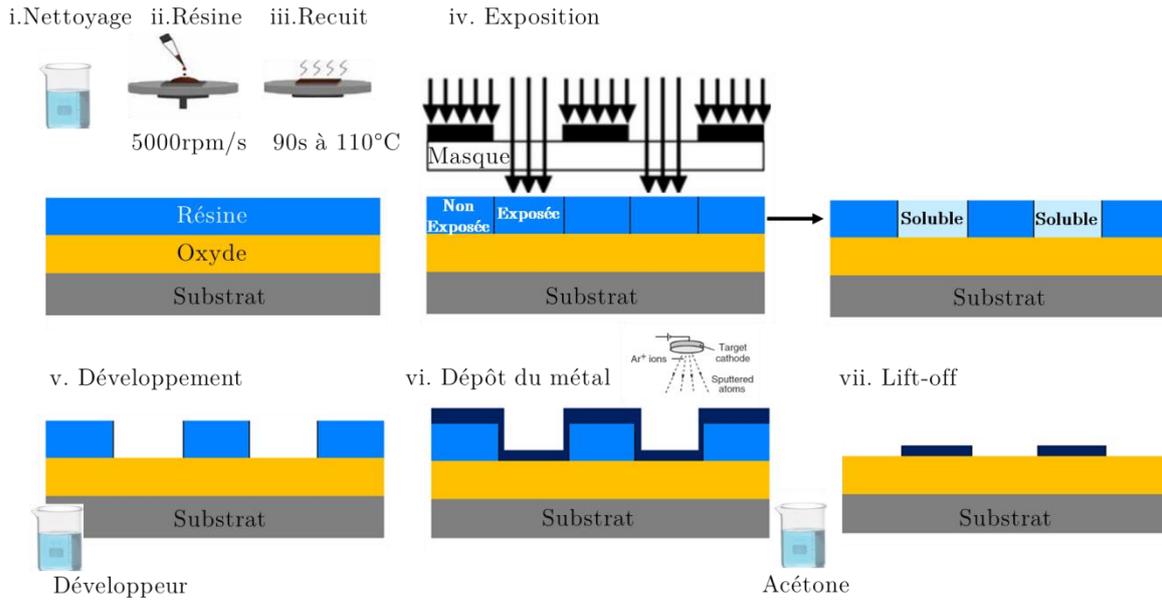


Figure 2.6 : Procédure de fabrication des peignes interdigités

Six motifs différents sont obtenus en fonction de la tailles des peignes: Les peignes ont 50, 100 ou 150 doigts. La longueur des doigts est de 100 ou 300 μm , la largeur des doigts et l'espacement entre deux doigts consécutifs sont fixes à 2 μm . Une meilleur résolution optique est obtenue sur les peignes ayant un nombre minimum de doigts les plus courts.

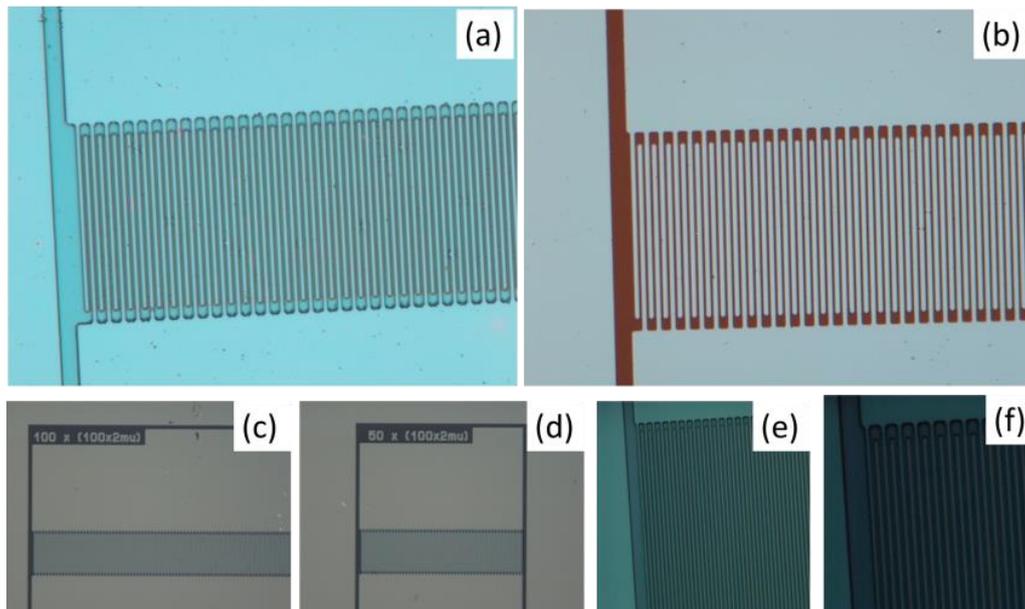


Figure 2.7 : (a-b) Photo d'une paire de peignes interdigités après (a) lithographie et développement, (b) dépôt métallique et lift-off. (c-d) paires de peignes de (c) 100x(100x2 μm), (d) 50x(100x2 μm). (e) et (f) agrandissement sur les doigts métalliques.

Le résultat de la procédure est présenté dans la Figure 2.7. La notation des peignes est définie ici comme suit: nombre de doigts par peigne \times (longueur \times largeur d'un doigt).

2.3 Caractérisations structurales

La structure et la morphologie des différentes couches des hétérostructures à étudiées sont analysées pendant ou après la croissance par différentes techniques qui sont présentées dans cette section.

2.3.1 Reflective High-Energy Electron Diffraction : RHEED

i. Principe

Les réacteurs MBE sont équipés d'un système RHEED permettant d'observer et de contrôler *in-situ* la structure et la rugosité de surface de la couche pendant sa croissance [96]. Le système se compose principalement d'un canon à électrons et d'un écran fluorescent, comme illustré sur la Figure 2.8. Le faisceau incident d'électrons accélérés sous haute tension (30 keV) arrive sur la surface avec un faible angle d'incidence de 1 à 3°. Par conséquent, la pénétration du faisceau rasant dans la couche est limitée à quelques couches atomiques de sorte que le RHEED peut être considéré comme un outil d'analyse de surface. Le faisceau d'électrons diffracté à partir de la surface de l'échantillon est directement visualisé sur un écran fluorescent. Une caméra externe est utilisée pour enregistrer le cliché de diffraction RHEED pour des analyses ultérieures.

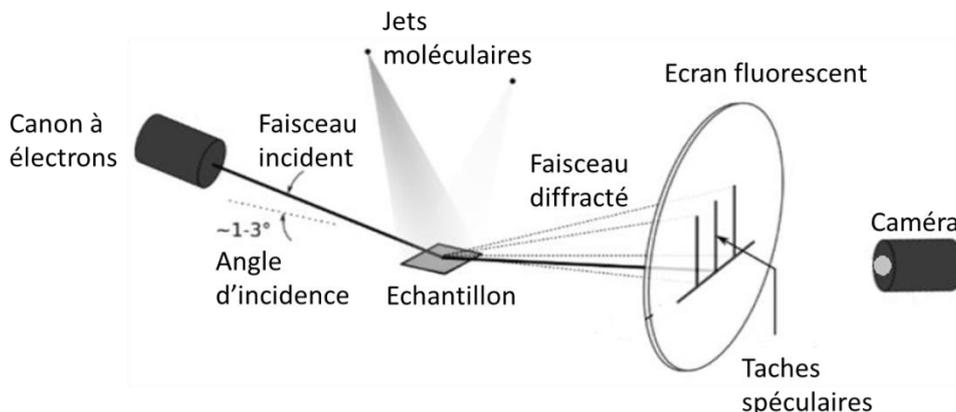


Figure 2.8 : Principe du RHEED

Bien que le RHEED soit un outil de caractérisation surfacique, plusieurs informations importantes peuvent en être extraites telles que la qualité cristalline, la structure de surface (reconstructions de surface), les paramètres de mailles dans le plan, ainsi que les contraintes d'épitaxie et relaxations qui en découlent, le mode et la vitesse de croissance.

ii. Mesures qualitatives de l'état de surface (qualité cristalline et rugosité)

Comme pour toute technique de diffraction, le cliché RHEED représente une transformée de fourrier de la structure cristalline de l'échantillon dans l'espace réciproque. Vu la faible profondeur de pénétration du faisceau d'électrons dans la couche, le volume sondé sous la surface est une géométrie 2D de telle sorte que le nœud de diffraction habituel se déforme sous forme de tiges de diffraction. Sur une surface idéale où les atomes sont parfaitement ordonnés, les tiges traversent la sphère d'Ewald en quelques points, représentant les conditions de diffractions.

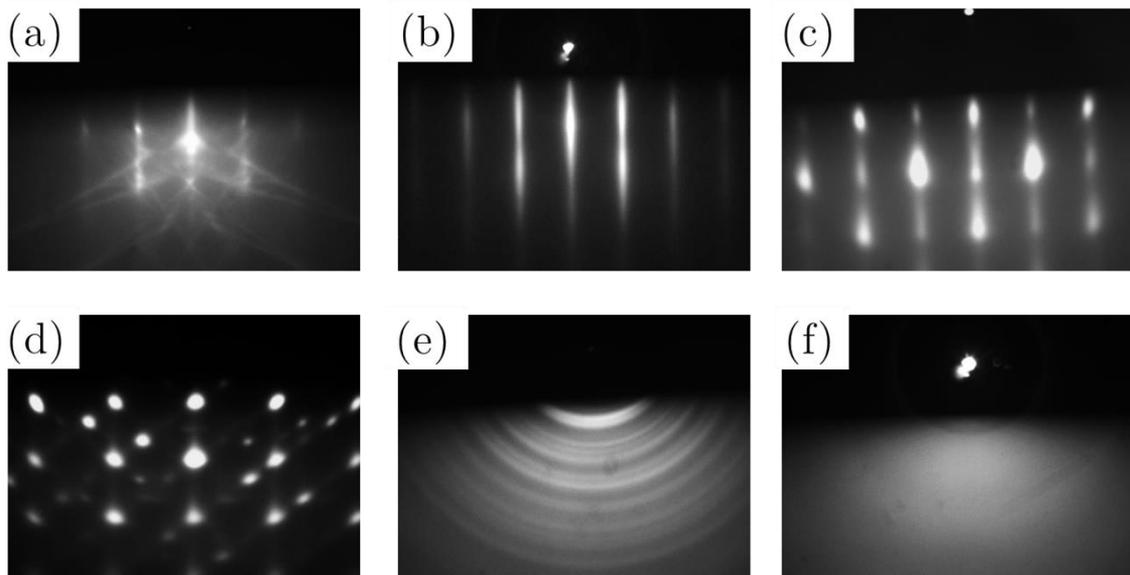


Figure 2.9 : Clichés RHEED pour une surface (a) 2D d'un monocristal (b) 2D d'une couche monocristalline, (c) 2D d'une couche monocristalline "atomiquement rugueuse" (d) 3D d'une couche monocristalline (e) d'une couche polycristalline et (f) d'une couche amorphe.

Le cliché correspondant fait alors apparaître une projection de ces points le long du cercle de Laue, accompagnée par quelques lignes obliques - les lignes de Kikuchi dues aux diffusions secondaires inélastiques qui apparaissent uniquement sur une surface monocristalline atomiquement plane comme le substrat de Si (sans SiO₂) ou de STO par exemple (Figure 2.9 (a)). Cependant, le cercle de Laue a une certaine épaisseur et les surfaces présentent une certaine mosaïcité. Cet écart à l'idéal donne une

série de raies fines intenses sur le cliché RHEED (Figure 2.9 (b)). Quand la surface de l'échantillon est rugueuse, des raies deviennent plus larges avec une intensité non uniforme le long d'une raie (Figure 2.9 (c)) indiquant le début de la croissance 3D où des spots prennent la place des raies (Figure 2.9 (d)). Dans ce cas, le faisceau d'électrons incident sera diffracté en transmission par des structures 3D de la surface rugueuse qui sont représentées effectivement par des nœuds de diffractions dans l'espace réciproque. Dans les quatre cas précédents des structures de surfaces monocristallines sont montrées. Le cliché RHEED d'une surface polycristalline (Figure 2.9 (e)) présente une série d'anneaux concentriques - anneaux de Debye-Scherrer- dus aux multidomains aléatoirement distribués en surface. Les matériaux amorphes, ne possédant pas d'ordre atomique, montrent donc un halo diffus sur le cliché RHEED (Figure 2.9 (f)).

iii. Structure de surface et stœchiométrie

Le RHEED étant un outil d'analyse de la structure de surface, il peut mesurer les reconstructions de surface. Dans le cas de l'épitaxie des oxydes ABO_3 (en particulier STO et BTO dans ce travail) sur substrat de Si ou sur STO(001), le RHEED peut être un moyen de contrôler la stœchiométrie de A et B dans la couche à partir des reconstructions de surface. Généralement quand l'un des éléments utilisés pendant l'épitaxie est en excès ses atomes supplémentaires s'organisent périodiquement en surface sur des sites d'énergie minimale qui se manifeste par des reconstructions sur le motif RHEED [97]. Dans le cas d'une surface ABO_3 riche en A une reconstruction de surface $c(2 \times 2)$ est observée. Elle se manifeste par une raie supplémentaire entre les raies d'ordre intégral le long de l'azimut $[110]$. Pour la surface riche en B, la reconstruction 2×1 est observée. Elle est visible le long de la direction $[100]$ du cliché RHEED (Figure 2.10). L'atténuation des reconstructions en changeant le flux d'un élément ou d'un autre est utilisée pour la calibration de la stœchiométrie, et vérifié par XRD.

iv. Mode de croissance, vitesse de croissance et stœchiométrie

D'une autre part, le RHEED permet de déterminer le mode de croissance (2D couche par couche, 2D par avancement de marches ou 3D) ainsi que la vitesse de la croissance à partir des oscillations de l'intensité du spot spéculaire induites par la variation périodique de la morphologie de surface au cours d'une croissance couche par couche (Figure 2.10 (c)). L'intensité de la tâche spéculaire dépend de la réflectivi-

té de la surface, qui est inversement proportionnelle à la rugosité. Le minimum d'intensité est atteint lorsque la moitié de la surface est couverte (rugosité maximale). Au-delà de la demi-monocouche, la rugosité diminue à nouveau et la réflectivité augmente jusqu'à sa valeur maximale pour laquelle le remplissage de la monocouche est complet.

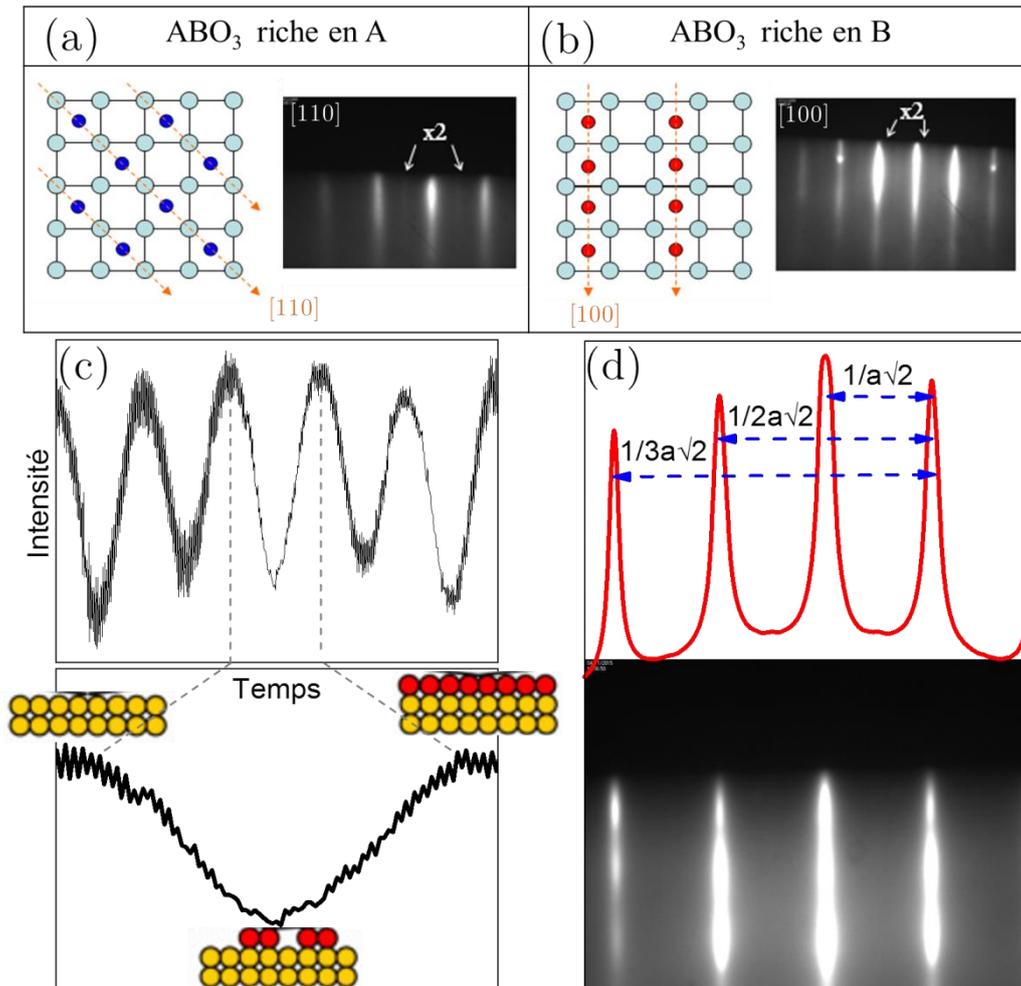


Figure 2.10 : (a-b) Reconstructions de surface (a) $c(2 \times 2)$ et (b) 2×1 dues à la non stœchiométrie cationique dans ABO_3 . (c) Oscillations de l'intensité du spot spéculaire pendant la croissance. (d) Relation entre le paramètre du maille dans le plan et les distances entre les raies RHEED.

Le temps entre les deux maximums correspond à la durée de croissance d'une MC permettant ainsi d'accéder à la vitesse de croissance et contrôler l'épaisseur à l'échelle de la MC. Ces variations d'intensité en fonction du temps peuvent aussi être utilisées pour calibrer les flux et donc la stœchiométrie de A/B dans ABO_3 [98].

v. *Mesure in-situ du paramètre de maille a dans le plan pendant la croissance*

Le cliché RHEED permet aussi de remonter au paramètre de maille dans le plan de la couche en se référant aux écarts entre les raies de diffraction, qui sont inversement proportionnels au paramètre de maille en surface (Figure 2.10 (d)). Une mesure *in-situ* de l'évolution du paramètre de maille dans le plan est possible à partir des clichés RHEED acquis au cours de la croissance et permet d'étudier la relaxation et les contraintes dans la couche en fonction de l'épaisseur (Voir 3.6).

2.3.2 Diffraction des Rayons X (XRD)

i. *Principe*

La structure cristalline d'un matériau est généralement analysée par la diffraction des rayons X. Vu leur longueur d'onde comparable à la distance interatomique d'un cristal, les rayons X peuvent être diffractés par les cristaux ayant un certain ordre atomique. La diffraction du faisceau des rayons X dépend de la distance interréticulaire entre les plans cristallographiques du cristal, de l'angle d'incidence des rayons X et de leur longueur d'onde, suivant la loi de Bragg (Figure 2.11).

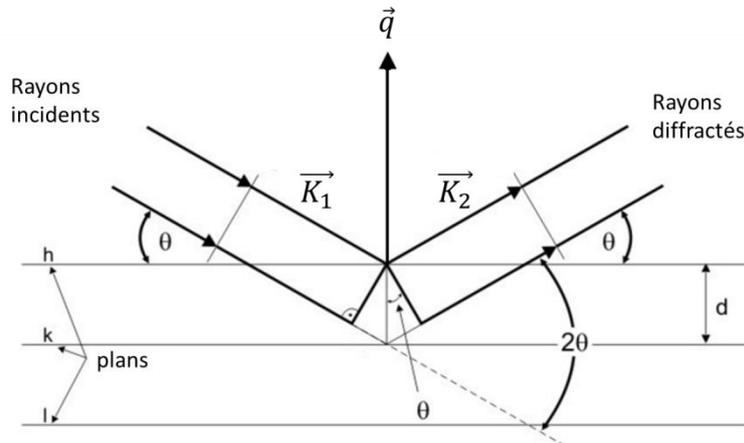


Figure 2.11 : Illustration de la loi de Bragg

Appelons \vec{k}_1 et \vec{k}_2 respectivement les vecteurs unitaires incident et diffracté définissant dans l'espace réciproque un angle θ avec les plans de diffraction comme le montre la Figure 2.11. Tel que $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = \frac{2\pi}{\lambda}$ et λ est la longueur d'onde des rayons X. Le vecteur de diffusion q normal aux plans s'écrit alors sous la forme de :

$$\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \tag{2.1}$$

Par ailleurs

$$|\vec{k}_2 - \vec{k}_1| = 2d \sin\theta \quad (2.2)$$

La loi de Bragg s'écrit donc sous la forme :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.3)$$

Tel que n est l'ordre de diffraction (un entier) et d est la distance interréticulaire.

Le diffractogramme est obtenu en mesurant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction 2θ . L'intensité diffractée dépend également du facteur de structure. Un pic de diffraction apparaît uniquement quand la loi de Bragg est vérifiée et quand le facteur de structure le permet. Pour plus de détails, on peut se référer à la théorie de la diffraction des rayons X [99]–[101].

ii. Equipement

L'INL est équipée d'un diffractomètre 4 cercles SmartLab de Rigaku (Figure 2.12) pour les mesures de diffraction et de réflectivité de rayons X dont la source est une anode tournante (raies Cu α_1 de $\lambda \sim 1.5418 \text{ \AA}$) de forte puissance (45 kV – 200 mA). Un monochromateur à deux réflexions Ge(220) est utilisé pour rendre le faisceau monochromatique et réduire sa divergence.

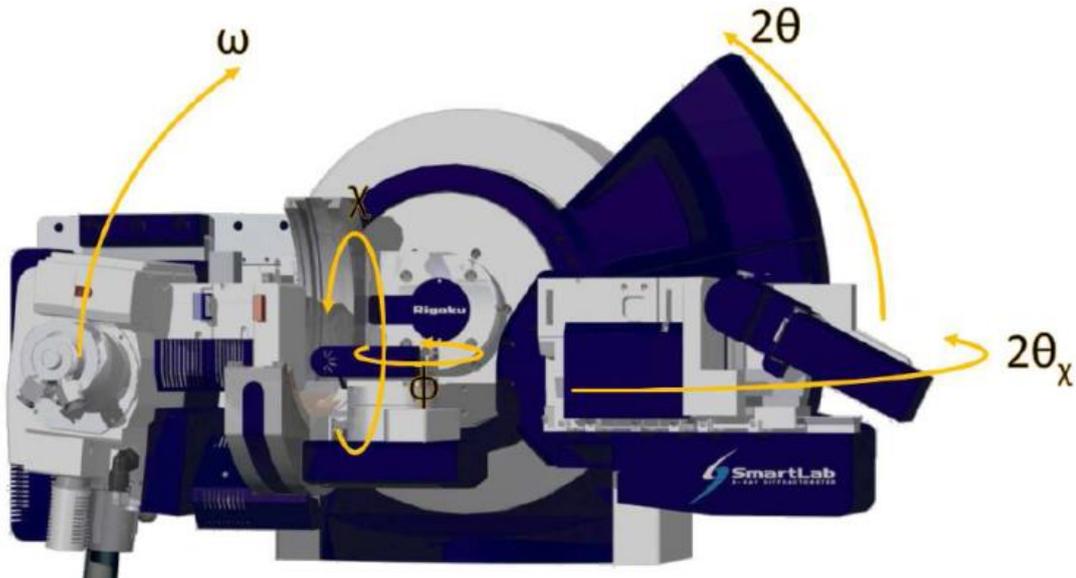


Figure 2.12 : Diffractomètre 4 cercles SmartLab ©Rigaku

Le diffractomètre est aussi équipé de berceaux croisés (R_x , R_y) permettant d'orienter précisément des couches minces épitaxiées quel que soit l'azimut (ϕ), et d'un détecteur ponctuel monté sur un bras pouvant tourner horizontalement ($2\theta_\chi$) permettant de faire de la diffraction de surface.

iii. Configurations de mesure

Grâce aux multiples moteurs pas à pas (schématisés sur la Figure 2.12), plusieurs configurations de mesures différentes sont possibles :

- La mesure $2\theta/\omega$: Consiste à sonder les plans cristallographiques parallèles à la surface de l'échantillon, lorsque $\chi = 0$. Les deux moteurs 2θ et ω tourne simultanément tout en gardant entre eux un angle constant $\theta \approx \omega$ (plus précisément $\theta = \omega \pm \alpha$ si un miscut α existe en surface). Comme la direction sondée est la normale aux plans de surface, le paramètre de maille mesuré celui hors plan (c).
- La mesure $2\theta_\chi/\phi$: L'équivalent de $2\theta/\omega$ mais dans le plan. C'est à dire que ce sont les plans perpendiculaires à la surface qui sont sondés (en incidence rasante). Cette mesure renseigne sur les paramètres de maille dans le plan.
- La mesure ω -scan (ou rocking curve) : Consiste à fixer l'angle de diffraction 2θ sur un pic de Bragg, et de faire varier l'angle d'incidence ω autour de la réflexion. Cette mesure renseigne sur la distribution de la désorientation des plans cristallographiques entre eux. La pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) η du pic obtenu appelée aussi mosaïcité définit la qualité cristalline de la couche mince épitaxiée. La qualité de la couche est d'autant plus grande que η est faible.
- La mesure Φ -scan : L'équivalent de ω -scan dans le plan. Elle permet de renseigner sur les orientations dans le plan et leur distribution.
- La mesure de réflectivité des rayons X (XRR) : Est similaire à une mesure de $2\theta/\omega$ sauf qu'elle est faite aux faibles angles d'incidences (entre 0 et $\sim 5^\circ$) et strictement à $\theta = \omega$ (le vecteur q doit être perpendiculaire à la surface moyenne et non aux plans cristallographiques de surface). Pour des angles incidents supérieurs à l'angle critique θ_c , le faisceau de rayons X rasant pénètre partiellement dans la couche et se réfléchit partiellement par la surface. Des franges de Kiessig résultent de l'interférence entre les rayons réfléchis par la surface de la couche et ceux réfléchis par l'interface avec le substrat. L'épaisseur e , la rugosité des interfaces et la densité de la couche sont déduites à partir des franges d'interférences mesurées.
- Mesure de cartographie de l'espace réciproque (RSM) : La mesure $\omega/2\theta$ permet d'extraire le paramètre de maille hors plan c . Les paramètres de maille dans le

plan peuvent être mesurés à partir des mesures de $2\theta_x/\phi$. Cependant la pénétration des rayons X dans la couche dans cette configuration est de quelques dizaines de nm. Cette technique n'est donc pas adaptée aux couches relativement épaisses. Une cartographie de l'espace réciproque (RSM) autour d'un nœud de réflexion asymétrique permet de déterminer simultanément les deux paramètres de maille hors plan et dans le plan. L'intensité élevée des rayons X de l'anode tournante du SmartLab permet de mesurer des RSM. Toutefois la machine est équipée d'un détecteur ponctuel, rendant ce type de mesure relativement long. La mesure RSM repose sur une série de balayages $2\theta/\omega$ à différents ω autour de la réflexion désirée. La mesure bidimensionnelle de l'intensité diffractée permet d'analyser simultanément les paramètres de mailles et la mosaïcité dans la couche.

Le SmartLab est aussi équipé d'un système de chauffage Anton Paar DHS pouvant chauffer jusqu'à 1100 °C. Sous un dôme en graphite, des échantillons peuvent être mesurés *in-situ* sous vide primaire, à l'air ou sous différentes atmosphères. Dans ce travail, cette configuration est utilisée avec des mesures $2\theta/\omega$ et des RSM à différentes températures sous air.

2.3.3 Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition élémentaire, l'environnement chimique et l'état électronique des éléments dans le matériau. Lors de leur irradiation par des photons X dans des conditions d'UHV, les atomes d'un solide émettent des photoélectrons. La spectroscopie XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique (E_{Cin}) de ces photoélectrons éjectés suite à l'excitation par des photons X d'énergie monochromatique ($h\nu$). La relation de base de l'XPS est la conservation de l'énergie dans l'effet photoélectrique exprimée par la relation d'Einstein [102], [103]

$$E_{Cin} = h\nu + E_L \quad (2.4)$$

Où E_L est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome.

Les analyses XPS permettent d'obtenir des informations physico-chimiques (degrés d'oxydation, liaisons chimiques, valences, bande interdite) des couches minces et des interfaces à des profondeurs d'analyses de 1 à ~ 10 nm.

2.3.4 Microscopie à force atomique (AFM), et piézoélectrique (PFM)

L'AFM est une technique d'imagerie précise, inventée en 1986 après le STM, principalement utilisée pour l'analyse de topographie de surface, quelle que soit sa nature et avec une résolution idéalement atomique [104]. Il s'agit d'une pointe très fine, placée au bout d'un micro-levier, en contact ou en proche contact avec l'échantillon. Cette pointe suit les dénivellations de la surface en déplacements horizontaux. Son fonctionnement décrit par la Figure 2.13 repose sur la mesure des forces échangées entre la pointe AFM et la surface d'un échantillon grâce à la détection de la déflexion du micro-levier.

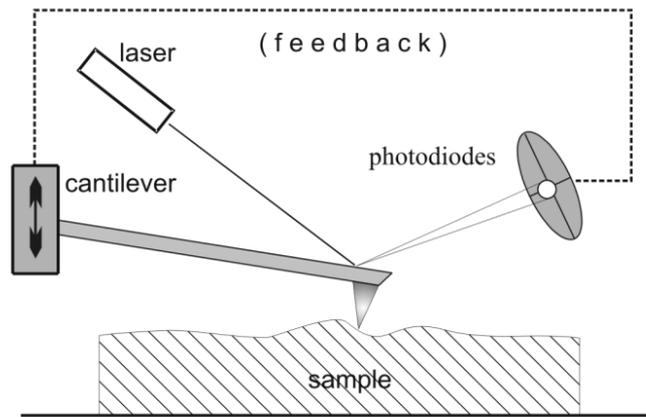


Figure 2.13 : Principe des mesures AFM

Un faisceau laser est réfléchi par l'extrémité arrière du levier sur une cellule photodiode qui détecte les changements de l'intensité et de position du spot laser permettant de retracer le changement de la topographie de surface. En plus de la topographie et morphologie, d'autres informations peuvent être obtenues (contraste chimique, électrique, potentiel de surface,...) par des méthodes de mesures dérivées. L'AFM se décline sous trois modes principaux d'imagerie qui dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée.

- le mode contact : La pointe est continuellement en contact avec la surface de l'échantillon, elle appuie sur la surface. Les courbes de force localisées en fonction de la distance peuvent permettre d'extraire d'autres propriétés de surface et même de remonter à l'identification chimique [105].
- le mode contact intermittent ou mode Tapping : le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (à cause de l'interac-

tion avec la surface et parce que la fréquence de résonance change). Le levier est alors maintenu à cette distance de la surface. Des contrastes chimiques peuvent également être obtenues en analysant les images de phases [106].

- le mode non contact : plus difficile à mettre en œuvre, essentiellement utilisé pour des études de potentiels de surface (KPFM, Kelvin Probe Force Microscopy) et sous vide. Dans ce travail, les images AFM sont réalisées en mode tapping et traitées principalement avec le logiciel libre WSXM de Nanotec Electronica [107].

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) est une technique dérivée de l'AFM en mode contact qui permet de manipuler puis d'imager les domaines ferroélectriques dans un matériau. La technique est basée sur l'effet piézoélectrique inverse. Comme tous les ferroélectriques sont des piézoélectriques, ils montrent une déformation suite à l'application d'un champ électrique. Pour ce faire, un potentiel alternatif est appliqué au niveau de la pointe conductrice en contact avec la surface de l'échantillon afin de l'exciter localement. En réponse à la stimulation électrique, les domaines sous la pointe se déforment. Cette déformation fait osciller le micro-levier de l'AFM dont les mouvements sont détectés par la méthode standard à l'aide de la photodiode. En comparant la phase et l'amplitude de pointe au signal appliqué, l'information sur les orientations des domaines est obtenue [108]. Cette technique est une analyse des propriétés électriques à l'échelle nanométrique qui sera utilisée dans ce travail pour caractériser des couches de BTO faites par MBE.

2.4 Caractérisations électriques

Les propriétés ferroélectriques, diélectriques et pyroélectriques sont généralement mesurées sur des capacités micro/macrosopiques. Dans ce paragraphe, les techniques et montages adoptés pour la mesure de la conduction, capacité, polarisation et pyroélectricité sont présentés.

2.4.1 Mesure de conduction électrique I-V

Résistivité des électrodes

La résistivité électrique ρ (inverse de la conductivité électrique σ) des couches de SRO et LSTO, et du substrat Nb-STO, utilisées comme électrodes inférieures est mesurée par la méthode I-V "4 pointes", comme présenté dans la Figure 2.14 (a). Un comportement linéaire de la tension en fonction du courant appliqué est observé, prouvant un caractère conducteur et ohmique des couches. Deux modèles sont propo-

sés pour en déduire la résistivité [109], [110], le premier pour les couches minces (décrit par l'équation 2.5) et le deuxième pour un massif utilisé pour le cas du substrat Nb-STO (décrit par l'équation 2.6).

$$\rho = \frac{\pi e}{Ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2.5)$$

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2.6)$$

Où e est l'épaisseur de la couche, V la tension mesurée, I le courant appliqué, et s l'espacement entre les pointes qui est égal à 0.635 mm dans notre cas.

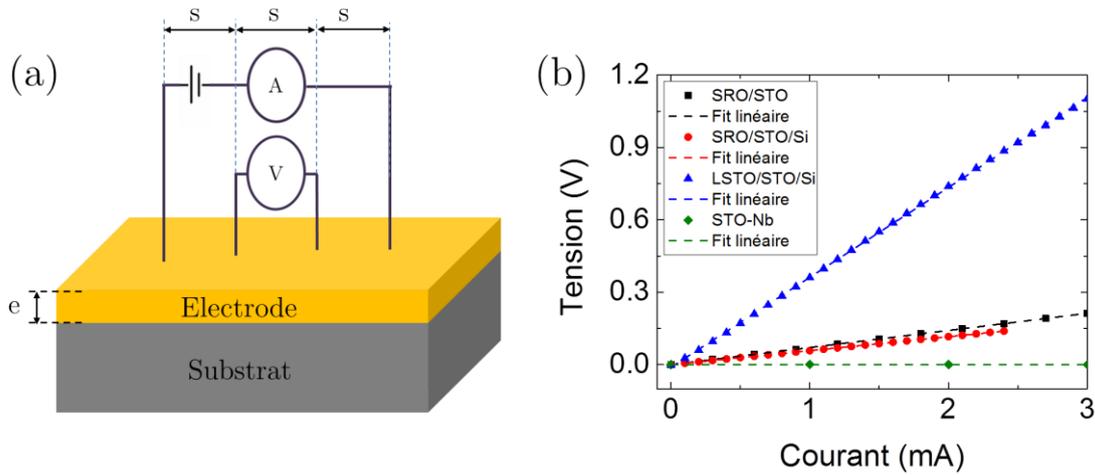


Figure 2.14 : (a) Principe de la mesure 4 pointes. (b) Résultats $V(I)$ pour la mesure des résistivités

Sur les couches de 28 nm de SRO, la résistivité électrique est comprise entre 590 et 900 $\mu\Omega.cm$ à température ambiante quel que soit le substrat (STO ou STO/Si). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature [111], [112]. La couche de LSTO peut être aussi conductrice, et sa résistivité dépend du taux de substitution [113]. La résistivité mesurée pour le substrat STO-Nb (0.7 wt%) est légèrement plus importante, comprise entre 4 et 7.5 $m\Omega.cm$, en bon accord avec les caractéristiques données par le fournisseur (7 $m\Omega.cm$) [114]. La résistivité du Pt est très basse, un ou deux ordres de grandeur en dessous des oxydes conducteurs, vers les 10 $\mu\Omega.cm$.

Courant de conduction dans les couches ferroélectriques

Une bonne isolation est une caractéristique souhaitée dans les matériaux diélectriques. Une tension appliquée peut entraîner le passage d'un courant (fuite) à travers la couche. Un faible niveau de courant de fuite est donc inévitable pour les capacités diélectriques. Ce courant dépend de la mobilité des charges libres dans le matériau qui elle dépend de la température et de l'amplitude de la tension appliquée.

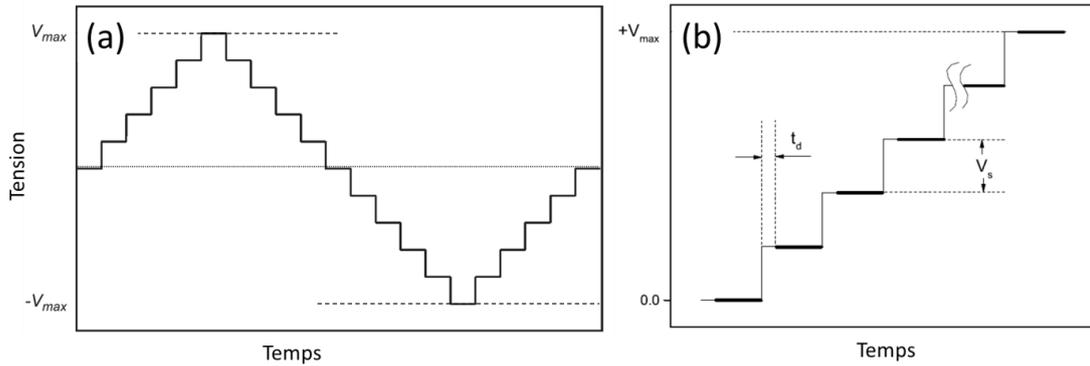


Figure 2.15 : (a) Signal de tension appliqué pour les mesures I-V. (b) zoom sur la montée de tension entre 0 et V_{max}

Typiquement, les mesures du courant de conduction en fonction de la tension (I-V) sont effectuées en appliquant une rampe en paliers de tensions incrémentées sur l'échantillon tout en mesurant la réponse en courant comme le montre la Figure 2.15.

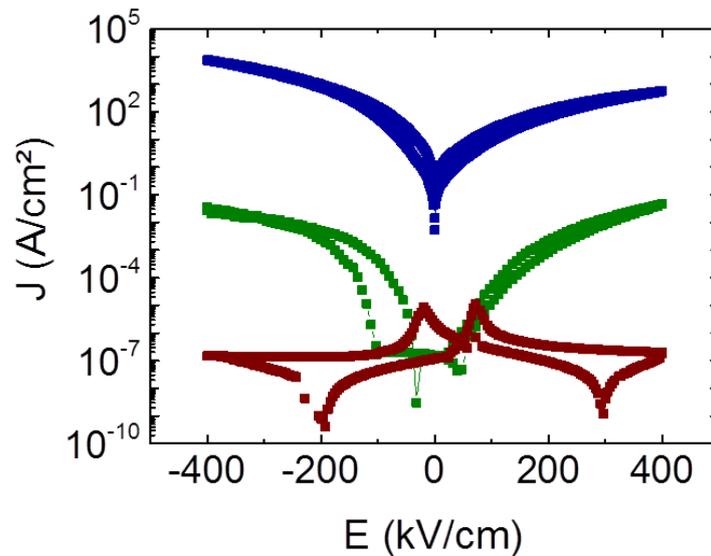


Figure 2.16 : Mesure Typique I-V d'un matériau : ferroélectrique isolant (rouge), de faible conductance (vert) et qui comporte des courants de conduction importantes (bleu)

Sur chaque palier de tension, il est possible de paramétrer un temps d'attente t_d avant de commencer la mesure du courant. Ce temps est fixé à 0 dans ce travail puisqu'il n'impacte pas les courants de fuite (toutefois quand t_d augmente, l'intensité des courants de retournement des domaines et de déplacement décroît). Dans la mesure I-V, les courants de différentes origines sont mesurés.

Une mesure typique I-V d'un ferroélectrique bien isolant est représentée dans la Figure 2.16 (rouge). Les deux pics sont les traces des courants de retournement des domaines. Une couche avec une conductance moyenne est représentée en vert (couche de BTO après recuit), et d'une couche avec un niveau de conduction élevée en bleu (couche de BTO sortie de la MBE). Les mesures I-V dans ce travail sont faites avec un Agilent 4156B.

2.4.2 Mesure de la capacité C-V

Un matériau diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative ϵ_r (appelé aussi constante diélectrique relative). ϵ_r est définie comme étant le rapport de charges emmagasinées par un volume du matériau par la charge d'un volume identique entre deux armatures séparées par le vide. Elle traduit ainsi la capacité d'un matériau à stocker l'énergie électrostatique.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C e}{\epsilon_0 A} \quad (2.7)$$

Où ϵ est la permittivité du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide, C la capacité, e l'épaisseur de la couche et A est la surface des électrodes.

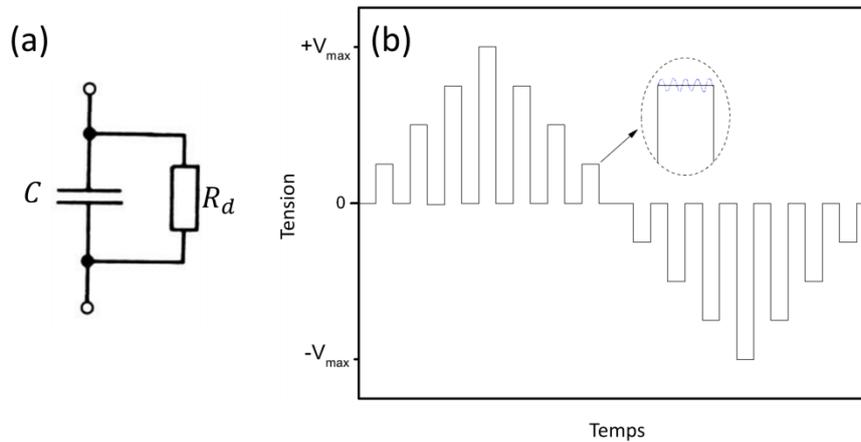


Figure 2.17 : (a) circuit et (b) signal de tension appliqué pour les mesures C-V

Le courant qui traverse un diélectrique réel est la somme du courant de déplacement et du courant de conduction. La Figure 2.17 (a) montre le circuit électrique équivalent à la mesure qui est celui d'une capacité C en parallèle avec la résistance R_d appelé circuit C_pG . La mesure C-V s'effectue en régime dynamique de petits signaux. Le signal employé pour ce type de mesure est montré dans la Figure 2.17 (b) et est similaire à celui d'une tension continue utilisé pour les mesures I-V auquel on superpose un signal sinusoïdal $V(t)$ de très faible amplitude ($\sim 10-100\text{mV}$) et de fréquence modulable. Le signal DC commence donc de zéro Volts puis augmente jusqu'à V_{\max} , redescend à $-V_{\max}$ et ensuite revient à zéro. La capacité découle de la réponse de l'échantillon aux petits signaux AC à chaque palier de tension. Les mesures sont réalisées par un impédance-mètre HP 4284A.

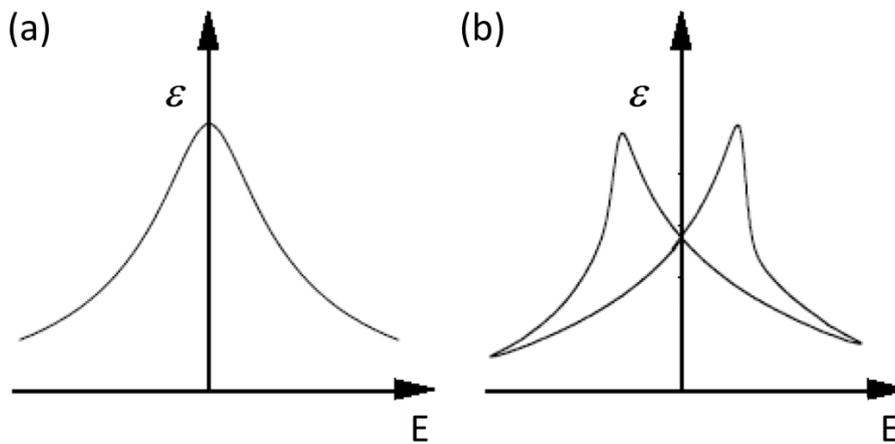


Figure 2.18 : Mesure typique de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué pour le cas d'un (a) paraélectrique (b) ferroélectrique [115].

La Figure 2.18 présente l'allure d'une mesure C-V sur un matériau paraélectrique (a) et celle sur un matériau ferroélectrique idéal (b) [115], [116]. Pour le ferroélectrique, les deux pics sont dus au comportement de retournement de domaines ferroélectriques (hystérésis) dans le matériau et la partie basse à la partie paraélectrique.

2.4.3 Mesure des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E

Pour la mesure des cycles d'hystérésis P-E dans les ferroélectriques, trois principales méthodes peuvent être utilisées [115]: (i) Sawyer Tower [117], (ii) Shunt et (iii) la masse virtuelle dont les circuits sont illustrés dans la Figure 2.19.

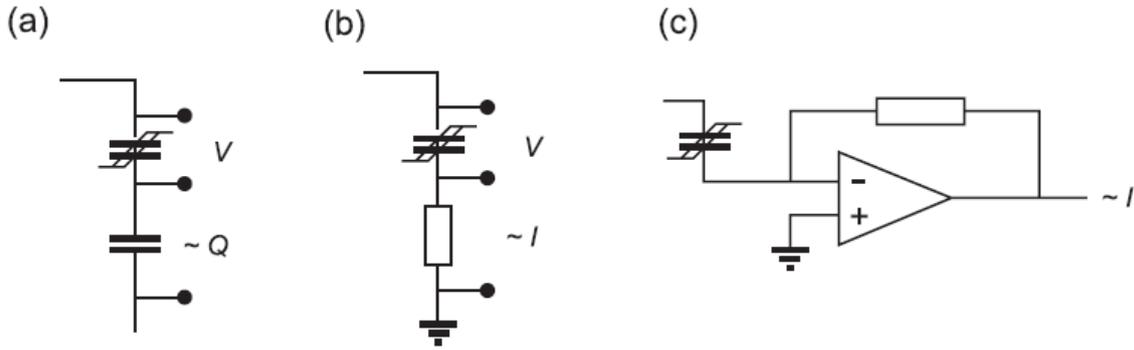


Figure 2.19 : Circuits équivalent des méthodes de mesure des cycles d'hystérésis P-E. (a) Sawyer Tower, (b) Shunt, (c) la masse virtuelle

Le circuit *Sawyer Tower* est l'un des circuits les plus connus. Il repose sur l'utilisation d'un condensateur de référence monté en série avec le condensateur ferroélectrique à caractériser. L'ensemble est soumis à une tension alternative. Il permet de mesurer la charge accumulée sur les armatures. L'avantage de ce montage est la mesure directe de la charge sans besoin d'intégration. La tension aux bornes de la capacité de référence est proportionnelle à la charge de polarisation Q définie par $V = Q/C$. Toutefois si la tension aux bornes de la capacité référence augmente, celle aux bornes de l'échantillon diminue. Donc la capacité référence est choisie pour être bien plus grande que la capacité mesurée. Cela signifie que la capacité de référence doit être adaptée à chaque échantillon.

Pour le circuit *Shunt*, la capacité de référence du circuit Sawyer Tower est substituée par une résistance de référence (shunt). Cette méthode est basée sur une mesure du courant de retournement aux bornes de la résistance ($V = R \cdot i$). Le courant mesuré est ensuite intégré pour avoir la charge de polarisation $Q = \int i dt + cte$. Des difficultés similaires aux cas de Sawyer Tower sont rencontrées. Bien qu'il soit plus facile d'obtenir des résistances précises, la valeur de résistance choisie dépend non seulement de la capacité de l'échantillon, mais aussi de la fréquence d'excitation.

Le circuit de la « *masse virtuelle* » (appelé Virtual ground en anglais) repose sur l'utilisation d'un convertisseur courant-tension. Le courant est mesuré en utilisant une résistance de rétroaction (feedback) à travers un amplificateur opérationnel A_0 . La sortie du convertisseur courant-tension est connectée à l'entrée inverseuse de A_0 par l'intermédiaire de la résistance de rétroaction. Son entrée non-inverseuse est reliée à la masse. La différence de potentiel entre les deux entrées est idéalement nulle mais est réellement de quelques μV . Ainsi, l'entrée d'inversion est quasiment à la masse. La tension V en sortie de A_0 est alors directement proportionnelle au courant traver-

sant l'échantillon ferroélectrique ($V = R \cdot i$). Le courant est ensuite intégré pour donner la polarisation $P = \int_t \frac{V}{R \cdot A} dt + cte$. Grâce à la différence de potentiel quasi nulle à l'entrée de A_0 , l'échantillon n'est jamais en « back voltage » comme pour la méthode Sawyer Tower. Ceci élimine les effets parasites. Dans l'ensemble, la méthode de la masse virtuelle est la plus précise pour les mesures ferroélectriques et c'est celle qui est utilisée dans ce travail. Les mesures ferroélectriques (statique, dynamique, pulser...) sont toutes basées sur une excitation en tension mais diffèrent par le signal d'excitation et le traitement du signal électrique. Pour la mesure dynamique, à laquelle on s'intéresse ici, des impulsions sinusoïdales, triangulaires, en trapèze, ou en carré peuvent être utilisées pour déclencher le retournement des domaines ferroélectriques. Des trains d'impulsion d'excitation sont différemment conçus pour différentes techniques de mesures. La technique DHM [118], [119], (Dynamic Hysteresis Measurement) est la technique classiquement employée pour ce type de mesure dynamique. Son train d'impulsions d'excitation se compose de quatre signaux bipolaires (up-down) de fréquence ν_0 séparés par un temps d'attente τ comme le montre la Figure 2.20.

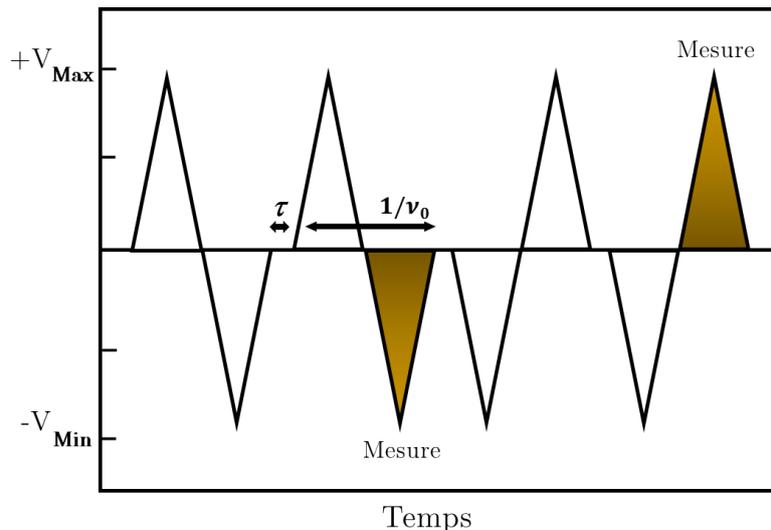


Figure 2.20 : Train d'impulsions de tension appliqué à la mesure DHM

La première impulsion bipolaire pré-polarise l'échantillon en positif ou négatif (polarisation). Les courants pris en compte dans cette mesure sont ceux obtenus en appliquant la tension négative de la deuxième impulsion bipolaire et la positive de la quatrième impulsion (impulsions colorées dans Figure 2.20). Dans cette technique de mesure, les courants de retournement de polarisation, de déplacement et de conduction sont mesurés ensemble. Une meilleure compréhension des propriétés ferroélectriques serait possible si ces différentes contributions pouvaient être séparées. Scott *et al.* [120] ont

montré la possibilité de séparer les différentes contributions du courant mesuré en appliquant deux fois de suite des pulses de tension du même signe. Cette technique, appelée PUND (Positif Up Negatif Down), a été développée à cet effet [118]–[120]. Le signal d'excitation PUND, montré dans la Figure 2.21, comporte cinq impulsions. La première impulsion (setting pulse) permet d'orienter les domaines ferroélectriques dans un sens déterminé (négatif pour PUND et positif pour NDPU). La deuxième et la troisième impulsion sont positives (en PUND). La deuxième "P" oriente les domaines ferroélectriques vers le haut, le courant correspondant contient donc toutes les contributions (la contribution due au retournement des domaines et des contributions d'autres origines) tandis que le courant correspondant à l'impulsion qui la suit "U" contient uniquement les contributions non ferroélectriques (déplacement diélectrique, fuites,..) puisque les domaines sont déjà retournés.

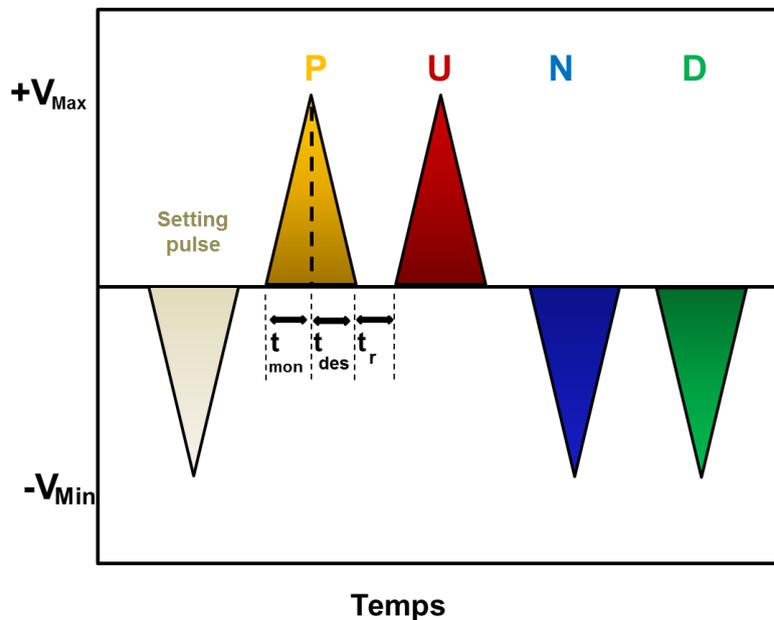


Figure 2.21 : Train d'impulsions de tension appliqué à la mesure PUND

Par conséquent, le courant de retournement des domaines peut être mesuré, en soustrayant le courant obtenu suite à l'application de l'impulsion "U" de celui obtenu suite à l'impulsion "P". Le même principe est appliqué pour la quatrième impulsion "N" et la cinquième "D" dans le sens opposé. Un cycle d'hystérésis PUND est donc formé à partir de la combinaison des charges intégrées de $I_P - I_U$ et de $I_N - I_D$. Un cycle équivalent à celui du DHM, en forme et en valeurs, est obtenu en combinant les intégrales des courants correspondants aux impulsions "P" et "N". On l'appelle ici cycle PN.

Le train d'impulsions peut avoir des formes différentes (carré, trapèze, triangle ...). La technique PUND est utilisée dans ce travail avec des impulsions triangulaires. Les deux types de cycles PUND et PN sont employés pour les analyses ferroélectriques et pyroélectriques. La Figure 2.21 montre le train d'impulsions utilisé durant cette thèse. t_{mon} est la période de la montée de tension de 0 à V_{Max} . t_{des} est la période pour repasser de V_{max} à 0. t_r est la période séparant les impulsions. Les conditions standards employées ici sont $t_{\text{mon}}=t_{\text{des}}=t_r=1$ ms sauf cas exceptionnels (notamment pour l'étude en fréquence et pour l'étude de la relaxation). Avec cette technique la charge n'est pas directement mesurée comme avec la technique Sawyer Tower. Ainsi le cycle d'hystérésis n'est pas instantanément affiché sur l'oscilloscope. La réponse en courant à l'excitation en train d'impulsion de tension est enregistrée et intégrée ultérieurement sur chaque impulsion pour obtenir les charges équivalentes permettant de construire le cycle d'hystérésis. Le train d'impulsions est programmé sur LabView et est généré par un générateur NF WF1966 à deux sorties à partir duquel l'amplitude maximale V_{max} et la fréquence des impulsions sont directement contrôlées. Pour appliquer des tensions supérieures à 10 V, un amplificateur de tension à gain négatif est employé à la sortie du générateur, pour cela des signaux NDPU sont parfois appliqués au lieu du PUND. La réponse de courant est convertie par un KEITHLEY 428 et enregistrée à travers un oscilloscope Nicolet INTEGRA40. La Figure 2.22 (a) montre un exemple des courants correspondant au train d'impulsion PUND pour un ferroélectrique de bonne qualité. Dans ce cas I_P est beaucoup plus important que I_U . Pour un échantillon qui fuit, I_U est considérablement plus élevé (la même chose pour I_N et I_D).

Soient I_P , I_U , I_N et I_D les courants correspondants respectivement aux impulsions "P", "U", "N" et "D".

Les courants contenus dans I_P , et I_N , peuvent être répartis en trois types selon leurs origines, qui sont (i) le courant dû au retournement des domaines ferroélectriques (I_{FE}), (ii) le courant dû à la contribution diélectrique ou courant de déplacement (sous la variation de la tension, une quantité de charges se déplace dans la direction opposée) (I_ϵ) et (iii) le courant de conduction pouvant traverser la couche (I_C).

Les relations s'écrivent :

$$I_P = I_{FE}^p + I_\varepsilon^p + I_C^p \quad \text{et} \quad I_N = I_{FE}^n + I_\varepsilon^n + I_C^n \quad (2.8)$$

$$I_U = I_\varepsilon^p + I_C^p \quad \text{et} \quad I_D = I_\varepsilon^n + I_C^n \quad (2.9)$$

$$I_P - I_U = I_{FE}^p \quad \text{et} \quad I_N - I_D = I_{FE}^n \quad (2.10)$$

Le cycle PN est obtenu à partir de:

$$P^p = \frac{1}{A} \int I_P dt + cte \quad \text{et} \quad P^n = \frac{1}{A} \int I_N dt + cte \quad (2.11)$$

Le cycle PUND est alors conçu à partir de :

$$P^p = \frac{1}{A} \int I_P - I_U dt + cte \quad \text{et} \quad P^n = \frac{1}{A} \int I_N - I_D dt + cte \quad (2.12)$$

Où A est la surface de l'électrode, P^p et P^n respectivement les polarisations des parties positive et négative. p et n en exposant de I désignent respectivement les courants positifs et négatifs de chaque contribution.

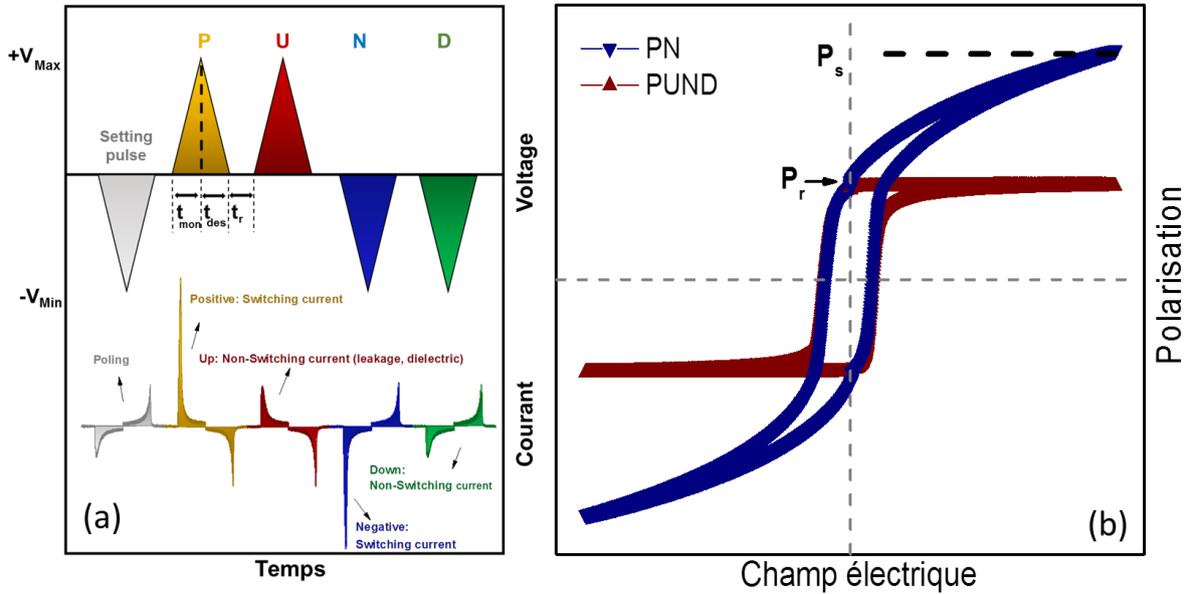


Figure 2.22 : (a) Signal PUND appliqué et courant correspondant mesuré. (b) Cycle PN et PUND extraits.

Pour que la compensation PUND soit valable il faut que le courant $I_\varepsilon + I_C$ soit identique dans I_P et I_U (de même dans I_N et I_D). Sinon la différence $I_P - I_U$ (ou $I_N - I_D$) ne contiendrait pas uniquement la contribution ferroélectrique.

Un exemple des cycles PUND et PN pour un ferroélectrique de bonne qualité est présenté dans la Figure 2.22 (b). A partir du cycle PUND, la polarisation rémanente P_r et le champ coercitif E_c sont directement obtenus. Sur le cycle PN, le maximum de P correspond à la polarisation de saturation sous tension P_s qui contient la polarisation rémanente et celle due au maximum de déplacement à V_{\max} .

2.4.4 Caractérisations pyroélectriques : Etat de l'art et techniques utilisées

Pour caractériser l'aptitude des matériaux pyroélectriques à convertir l'énergie thermique en énergie électrique, plusieurs facteurs de mérite (FOM) ont été développés (Voir 1.2.2.2). Ces FOMs sont directement liés au coefficient pyroélectrique du matériau, qui renseigne sur la charge générée par le matériau en réponse à un changement de température. Par conséquent, la détermination du coefficient pyroélectrique est indispensable pour optimiser les stratégies du développement des matériaux. Ce paragraphe décrit les approches utilisées dans la littérature et celles de ce travail pour l'évaluation du coefficient pyroélectrique dans des capacités pyroélectriques. Les méthodes de détermination du coefficient pyroélectrique peuvent être divisées en deux branches principales: statique et dynamique.

2.4.4.1 Mesure statique de l'effet pyroélectrique

La première façon de mesurer le coefficient pyroélectrique p est statique. Cette méthode peut être aussi scindée en deux : La mesure statique directe et la mesure statique indirecte [121], [122]. La mesure statique directe, appelée aussi "Heat-bust", a été montrée la première fois par Ackermann en 1915 [123]. Elle consiste à utiliser une capacité de référence C_r aux bornes de la capacité pyroélectrique à mesurer et à la connecter à un électromètre permettant de mesurer la charge. L'échantillon est chauffé (ou refroidi) à une température stable T_2 . La Figure 2.23 décrit le circuit de mesure des charges créées par l'échantillon pyroélectrique pendant le chauffage. Ces charges sont ensuite compensées par des charges statiques induites sur le condensateur C_r , qui peuvent être mesurées simplement par l'électromètre.

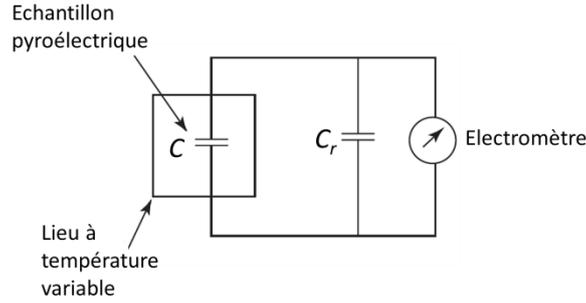


Figure 2.23 : Principe de la mesure pyroélectrique statique

Le coefficient pyroélectrique peut être calculé par:

$$p = \frac{1}{A} \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} \quad (2.13)$$

Où Q_2 et Q_1 sont les charges mesurées respectivement aux températures T_2 et T_1 .

La deuxième méthode statique est indirecte puisque le coefficient pyroélectrique est extrait à partir d'un autre paramètre qui est la polarisation [117]. Les polarisations spontanées P_1 et P_2 de l'échantillon sont mesurées respectivement aux deux températures stables T_1 et T_2 à partir des cycles d'hystérésis P-E (par l'une des méthodes présentées dans le paragraphe précédent). Le coefficient pyroélectrique dans ce cas est extrait à partir de la différence entre deux états de polarisation du condensateur par rapport au changement de température. p s'écrit alors :

$$p = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} \quad (2.14)$$

Pour des mesures de polarisation à températures incrémentielles, p est décrit par la pente de la courbe décrivant la variation de la polarisation en fonction de la température:

$$p = \frac{dP}{dT} \quad (2.15)$$

Par définition, l'équation 2.15 correspond au coefficient pyroélectrique intrinsèque. Cependant la contribution secondaire de l'effet pyroélectrique due aux contraintes et à la piézoélectricité dans la couche peut être incluse dans cette mesure aussi puisque

cet effet est dû aux déformations avec la température et au désaccord thermique avec le substrat (qui est toujours présent).

Les deux méthodes précédentes se font à températures discrètes, pour cela appelées statiques. Le principe de la première repose sur la mesure directe de la charge du système à deux températures, donc l'histoire du changement thermique sera présente sur la charge Q_2 à T_2 mais sans résolution temporelle. Par contre le principe de la deuxième est basé sur une mesure de polarisation qui est réinitialisée à chaque mesure donc ne tient pas compte des effets dynamiques pouvant surgir pendant la variation de la température notamment le mouvement des parois de domaines ferroélectriques avec la variation de température. Pour cela, la première méthode est statique mais le résultat doit être plus proche de celle dynamique que de la mesure indirecte. Dans la littérature ces deux méthodes sont rarement utilisées. Des mesures dynamiques sont donc complémentaires.

2.4.4.2 Mesure dynamique de l'effet pyroélectrique

Les mesures pyroélectriques dynamiques consistent à mesurer directement le courant (pyroélectrique) généré par le matériau pendant une variation de la température. Plusieurs techniques ont été développées pour ce type de mesure, mais adaptées aux échantillons massifs (bulk), céramiques ou monocristaux [124].

La méthode de *Byer-Roundy* [125] basée sur l'application de rampes linéaires de température à l'échantillon. La simplicité de cette méthode fait son avantage. Sa contrainte est la possibilité de mesurer des courants d'origine non pyroélectriques puisque la réversibilité du phénomène pyroélectrique n'est pas vérifiée.

La méthode de *Chynoweth* [126] utilise un rayonnement haché provenant d'un laser ou une autre source de lumière pour moduler la température de l'échantillon et mesurer le courant résultant. L'avantage de cette méthode est que les fréquences de mesure peuvent être très proches de celle du fonctionnement d'un véritable dispositif optimal. Son inconvénient est la difficulté de l'évaluation précise de la température de l'échantillon (mesure qualitative) car elle nécessite la connaissance de la chaleur spécifique, l'émissivité de surface, et le taux de transfert de chaleur vers (et à partir) de l'échantillon, ce qui rend la quantification du coefficient pyroélectrique également difficile.

En alternative, la méthode *des oscillations de température* a été aussi proposée. Cette méthode permet de distinguer le courant pyroélectrique (en étant réversible) de toutes autres sortes de contributions. [121], [127], [128]. Par exemple, un module thermoélectrique Peltier [129] permet de faire osciller la température en sinusoides avec une fréquence modulable (qui peut être inférieure à 1Hz). Le courant généré dans ce cas est proportionnel à la dérivée de la température. Le coefficient pyroélectrique est calculé en profitant de la fonction sinusoidale du courant généré.

Ces techniques développées pour les matériaux massifs peuvent être étendues aux couches minces après quelques modifications. Sur les couches minces, les méthodes de mesures dynamiques sont plus utilisées que les mesures statiques, et notamment en utilisant des oscillations de la température [37], [38]. Toutefois, elles restent aussi encore peu étudiées.

D'une part, une amélioration de la technique Byer-Roundy est utilisée dans ce travail par application de rampes de températures positives et négatives (en deux mesures séparées). La précision de cette méthode est meilleure puisque le chauffage et le refroidissement permettent de distinguer les effets réversibles des non réversibles. La mesure peut être comparable à celle d'un signal triangulaire mais appliqué en deux étapes. D'autres part, des mesures avec des oscillations de petits signaux (± 3 °C) similaires aux sinusoidales générés par le modulateur de température sont effectuées. Une troisième approche dynamique est développée dans ce travail. Comme la première, elle repose sur l'application des rampes de température et consiste à la mesure du courant généré tout en appliquant simultanément des champs électriques à l'échantillon. Ces mesures permettent de s'approcher des conditions de fonctionnement des dispositifs de récupération d'énergie fonctionnant sous champs électriques. La température ici est modulée à l'aide d'un régulateur (*LakeShore Model 331 Temperature Controller*). Le courant généré est mesuré par le même appareil utilisé pour les mesures I-V (*Agilent 4156B*), pouvant détecter jusqu'aux femto-ampères, à l'aide d'un autre module dédié à la mesure du courant en fonction du temps $i(t)$. Toutes les mesures dynamiques sont réalisées grâce à un cryostat sous vide (décrit ci-après). Les résultats de ces trois méthodes dynamiques et celle statique indirecte (reposant sur la mesure de polarisation en fonction de la température) sont décrits en détails dans le chapitre 5.

2.4.5 Montages utilisés pour les caractérisations électriques

Deux montages différents sont utilisés pour les caractérisations électriques. Le premier est la station sous pointes et le deuxième est un cryostat sous vide.

2.4.5.1 Station sous pointes

L'INL dispose d'une station de caractérisations électriques sous pointes portée sur un support antivibratoire. Cette station est équipée d'un microscope optique pour la caractérisation des dispositifs microélectroniques et d'un support chauffant pouvant chauffer jusqu'à 300 °C pour les études en fonction de la température. Les mesures I-V, C-V et P-E sont réalisées sur ce banc. Les positionneurs de pointes sont connectés aux différents appareils de mesures via une matrice de commutation. Pour les caractérisations pyroélectriques dynamiques $i(t)$, un contact permanent entre les pointes et l'échantillon est nécessaire pendant le chauffage. Cependant, les contraintes liées à la dilatation thermique du support et des pointes ne permettent pas de garder un contact stable avec la possibilité d'une perte de contact pendant le changement de la température. D'un autre côté, l'inertie thermique de la station de chauffage est rédhibitoire pour une mesure dynamique puisque celle-ci est refroidie à l'air. La durée de refroidissement est donc très longue par rapport au chauffage et elle n'est pas contrôlée. Ce montage n'est, par conséquent, pas adapté pour les caractérisations pyroélectriques dynamiques. Dans ce cas, on préférera des microsoudures reportées dans un boîtier.

2.4.5.2 Cryostat

Au cours de cette thèse, un cryostat a été mis en place pour les mesures pyroélectriques dynamiques. Un schéma du montage est montré dans la Figure 2.24. Le cryostat est adapté aux boîtiers DIP (Dual Inline Package, appelés aussi DIL), à 16 broches, qui permet de reporter des microcontacts sur des pattes macroscopiques. L'échantillon est collé dans le boîtier DIL16 et des électrodes supérieures sont microsoudées sur les broches comme le montre la Figure 2.24. L'une des broches est connectée à l'électrode inférieure. Le principe consiste à placer le DIL16 sur le porte boîtier –une tige métallique en cuivre- et insérer l'ensemble dans une enceinte maintenue sous vide pompée par une pompe à zéolite. La tige métallique est connectée à un détecteur et régulateur de température (type PID) permettant de contrôler la température du boîtier.

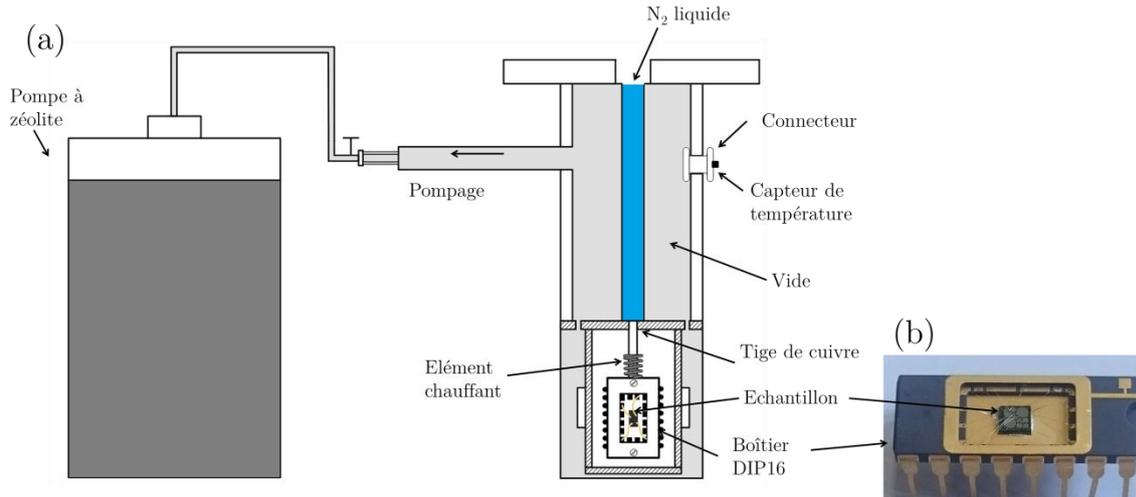


Figure 2.24 : (a) Schéma du montage du cryostat (b) Echantillon micro-soudé sur un DIP16

L'ensemble est en contact avec un réservoir d'azote liquide faisant la source froide. Les rampes de température en refroidissement est dépendante du taux d'écoulement de l'azote liquide qui n'est pas bien contrôlé mais généralement reproductible. En utilisant l'azote comme liquide cryogénique, l'échantillon peut être refroidi à 79 K. Une résistance connectée à la boucle de commande de température PID permet de moduler la température dans le cryostat et de chauffer la tige jusqu'à 400 K. Quatre des broches peuvent être connectées simultanément à la matrice de commutation (dont l'une est celle liée à l'électrode inférieure). Bien qu'il soit développé pour les mesures dynamiques de courant pyroélectrique, toutes les autres mesures ferroélectriques et diélectriques sont également possibles avec ce montage.

2.5 Conclusion

Nous avons montré au début de ce chapitre les principes des différentes techniques de croissances utilisées dans la thèse : La MBE, la pulvérisation cathodique et le sol-gel. Ensuite les processus de fabrication des électrodes supérieures ont été présentés. Les techniques de caractérisation des propriétés structurales et morphologiques employées dans la thèse ont été ensuite introduites. Dans la deuxième partie du chapitre, les principes des mesures I-V, C-V et P-E ont été exposés avec une présentation des appareils et montages utilisés pour ce faire. Un état de l'art sur les mesures pyroélectriques est aussi fait avant de présenter les techniques employées dans ce travail.

Chapitre 3 : Optimisations de l'élaboration et effets structuraux

3.1	Introduction	68
3.2	Croissance sur substrat de SrTiO ₃ : préparation de la surface	68
3.3	Intégration des oxydes sur silicium <i>via</i> la couche tampon SrTiO ₃	69
3.3.1	Elaboration de la couche SrTiO ₃ /Si (par MBE)	69
3.3.1.1	Préparation du substrat : traitement chimique.....	70
3.3.1.2	Passivation de la surface de Si	70
3.3.1.3	Croissance et cristallisation de SrTiO ₃	72
3.3.2	Structure cristalline et morphologie de surface de SrTiO ₃ /Si.....	74
3.4	Croissance des électrodes inférieures de SrRuO ₃ (par pulvérisation cathodique)	76
3.4.1	Introduction	76
3.4.2	Optimisation de la croissance de SrRuO ₃	78
3.5	Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ réalisé par voie Sol-gel.....	82
3.5.1	Croissance des couches minces de Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	82
3.5.2	Effet de la différence du coefficient de dilatation thermique entre la couche et le substrat	84
3.5.3	Effet de l'épaisseur	89
3.5.4	Etude de la structure en température.....	92
3.5.5	Effet de la qualité cristalline.....	97
3.6	Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ réalisé par épitaxie par jet moléculaire (MBE)	98
3.6.1	BaTiO ₃ /STO-Nb	99
3.6.1.1	Effet de l'épaisseur sur la structure	99
3.6.1.2	Effet du recuit sur la structure.....	103
3.6.2	Instabilités de BaTiO ₃ sur SrRuO ₃ /SrTiO ₃ (/Si).....	104
3.6.3	Effet de super-réseaux: Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ vs super réseau [7BaTiO ₃ /3SrTiO ₃]	108
3.7	Caractérisation structurale de BaTiO ₃ et Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ élaborés par PLD.....	113
3.7.1	BaTiO ₃	113
3.7.2	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	115
3.8	Conclusion.....	116

3.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter dans un premier temps les détails de la croissance des hétérostructures à base de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sur Si et sur substrat de SrTiO_3 (STO). Des électrodes inférieures de SrRuO_3 (SRO) sont utilisées. L'intégration des hétérostructures sur Si se fait via une couche tampon de STO. Les propriétés structurales de chaque couche et hétérostructures sont ensuite étudiées. Il sera montré, dans un deuxième temps, les effets de la différence de coefficient d'expansion thermique entre substrat et couches, les effets d'épaisseur, les effets de la température et les effets de super-structuration en super-réseaux.

3.2 Croissance sur substrat de SrTiO_3 : préparation de la surface

Des substrats de SrTiO_3 (STO) non dopés et dopés au Nb sont utilisés pour l'épitaxie des oxydes pérovskites. Un substrat de STO est un monocristal de structure cubique de paramètre de maille $a = 3.905 \text{ \AA}$ comprenant deux plans atomiques, SrO et TiO_2 , alternés le long de la direction [001]. Donc, une de ces deux terminaisons peut être présente sur sa surface (001). Les surfaces (001) des substrats commerciaux sont en général constituées d'un mélange de TiO_2 et SrO, ce qui peut affecter la qualité de la couche épitaxiée déposée au-dessus et y induire des défauts ou nanostructures particulières [130]. Afin d'avoir un substrat de terminaison unique TiO_2 , une méthode a été établie par Kawasaki *et al.* [131] basée sur l'attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF) qui est devenue un traitement standard pour les substrats d'oxydes avant la croissance des couches minces d'oxydes. Cette méthode a été améliorée par Koster *et al.* [132] permettant d'améliorer la sélectivité de "gravure" de la terminaison SrO de surface et uniformiser la terminaison restante TiO_2 à la surface. La procédure consiste à :

- i. tremper le substrat STO dans l'eau désionisée (DI) dans un bain à ultrasons afin de former, sur la terminaison SrO, des groupes basiques hydroxydes et carbonates $\text{Sr}(\text{OH})_2$ et SrCO_3 qui augmentent la sélectivité de l'attaque chimique.
- ii. Plonger ensuite le substrat STO 20 s dans une solution commerciale à base de HF ("Buffer oxyde etchant", BOE, 15 % NH_4F et 5.2 % HF) qui attaque sélectivement les groupes $\text{Sr}(\text{OH})_2$ et SrCO_3 .
- iii. Rincer à l'eau DI pendant 90 s et sécher sous flux d'azote

- iv. Recuire le substrat dans un four à 1000 °C à l'air (ou sous flux d'O₂) pendant une heure afin d'éliminer les impuretés résiduelles des traitements antérieurs et former les marches macroscopiques par diffusion atomique de surface.

La Figure 3.1 (a) montre la morphologie de surface du substrat STO après les deux traitements chimique et thermique. Une surface lisse terminée par les plans TiO₂ avec des marches atomiques de hauteurs ~0.4 nm correspondant à la taille d'une maille unitaire de STO (Figure 3.1 (b)) remplace le mélange de SrO et TiO₂.

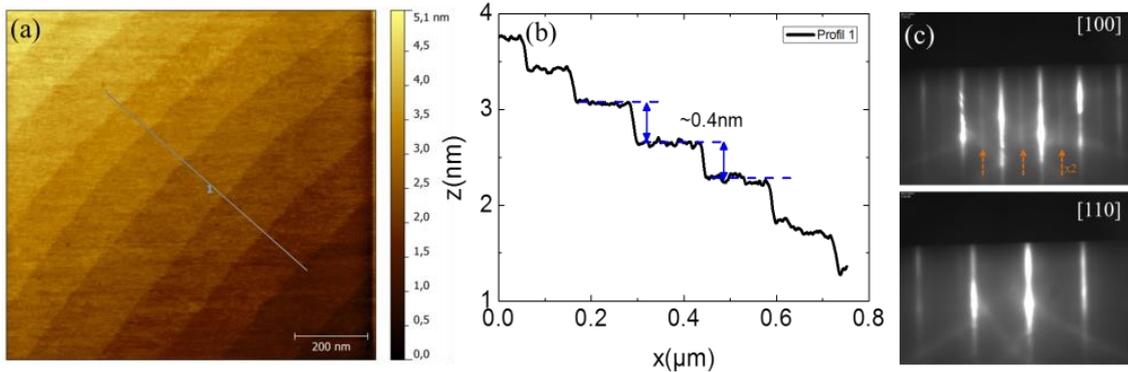


Figure 3.1 :(a) Image AFM du substrat STO après le traitement chimique et thermique, (b) profil correspondant à la ligne sur l'image, (c) Images RHEED des azimuts [100] et [110] du STO

Au RHEED, un bon contraste et des lignes de Kikuchi sont observés témoignant d'une surface plane et de bonne qualité cristalline. Des reconstructions de second ordre (2×1) et (1×2) sont présentes sur l'azimut [100], ce qui caractérise une surface terminée TiO₂ (chap2) (Figure 3.1 (c)).

3.3 Intégration des oxydes sur silicium via la couche tampon SrTiO₃

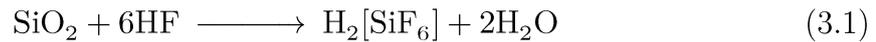
3.3.1 Elaboration de la couche SrTiO₃/Si (par MBE)

Dans cette partie, nous présentons la procédure de la croissance épitaxiale d'une couche de STO sur substrat de Si (001) par MBE. Le STO est une couche tampon prometteuse pour l'intégration d'oxydes fonctionnels sur Si [133]. Le processus d'élaboration de STO/Si est développé à l'INL depuis plus de 10 ans et peut être décrit en 3 étapes. La première étape est le traitement chimique de la surface du substrat Si(001). La deuxième étape est la passivation de la surface Si(001) par le Sr dans la chambre MBE pour enlever la couche de silice native SiO₂ sur la surface et y fabri-

quer le premier plan atomique SrO. Enfin, après cette étape de préparation, la croissance, proprement dite, de la couche STO peut être faite en deux étapes.

3.3.1.1 Préparation du substrat : traitement chimique

L'acide fluorhydrique (HF) est largement connu et utilisé pour décaper sélectivement le SiO₂ natif de surface sans attaquer le substrat Si, selon la réaction chimique suivante [134]:



où H₂[SiF₆] est soluble dans l'eau.

A l'INL, une solution commerciale (Honeywell) AF 7:1 modified BOE (15 % NH₄F and 5.2 % HF) est aussi utilisée pour ce traitement, et une procédure a été déjà développée et optimisée. Elle consiste en les étapes suivantes:

- i. Le substrat de Si est d'abord exposé aux ultraviolets (UV) dans un générateur d'ozone (boîte UV) pendant au moins 20 minutes afin d'enterrer et encapsuler les pollutions carbonées dans une couche de SiO₂ plus épaisse.
- ii. La couche de SiO₂ est ensuite entièrement éliminée, par gravure sélective, en trempant pendant 30 secondes le substrat de Si dans un bain de BOE dilué dans l'eau (1 volume de BOE pour 4 volumes d'eau DI).
- iii. Le substrat de Si est par la suite rincé à l'eau DI pendant 90 secondes pour diluer le reste de BOE et séché sous flux d'azote
- iv. Le substrat est finalement exposé de nouveau aux UV dans l'ozoneur pendant 2 min de manière à former une couche fine (~2 nm) de SiO₂ pur, sans contamination qui protégera sa surface de l'atmosphère, le temps de l'introduire dans la chambre de MBE.

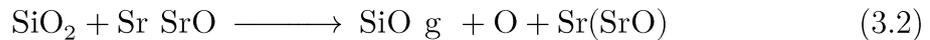
Après ce traitement chimique, le substrat de Si est prêt pour être introduit dans le réacteur MBE. La surface du wafer de Si(001) est donc recouverte d'une couche de SiO₂ propre protectrice d'environ 2 nm d'épaisseur qui sera désorbée sous ultra-vide (UHV) dans la chambre MBE avant la croissance de STO.

3.3.1.2 Passivation de la surface de Si

L'épitaxie du STO sur Si nécessite une surface de Si décapée de SiO₂ pour promouvoir l'épitaxie entre les deux cristaux. Pour cela la passivation de la surface Si

(001) est une étape clé pour avoir une surface de Si propre, sans silice ou silicates, prête pour la croissance épitaxiale de la couche de STO. Après la première épitaxie de STO sur Si montrée par McKee *et al.* [73], les chercheurs de Motorola ont étudié en détails quelques années plus tard différentes procédures de passivation de la surface de Si [135]. Ils ont montré notamment que la désorption de la silice native pouvait être catalysée par le Sr, qu'une 1/2 MC de Sr demeurait stabilisée en surface par des liaisons $SrSi_2$ après désorption de la silice et passivait la surface pour la croissance épitaxiale ultérieure de $SrTiO_3$. Les différentes étapes de ce processus sont décrites dans la Figure 3.2, illustrées par un suivi des images RHEED dans la Figure 3.3 et discutées en détails.

1. Dans la chambre de MBE, une couche de Sr d'environ 1 nm d'épaisseur est déposée, sous ultra vide, à 500 °C pendant 2 min sur la surface de Si recouverte encore de SiO_2 "propre".
2. Le substrat est ensuite recuit à 750 °C pendant 20 min pour éliminer la couche de SiO_2 grâce à la présence de Sr qui catalyse la désorption complète du SiO_2 . Les réactions chimiques suivantes favorisent la formation du gaz SiO volatile :



La désorption du SiO_2 est possible sans Sr mais ceci nécessite de chauffer à plus haute température, typiquement 850 - 900 °C, température à laquelle la surface devient instable (rugosité) et encore plus réactive pour réagir avec de l'éventuel carbone résiduel dans la chambre pour former du SiC très stable en surface empêchant l'épitaxie de STO. La catalyse de la désorption au Sr est donc utilisée pour éviter ces problèmes.

3. Entre temps, le Sr s'évapore pendant le recuit jusqu'à ce qu'il en reste 1/6-1/3 MC sur la surface de Si. Un mélange de reconstruction (3×2) et (6×2) apparaît au RHEED le long de l'azimut $[110]$ du Si à 500 °C comme le montre la Figure 3.3 (b).
4. Afin d'obtenir une demie monocouche de Sr sur la surface de Si, un dépôt de Sr supplémentaire est effectué à 500 °C jusqu'à la disparition des reconstructions 3×2 et 6×2 au RHEED et l'obtention de la reconstruction 2×1 correspondant à 1/2 MC de Sr sur Si (Figure 3.3 (c)).

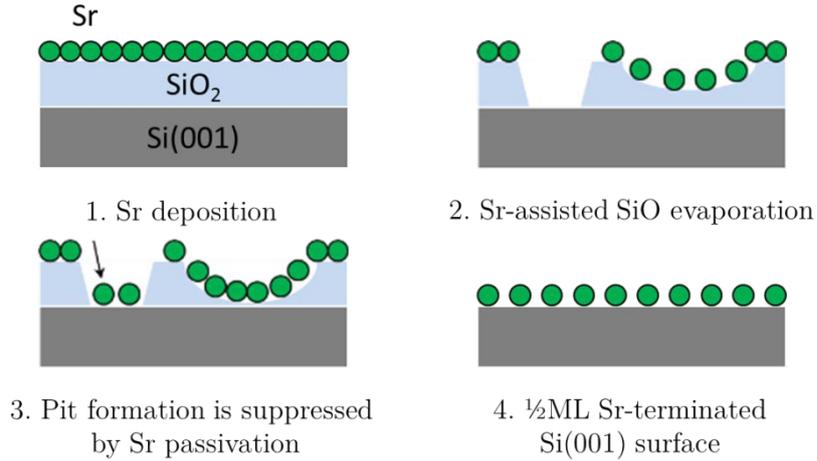


Figure 3.2 : Mécanisme de désoxydation du SiO_2 au strontium [135].

Enfin, la surface passivée au Sr est exposée pendant 1 min environ à une faible pression partielle d'oxygène jusqu'à $5 \cdot 10^{-8}$ Torr à 400°C .

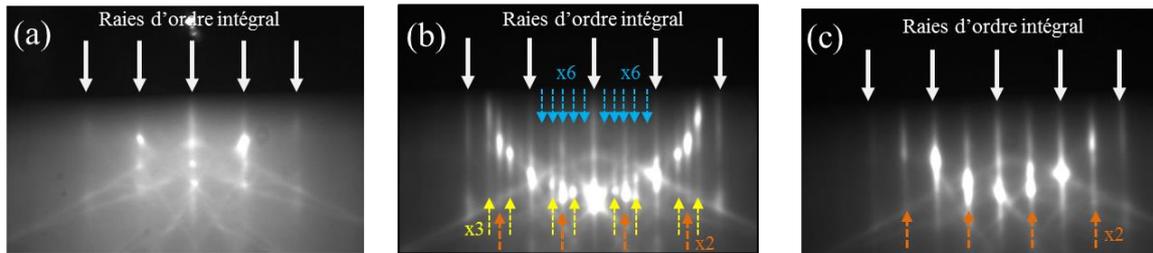


Figure 3.3 : Evolution du RHEED de la surface de Si(001) le long de l'azimut $\langle 110 \rangle$ pendant la passivation au Sr: (a) surface après traitement chimique (b) Apparition des reconstructions 2×3 et 2×6 du Sr sur Si. (c) Reconstruction 2×1 correspondant à la surface après complément de la $\frac{1}{2}$ MC de Sr et sous $P(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Pendant la stabilisation de $P(\text{O}_2)$ nécessaire à la croissance ultérieure de STO, la reconstruction 2×1 reste stable. Il est important de noter que la pression partielle d'oxygène ne doit pas dépasser environ $5 \cdot 10^{-8}$ Torr à cette étape afin d'éviter la réaction avec la surface et la formation de la silice qui pourrait empêcher l'épitaxie de STO.

3.3.1.3 Croissance et cristallisation de SrTiO_3

Après le traitement chimique et la passivation Sr, le substrat Si(001) est prêt pour l'épitaxie de STO. Comme déjà mentionné précédemment, de nombreux défis sont à relever pour réaliser cette croissance épitaxiale très hétérogène. D'une part, le STO cristallise dans une structure pérovskite de type ABO_3 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) cubique avec un paramètre de maille $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$, alors que le silicium a une structure diamant avec

un paramètre de maille $a_{\text{Si}} = 5.431 \text{ \AA}$. Un petit désaccord de paramètre de maille existe entre STO ($a = 3.905 \text{ \AA}$) et Si ($a/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$) de +1.69 % (STO en tension dans le plan) quand la maille unitaire de STO est tournée de 45° autour de l'axe $[001]$ du Si. La relation d'épitaxie peut donc s'écrire comme suit: $[100]_{\text{STO}}(001) // [110]_{\text{Si}}(001)$ (Figure 3.4 (a)). D'autre part, le coefficient de dilatation thermique du Si ($\alpha \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est ~ 3 fois plus petit que celui du STO ($\alpha \sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (voir Figure 3.16). Un tel désaccord thermique induit des contraintes dans le plan de croissance pendant un chauffage ou refroidissement de la structure et notamment de la température de croissance de la couche au refroidissement de l'hétérostructure. De plus, du point de vue énergétique, le STO peut mouiller la surface de Si puisque l'énergie de surface du Si ($\gamma_{\text{Si}} = 1.7 \text{ J/m}^2$) est supérieure à la somme de l'énergie de surface du STO terminée SrO ($\gamma_{\text{STO}} = 0.801 \text{ J/m}^2$) et l'énergie de l'interface STO/Si ($\gamma_{\text{interface}} = 0.574 \text{ J/m}^2$) [136]. Le mode de croissance 2D est théoriquement possible pour la croissance épitaxiale du STO sur Si puisque $\gamma_{\text{Si}} > \gamma_{\text{STO}} + \gamma_{\text{interface}}$. Cependant l'interface STO/Si est fortement réactive, instable et rend donc délicate cette croissance épitaxiale. D'un côté la surface de Si est extrêmement réactive à l'oxygène et forme en sa présence une couche amorphe de SiO_2 qui empêche l'épitaxie du STO et d'un autre coté la présence d'oxygène est indispensable pour la croissance de l'oxyde STO.

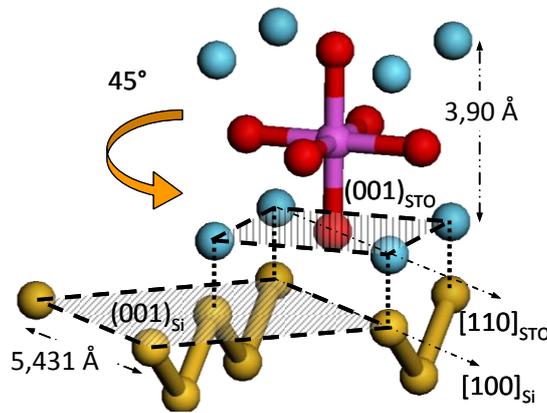


Figure 3.4 : Le modèle atomique de la relation épitaxiale entre STO et le substrat de Si (001).

Toutes ces restrictions limitent la marge sur les conditions possibles de croissance du STO/Si. Nous verrons par la suite que la croissance de STO/Si doit se faire effectivement dans des conditions extrêmes non standards, notamment hors stœchiométrie, et à des températures et pressions partielles d'oxygènes extrêmement faibles pour du STO, comparativement à la croissance de STO sur substrats d'oxydes. A l'INL, l'épitaxie de STO sur Si a été bien développée depuis plus de 10 ans et est

toujours optimisée actuellement. Des détails clés sont notamment dans les thèses de G.Niu [137] et L. Louahadj [138]. Il existe deux méthodes de croissance de STO sur Si(001) la croissance « KCSO » (Kinetically Controlled Sequential Deposition [139], [140]), développée par Motorola (dépôt amorphe à très basse température et recristallisation sous vide) et la croissance épitaxiale directe (parfois en deux étapes) qui est plutôt utilisée et optimisée à l'INL [74], [141], [142] et utilisée également dans ce travail. La croissance directe consiste en plusieurs étapes. La première étape doit s'effectuer soigneusement afin de garder une interface STO/Si bien définie permettant de bien établir des relations d'épitaxie entre les deux. Lors de cette étape, ~10 MC de STO sont déposées sur Si à relativement basse température (~350 - 390 °C) est sous une faible pression d'oxygène ($5 \cdot 10^{-8}$ Torr) afin d'éviter la dégradation d'interface STO/Si. Un excès de Sr est aussi nécessaire pour garantir la cristallisation du STO à cette température exceptionnellement basse pour du STO [143]. Cette couche est partiellement amorphe mais présente une interface abrupte avec le silicium. Elle est ensuite recuite sous vide à environ 440 °C de manière à la recristalliser. Une fois cristallisées, ces premières 10 MC sont utilisées comme template pour la deuxième étape de croissance qui consiste à épaissir la couche de STO jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée. Pendant cette étape, les conditions d'homoépitaxie pourraient être utilisées puisque l'effet d'interface devient moins critique. Typiquement un rapport cationique stoechiométrique Sr/Ti = 1, une température et une pression partielle d'oxygène plus élevées ($T > 450$ °C et $P(O_2) > 5 \cdot 10^{-8}$ Torr), permettent d'améliorer la stoechiométrie et entrave la formation de lacunes d'oxygène qui conduisent à une dégradation des propriétés électriques. Cependant des limitations expérimentales ont été constatées. D'une part, l'oxydation de la charge dans la cellule de Sr pour des pressions d'oxygène supérieure à $1 \cdot 10^{-7}$ Torr qui peut changer le flux évaporé pendant la croissance et donc changer la stoechiométrie cationique du STO. D'autre part, l'oxygène diffuse à travers la couche tampon à haute température et réagit avec le silicium à l'interface pour former une couche amorphe de silice. Les conditions optimales pour cette étape sont donc une température et une pression d'oxygène intermédiaires ($T \sim 420$ °C et $P(O_2) \sim 1 \cdot 10^{-7}$ Torr) et un rapport stoechiométrique Sr/Ti = 1.

3.3.2 Structure cristalline et morphologie de surface de SrTiO₃/Si

La Figure 3.5 (a) montre les diagrammes RHEED d'une couche STO de 20 nm (~50 MC) d'épaisseur le long des azimuts [100] et [110]. Des raies bien contrastées

sont marquées révélant une bonne qualité cristalline d'un film ayant une surface plane de faible rugosité.

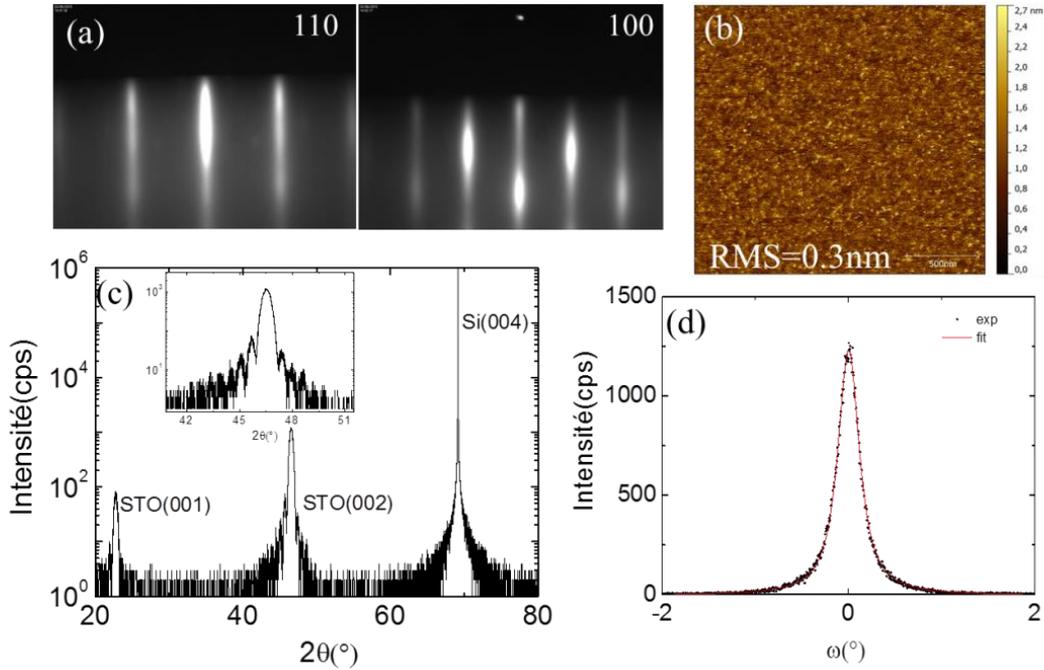


Figure 3.5 : (a) Diagrammes RHEED d'une couche de 15 nm de STO/Si suivant les azimuts [100] et [110] (b) Image AFM de la topographie de surface. (c) Analyse XRD hors plan de la couche, dans l'insert, un zoom sur le pic de Bragg STO(002) et (d) mosaïcité de la couche.

L'absence des reconstructions $\times 2$ sur ces deux azimuts prouve la bonne stœchiométrie Sr/Ti dans la couche [97]. La structure est ensuite caractérisée par diffraction des rayons X. La Figure 3.5 (c) montre un diagramme $2\theta/\omega$ hors plan, d'une couche de ~ 15 nm d'épaisseur. Uniquement les pics de Bragg (00l) apparaissent, témoignant d'une couche épitaxiée de STO. Le pic de Bragg du STO(002) est montré dans l'insert de la Figure 3.5(c) et est positionné à 46.52° présentant des franges de Pendellösung qui révèlent une bonne qualité de la couche, de l'interface STO/Si et une surface lisse confirmé par AFM sur la Figure 3.5 (b). Le paramètre de maille hors plan extrait de ces mesures est $c = 3.901 \text{ \AA}$. En comparaison avec la maille cubique du bulk ($a = 3.905 \text{ \AA}$), la couche de STO est légèrement en contrainte de tension sur le substrat de Si à cause du désaccord de dilatation thermique. Par ailleurs, la position du pic de Bragg du STO et donc le paramètre de maille dépendent des conditions de croissance (température, $P(O_2)$ et lacunes d'oxygène, stœchiométrie des cations, du désaccord structural, de la relaxation structurale, donc de l'épaisseur de la couche, etc... [137]).

Dans ce travail, des couches tampons de STO de structure pérovskite épitaxiées sur Si(001) ont été réalisées par MBE et ont servi de pseudo-substrats gabarits ("templates") d'excellentes qualités pour les dépôts ultérieurs d'oxydes fonctionnels de même structure pérovskite. De par son rôle de pseudo-substrat, les couches de STO/Si doivent avoir une bonne qualité cristalline pour garantir la qualité des couches supérieures et finalement de l'hétérostructure complète. Dans ce qui suit, des oxydes électriquement conducteurs (SRO, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (LSTO) et $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)) seront déposés sur ce pseudo-substrat STO/Si qui serviront d'électrodes inférieures. Après, des couches de PZT et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ y seront intégrées aussi.

3.4 Croissance des électrodes inférieures de SrRuO_3 (par pulvérisation cathodique)

3.4.1 Introduction

Avant la croissance des couches "actives" d'oxydes ferroélectriques (PZT et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$), une couche électriquement conductrice servant d'électrode inférieure est indispensable pour les mesures électriques ultérieures et les dispositifs en structure *Métal-Isolant-Métal* (MIM). On préférera ajouter une couche conductrice servant d'électrode inférieure même dans le cas où le substrat silicium est dopé, à cause de la barrière que peut faire la fine couche amorphe isolante de SiO_2 qui se reforme à l'interface au cours des recuits et de la couche tampon isolante STO. Cette couche d'électrode inférieure doit avoir une conductivité électrique élevée ($\rho < 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$), et une compatibilité chimique et structurale avec le STO et le PZT ou $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ afin de permettre une hétérostructure complètement épitaxiée. Dans ce travail, l'oxyde de structure pérovskite SRO est utilisé dans ce but. L'optimisation des conditions de croissance est les caractérisations structurales sont présentés ci-après. Le LSTO est aussi utilisé pour quelques hétérostructures.

Le SrRuO_3 est largement utilisé comme électrode inférieure dans les hétérostructures épitaxiées d'oxydes complexes e.g. [78], [144], [145], grâce à sa structure pérovskite ayant un bon accord avec une grande variété de pérovskites ABO_3 , sa bonne conductivité électrique sans dopage et la possibilité d'élaboration avec beaucoup de techniques telles que l'ablation laser (PLD), la pulvérisation cathodique, les dépôts chimiques en phase vapeur (MOCVD), et la MBE [146]–[148]. Les couches élaborées par PLD sont de très bonne qualité grâce notamment à des croissances 2D contrôlées

in-situ par RHEED, contrairement à la pulvérisation et la MOCVD, mais l'homogénéité reste limitée ($\sim 1 \text{ cm}^2$) [116], [149]. La MBE, quant à elle, est moins avancée que la PLD et la pulvérisation cathodique pour l'élaboration des oxydes. Dans ce travail, les couches de SRO sont élaborées par pulvérisation cathodique permettant d'avoir une bonne homogénéité sur des larges surfaces.

Le SRO a une structure orthorhombique (groupe d'espace Pbnm) à température ambiante, dont les paramètres de maille sont : $a_0 = 5.5670 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.5304 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.8446 \text{ \AA}$ [112]. Sa maille élémentaire présente aussi une structure pérovskite pseudo-cubique légèrement déformée (Figure 3.6) avec les paramètres de mailles suivants $a_{pc} = 3.93 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, et $\gamma = 89.6^\circ$ (faible tilt des octaèdres d'oxygènes). Le faible désaccord de paramètre de maille facilite l'épitaxie du SRO sur différents oxydes tels que le STO et le LaAlO_3 [150], [151]. Le désaccord structural, défini dans 1.3, entre SRO et STO est particulièrement petit de (-0.6 %, SRO en compression dans le plan sur STO) et est plus élevé mais toujours petit que pour le PZT (-2.8 %) et le BTO (-1.5 %), ce qui n'empêche pas les relations d'épitaxie de s'établir entre eux. Le SRO a une faible résistivité qui peut atteindre les $200 \mu\Omega.\text{cm}$ [152] à température ambiante. Un comportement linéaire de la résistivité en fonction de la température de 160 K à 1000 K a été aussi observé [153] ce qui permettrait de l'utiliser dans des applications de type thermomètre intégré.

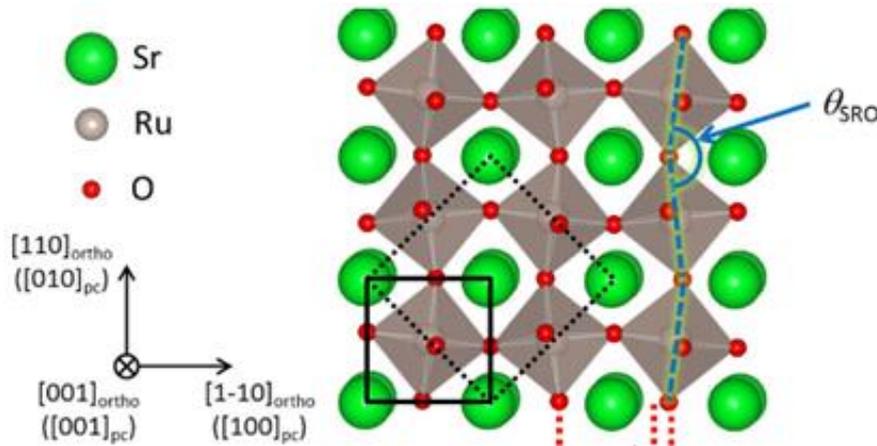


Figure 3.6 : Structure cristalline du SRO

Pour réaliser des hétérostructures de haute qualité cristalline et nanostructurale sur des substrats de STO (001), les substrats sont traités par la procédure présentée dans §1, pour obtenir une terminaison unique de TiO_2 , avant le dépôt de SRO, puisque le SRO croît mieux et plus rapidement sur cette terminaison [112], [154],

[155]. Sur Si, des pseudo-substrats STO/Si d'épaisseur de 15 - 30 nm d'épaisseur de faible mosaïcité ($< 1.5^\circ$) sont utilisés pour les dépôts de SRO.

3.4.2 Optimisation de la croissance de SrRuO₃

Dans cette partie, des couches de SRO sont élaborées et optimisées sur substrat de STO(001) et sur des pseudo-substrats STO/Si par pulvérisation cathodique, dont le principe de fonctionnement est présenté dans le chapitre 2. Les propriétés structurales et physiques de la couche mince dépendent des conditions de croissance qui sont: la tension de plasma qui définit la vitesse de croissance, la température du substrat qui modifie la diffusion des atomes de surfaces (adatoms), la composition des gaz et la pression dans la chambre. Ces paramètres ont été étudiés pour des dépôts sur substrat de STO(001) à l'INL dans le cadre de la thèse de Q. Liu [156] et sont décrits dans le tableau 3.1.

Tension du plasma	70 V	Pression d'oxygène	0.005 mbar
Température du substrat	620 °C	Vitesse de croissance	0.25 nm/min
Composition des gaz Ar/O ₂	50/5 sccm		

Tableau 3.1: Paramètres optimaux pour la croissance de SRO/STO(001)

Les marches atomiques persistent en surface pour des couches jusqu'à ~30 nm d'épaisseur élaborées dans les conditions montrés dans le Tableau 3.1. Q. Liu a aussi montré une amélioration de la qualité de surface pour des couches de ~30 nm durant 135 min élaborées par étapes sur des intervalles de temps de 15 min. Toutes les 15 min le plasma est arrêté permettant la réorganisation des adatoms et la conservation d'une surface lisse avec des terrasses et marches atomiques. Cette observation est cohérente avec des études antérieures du même type où il a été montré qu'une réorganisation de surface se faisait pendant des interruptions de croissance à température de dépôt [154]. Cette méthode permet d'avoir une surface de meilleure qualité structurale mais prend plus de temps vu la faible vitesse de croissance globale (0.25 nm/min). Par exemple, un dépôt de 30 nm dure 2 h sans interruptions mais durerait presque 4h avec des interruptions optimales.

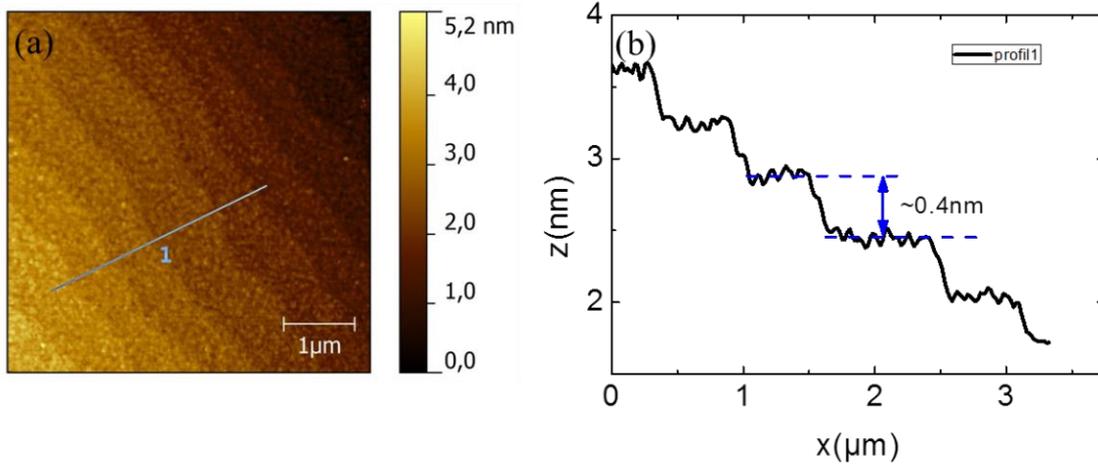


Figure 3.7 : (a) Morphologie de surface de 30 nm de SRO sur substrat de STO, (b) profil correspondant à la ligne sur l'image montrant les marches atomique de ~ 0.4 nm d'hauteur.

Dans ce travail, des dépôts continus en une étape de ~ 30 nm d'épaisseurs de SRO ont été réalisés sur les substrats STO(001) terminés TiO_2 dans les conditions du Tableau 3.1. Des terrasses atomiques sont souvent encore visibles en surface comme le montre l'image AFM et le profil dans la Figure 3.7.

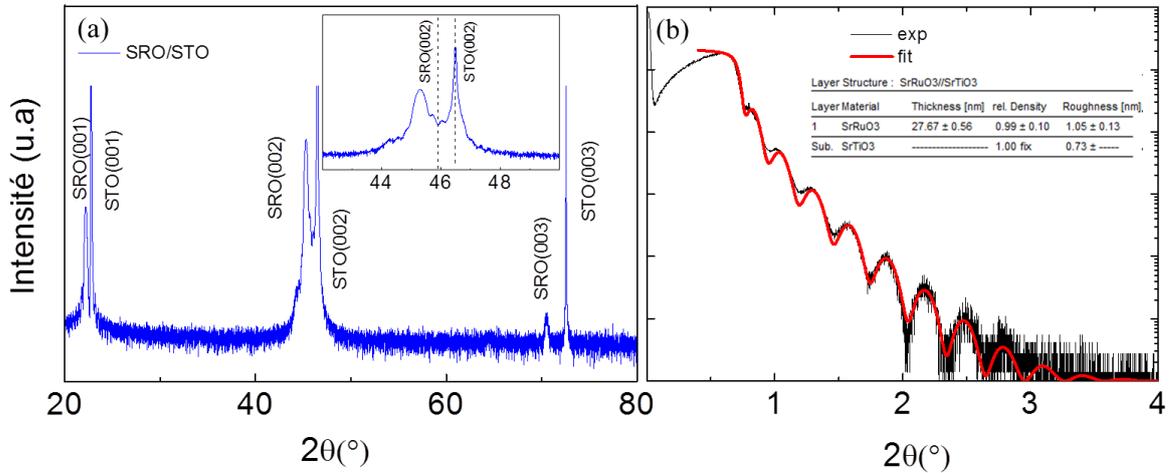


Figure 3.8 : (a) diagramme XRD hors plan de SRO/STO(001), l'insert est un zoom sur le pic de Bragg (002), les traits pointillés désignent les positions des SRO et STO bulk. (b) Résultat de XRR et son ajustement.

La Figure 3.8 (a) montre le diagramme $2\theta/\omega$ d'une couche de ~ 28 nm de SRO sur STO(001), le diagramme générale prouve la qualité épitaxiale de la couche (uniquement les pics de Bragg (001) sont visibles). Le zoom dans l'insert entre 40° et 50° montre un pic de SRO (002) décalé à gauche par rapport à la position bulk (ligne en pointillé) permettant d'extraire un paramètre de maille hors plan de 3.99 \AA supérieur à celui du bulk (3.93 \AA). Ceci est dû au fait que la couche de SRO est en contrainte

de compression dans le plan donc déformé en expansion selon la normale au plan sur le substrat STO, car $a_{\text{STObulk}} < a_{\text{SRObulk}}$. Des cartographies de l'espace réciproque autour du nœud (103) des hétérostructures complètes (PZT/SRO/STO(001)) montrent bien que la couche de SRO est complètement contrainte sur STO avec un paramètre de maille dans le plan $a_{\text{SRO}} = a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ et confirme un paramètre hors plan de 3.99 \AA . (Figure 3.15 (a)) Les résultats de réflectométrie des rayons X (XRR) sont présentés dans la Figure 3.8 (b). L'ajustement ("fit") permet d'extraire l'épaisseur de la couche ($\sim 28 \pm 0.5 \text{ nm}$), la densité relative (1 ± 0.1) et la rugosité ($1 \pm 0.1 \text{ nm}$). Dans la suite, le dépôt de SRO sur le substrat STO/Si est étudié. Ce travail a été fait en parallèle avec l'optimisation des dépôts de SRO/STO(001). La température et la vitesse de dépôt ont été modifiées aux alentours des conditions standards de croissance de SRO/STO(001). Les images topographiques AFM après croissance de la couche de SRO correspondantes aux différentes conditions d'élaboration sont présentées dans la Figure 3.9. A $675 \text{ }^\circ\text{C}$ et une vitesse de croissance de 0.9 nm/min (avec $V = 110 \text{ V}$, Figure 3.9 (a)), la surface de la couche de SRO montre une rugosité rms ("root mean square") importante (9 nm).

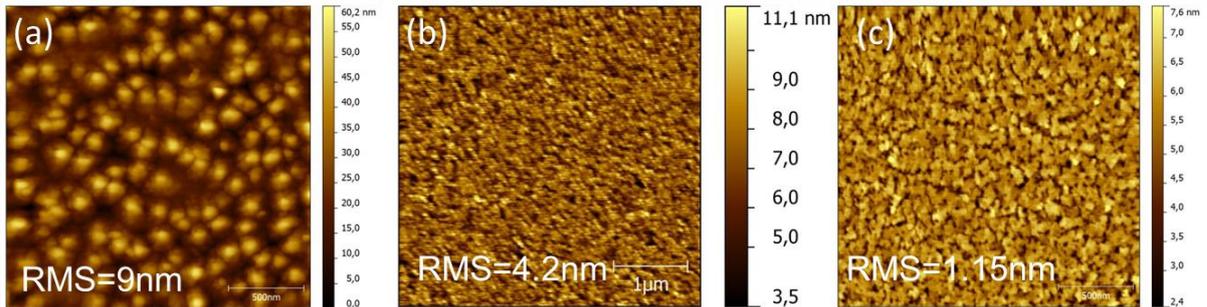


Figure 3.9 : Topographie de surface de trois couches de 28 nm de SRO déposées à (a) $T_s=675 \text{ }^\circ\text{C}$ et $V = 110 \text{ V}$ (b) $T_s = 620 \text{ }^\circ\text{C}$ et $V = 110 \text{ V}$ (c) $T_s = 620 \text{ }^\circ\text{C}$ et $V = 70 \text{ V}$

Les profils topographiques montrent une rugosité pic à pic supérieure à l'épaisseur de la couche. Le SRO ne forme donc pas une couche continue à la surface de STO/Si, mais se condense sous forme d'îlots de plus de 30 nm de hauteur. Cette température est donc trop élevée pour la croissance de SRO sur les templates STO/Si instables à haute température. A plus basse température (620°C), l'interface STO/Si est plus stable et la rugosité rms de surface est inférieure (4.2 nm), mais reste élevée (Figure 3.9 (b)). En baissant aussi la vitesse de croissance (0.25 nm/min), la rugosité rms de surface est encore plus faible (1.1 nm) puisque les atomes qui arrivent sur le substrat ont plus de temps pour diffuser et se réorganiser, réduisant ainsi la rugosité de surface (Figure 3.9 (c)). Cependant, une vitesse de dépôt encore plus faible signifie éga-

lement que la couche est maintenue à haute température plus longtemps, ce qui peut provoquer la ségrégation de Sr en surface et provoque une inhomogénéité de surface [112]. Les paramètres de croissance utilisés pour le dépôt de SRO sur STO/Si(001) sont donc finalement les mêmes que sur substrats de STO(001), récapitulés dans le Tableau 3.1.

La structure cristalline est étudiée en diffraction des rayons X (XRD) dans la Figure 3.10. Le diagramme $2\theta/\omega$ montre une intégration monolithique du SRO sur STO/Si où seulement les réflexions (00l) apparaissent (Figure 3.10 (a)). Sur le zoom de la raie (002), on voit que le paramètre de maille du SRO hors plan est légèrement supérieur à celui du bulk ($c = 3.934 \text{ \AA}$) indiquant que la couche SRO est probablement en compression sur STO/Si bien que la couche tampon STO soit légèrement en tension sur Si dû aux contraintes de désaccord de dilatation thermique. Cependant, $c_{\text{SRO/STO/Si}} < c_{\text{SRO/STO}}$ car $a_{\text{STO/Si}} > a_{\text{STO}}$.

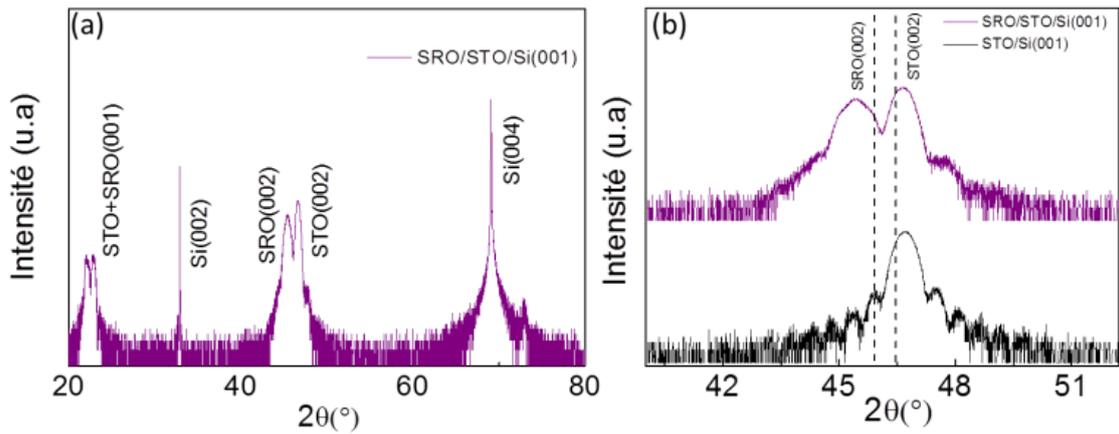


Figure 3.10 : (a) XRD hors plan de SRO/STO/Si(001) (b) un zoom sur le pic de Bragg (002) (en haut) en comparaison avec l'état initial de la couche de STO/Si (en bas). Les traits pointillés désignent les positions des SRO et STO bulk.

La déformation de la maille de SRO dû au désaccord structural est donc moindre sur Si que sur substrats de STO(001). Le Tableau 3.2 présente un récapitulatif des paramètres de maille du SRO mesurés hors plan et dans le plan sur les substrats STO et Si. Il est important de noter que la qualité de la couche de SRO (rugosité de surface, qualité cristalline et paramètre de maille) dépend fortement de la qualité du template STO/Si initialement utilisé. L'épaisseur de l'électrode inférieure des capacités électriques est souvent entre 20 nm et 100 nm [78], [150], [157]. Dans ce travail toutes les couches de SRO font 30 ± 2 nm d'épaisseur.

	SRO/STO(001)	SRO/STO/Si(001)
Paramètre de maille hors plan	3.99 Å	3.932 Å
Paramètre de maille dans le plan	3.905 Å	3.965 Å

Tableau 3.2: paramètres optimaux pour la croissance de SRO/STO(001)

3.5 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ réalisé par voie Sol-gel

L'élaboration des couches minces de PZT a été développée par différentes techniques telles que la PLD [157], [158] la pulvérisation cathodique [78], [82] et le sol-gel, qui est une technique largement utilisée depuis les années 1980 pour sa simplicité, son bas coût et la possibilité de faire les dépôts sur des surfaces relativement larges. [159]–[161]. Et c'est la technique utilisée dans ce travail pour l'élaboration des couches de PZT par spin-coating dont le principe est simple et est décrit dans 2.2.3. Les hétérostructures utilisées pour les dépôts de PZT sont SRO/STO(001), SRO/STO/Si(001).

3.5.1 Croissance des couches minces de Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃

Les conditions de croissance du PZT ont été proposées par le fournisseur et légèrement modifiées et optimisées au CEA Léti dans le cas d'un empilement polycristallin texturé Pt/Ti/Si(001) [162], [163] et à l'INL pour les dépôts sur substrat de STO(001) par Q. Liu [164] et sur STO/Si sans électrodes inférieures (MOS) dans le cadre de la thèse de Y. Shi [80], [165]. Dans le cadre de cette thèse, les couches de PZT ont été intégrées sur STO/Si avec une électrode inférieure (MIM), notamment SRO. Dans le but de réaliser une couche épitaxiée de PZT déposée par spin-coating, l'accélération et la vitesse de rotation du spin-coater ont été optimisées respectivement à 5000 rpm/s et 6000 rpm. Un cycle de dépôt dure 15 s, la couche est ensuite séchée pendant 5 min sur une plaque chauffante à 325 °C. Tous les cycles de 3 dépôts, la couche est cristallisée par un recuit RTA post-dépôt sous oxygène à 650 °C pendant une durée de 30 s à 120 s. (Figure 2.3). Pour les dépôts sol-gel, le recuit RTA est l'étape critique durant laquelle le film amorphe cristallise. Lors du recuit divers défauts peuvent apparaître dans le film tel que la formation des phases pyrochlore [166] et des domaines de différentes orientations cristallines. Cette étape doit donc être optimisée avec soin pour obtenir un film de PZT cristallin de haute qualité. L'effet de la température de recuit a été étudié pour les hétérostructures de PZT sur SRO/STO/Si dans la thèse de Y. Shi [165] et optimisée à 650 °C. Ici, afin d'affiner

l'optimisation de cette étape de cristallisation et l'orientation cristalline de l'hétérostructure PZT/SRO/STO/Si, trois durées de recuit RTA ont été testées (30s, 60s et 120s). Les diagrammes de XRD hors plan $2\theta/\omega$ et les rocking curves correspondant à la raie de Bragg(002) du PZT sont présentés dans la Figure 3.11.

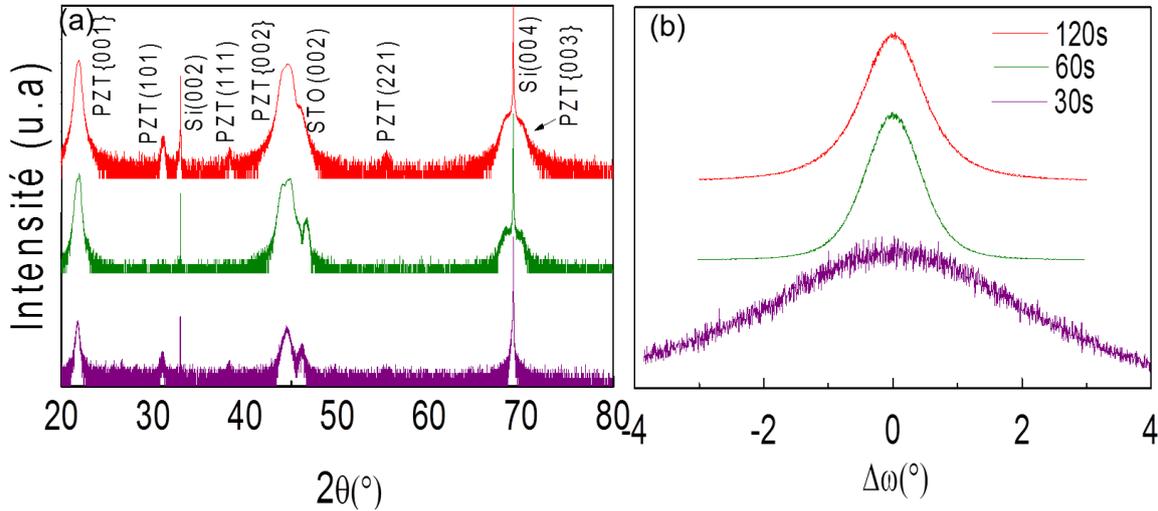


Figure 3.11 : diagramme XRD (a) $2\theta/\omega$ des couches de PZT recuites durant 30 s (violet), 60 s (vert) et 120 s (rouge) (b) $\Delta\omega$ de la 002 du PZT correspondant donnant la mosaïcité des couches.

Des temps de recuit de 30 s sont insuffisants pour obtenir une cristallisation du PZT, mais on peut observer une faible intensité diffractée des pics de Bragg du PZT, des pics correspondants à des orientations autres que celles souhaitées (00l), notamment (110) et (210) même si l'orientation (00l) apparaît majoritaire (Figure 3.11 (a)). L'observation d'une très large rocking curve (donc une grande mosaïcité) de 6° confirme la contribution polycristalline et la faible texturation (Figure 3.11 (b)). La couche de PZT n'est donc pas entièrement cristallisée et/ou mal orientée pour ce recuit court de 30 s. Pour 60 s de recuit RTA, une amélioration du diagramme de diffraction est remarquée, les pics (00l) du PZT sont plus intenses en absence de tous autres pics polycristallins ou de composantes pyrochlore avec une mosaïcité nettement plus faible (1°). Pour les recuits RTA de 120 s, les pics {00l} du PZT sont toujours bien intenses mais d'autres contributions polycristallines apparaissent (orientations (110) et (210) visibles, Figure 3.11 (a)), ce qui peut être dû à une dégradation de des interfaces STO/Si, SRO/STO ou PZT/SRO puisque le système reste plus longtemps à haute température. Une durée de 60 s de recuit RTA a donc été utilisée pour l'élaboration de toutes les couches PZT de ce travail. Les topographies de surface de deux couches de 500 nm d'épaisseur de PZT déposées sur SRO/STO(001) et

sur SRO/STO/Si(001) sont présentées dans la Figure 3.12 et montrent des surfaces très lisses d'une rugosité inférieure à 0.7 nm pour les deux hétérostructures.

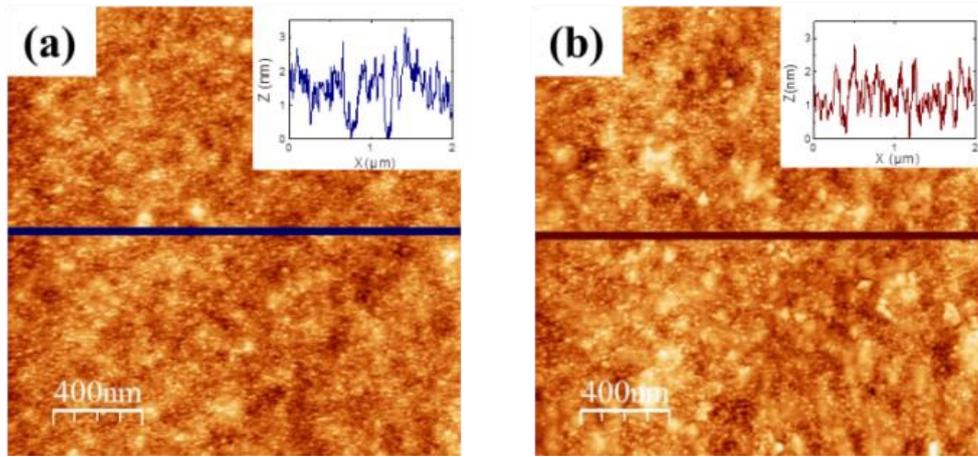


Figure 3.12: Images AFM des surfaces des couches de 500 nm d'épaisseur de PZT sur (a) SRO/STO(001) et (b) SRO/STO/Si(001) avec les profils correspondants

Dans ce qui suit, une étude structurale complète de ces deux types d'hétérostructures est présentée.

3.5.2 Effet de la différence du coefficient de dilatation thermique entre la couche et le substrat

Afin d'étudier l'effet de l'intégration des oxydes sur silicium, cette partie est consacrée à une comparaison entre deux hétérostructures équivalentes réalisées sur deux plateformes différentes : oxyde (STO) et semi-conductrice (Si) [58]. Toutefois, cette étude peut être étendue à d'autres oxydes ferroélectriques épitaxiés sans plomb puisque les coefficients de dilatation thermiques des oxydes sont généralement assez proches. On rappelle que $\alpha_{\text{STO}} \sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Si}} \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pour cela deux couches de 500 nm de PZT sont épitaxiées sur SRO/STO(001) et sur SRO/STO/Si(001) dont les topographies de surface ont été montrées dans le paragraphe précédent. Les relations d'épitaxie entre les couches et les substrats sont vérifiées par ϕ -scans en XRD aux positions de Bragg (h0h) (Figure 3.13 (a,b)). La périodicité de 90° des réflexions asymétriques selon ϕ (i.e. dans le plan) confirme la relation d'épitaxie cube sur cube sur substrat de STO ayant la même structure pérovskite et l'écart angulaire de 45° entre les raies de Bragg (101) du PZT et (202) du Si prouve la rotation de 45° dans le plan de la maille du PZT autour de l'axe [001] du Si, comme déjà montrée dans la littérature [58], [78], [80]. Les relations d'épitaxie complètes peuvent être écrites comme suit: [100] PZT (001) // [100] SRO (001) // [100] STO (001) // [110]

Si (001). Les mosaïcités azimutales ($\Delta\phi$) des deux couches sont assez bonnes, d'environ 1.3° sur substrat de STO et 1.6° sur Si (Figure 3.13 (c,d)). Les mosaïcités polaires hors plan ($\Delta\omega$) correspondantes sont meilleures, d'environ 0.9° et 1° respectivement sur substrat STO et sur Si (Figure 3.14 (b,d)).

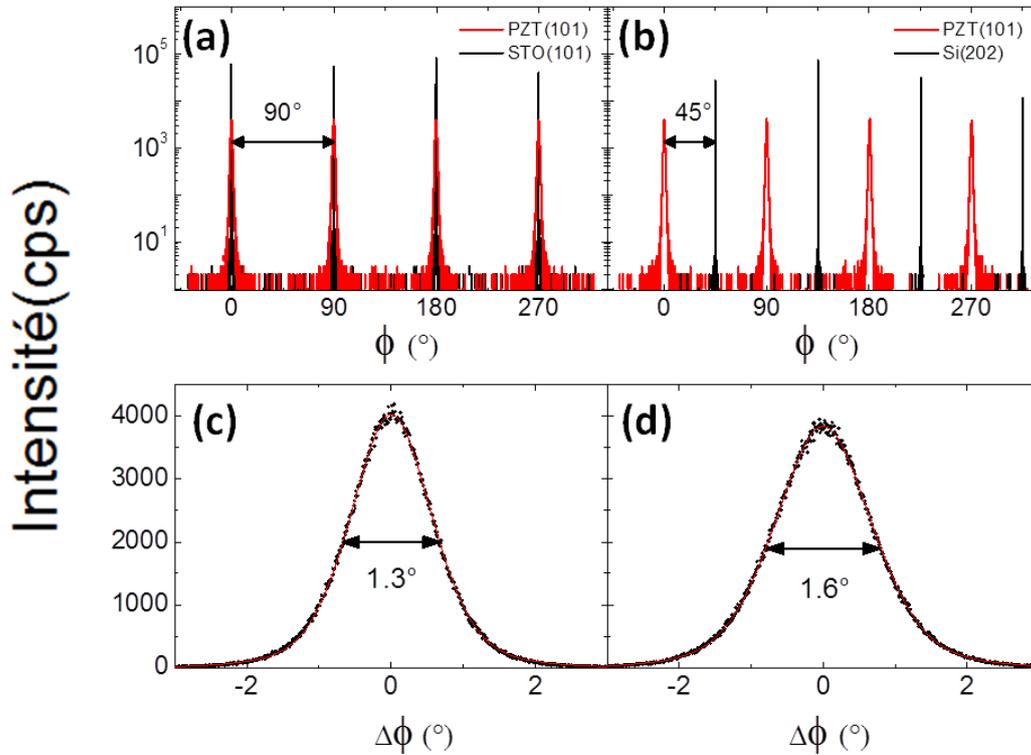


Figure 3.13 : ϕ -scan sur les pics de Bragg à la position asymétrique (h0h) de la couche de PZT sur substrat de (a) STO et (b) Si. (c-d) ϕ -scan autour d'une asymétrique (101) du PZT donnant la mosaïcité dans le plan de la couche sur (c) STO et (d) Si.

Les diagrammes de XRD hors plan $2\theta/\omega$, dans la Figure 3.14 (a) et (c), montrent une structure cristalline mono-orientée {001} pour les deux systèmes. Cependant, le pic de Bragg {002} du PZT est proche des deux réflexions (200) et (002) de la phase quadratique correspondant au PZT orienté respectivement suivant l'axe *a* et l'axe *c*. Un allongement hors plan (quadratique verticale : orienté *c*) semble dominer dans la couche de PZT sur substrat STO (Figure 3.14 (a)), tandis qu'un allongement dans le plan (quadratique horizontal : orienté *a*) semble dominer sur le substrat de Si (Figure 3.14 (c)). Les paramètres de maille hors plan sont de 4.12 \AA et 4.048 \AA respectivement sur substrat STO et Si. Les cartographies dans l'espace réciproque autour du nœud (103) du PZT sont réalisées sur les deux systèmes afin de mesurer les paramètres de maille dans le plan et étudier davantage en détails la structure dans les deux cas (Figure 3.15 (a-b)). Les résultats confirment les analyses $2\theta/\omega$.

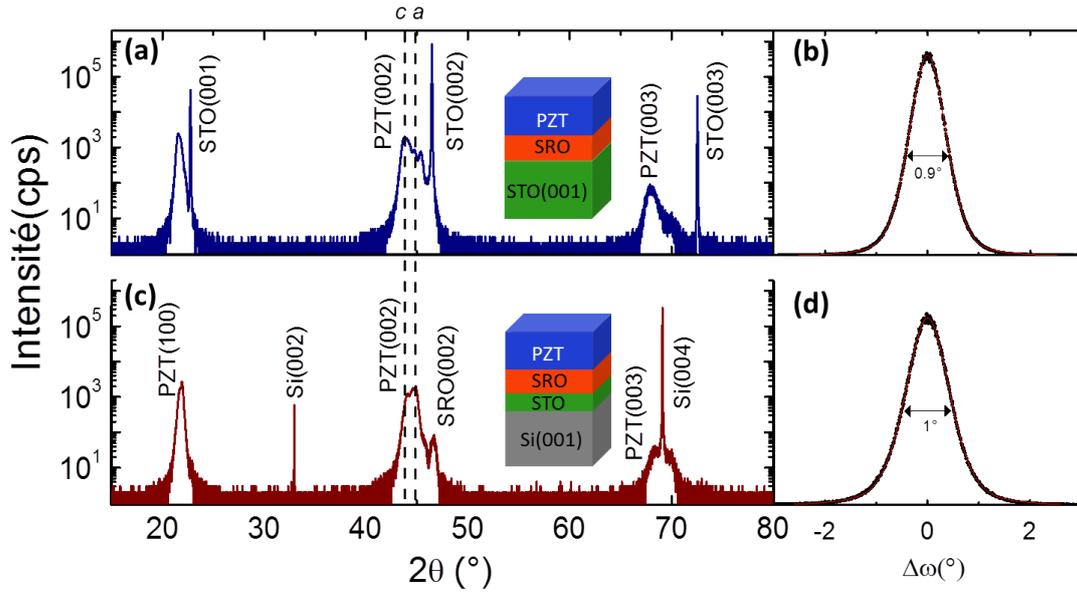


Figure 3.14 : Diagrammes XRD hors plan $2\theta/\omega$ et ω scan de la raie de Bragg (002) de l'hétérostructure complète et réalisée sur substrat de (a-b) STO(001), et (c-d) Si(001). Les lignes verticales désignent les positions des réflexions (200) et (002) du PZT quadratique bulk correspondant respectivement aux orientations suivant l'axe a et l'axe c.

L'orientation cristalline de la couche PZT est différente en fonction du substrat utilisé: les deux orientations coexistent dans les deux cas mais le PZT est majoritairement orienté selon l'axe c sur STO (Figure 3.15 (a)), et selon l'axe a sur Si (Figure 3.15 (b)). A partir des profils Qx centrés sur les domaines orientés a à $Q_z = 0.742 \text{ \AA}^{-1}$ sur les cartographies de l'espace réciproque (Figure 3.15 (c-d)), il est confirmé que les couches de PZT sont vraisemblablement quadratiques, puisque au moins deux composantes dans le plan sont nécessaires pour bien ajuster le pic global, correspondants aux deux orientations possibles dans le plan de la phase quadratique du PZT. Les paramètres de maille moyens dans le plan sont 4.098 \AA pour PZT sur STO et 4.10 \AA pour PZT sur Si, ce qui donne un rapport de tétragonalité (c/a) de 1.005 et 0.987 pour le PZT respectivement sur STO et Si, et qui revient à avoir $+0.5 \%$ d'allongement hors plan sur STO et $+1.3 \%$ d'allongement dans le plan sur Si par rapport à la maille cubique. Les contraintes et les déformations dans une couche épitaxiée peuvent venir *i*) du désaccord de paramètre de maille entre cette couche et la couche du dessous qui est dans ce cas le SRO, *ii*) de la relaxation de la maille (relaxation élastique se produisant avec l'épaisseur et plastique venant des dislocations (misfit) dans le réseau cristallin), et *iii*) du désaccord de la dilatation thermique entre le film et le substrat combiné avec l'effet d'encastrement ("clamping") bidimensionnel lors du refroidissement de l'échantillon de la température de croissance / cristallisation à

la température ambiante en passant par la température de Curie à laquelle se forment la maille quadratique et s'orientent les domaines ferroélectriques de la structure [60].

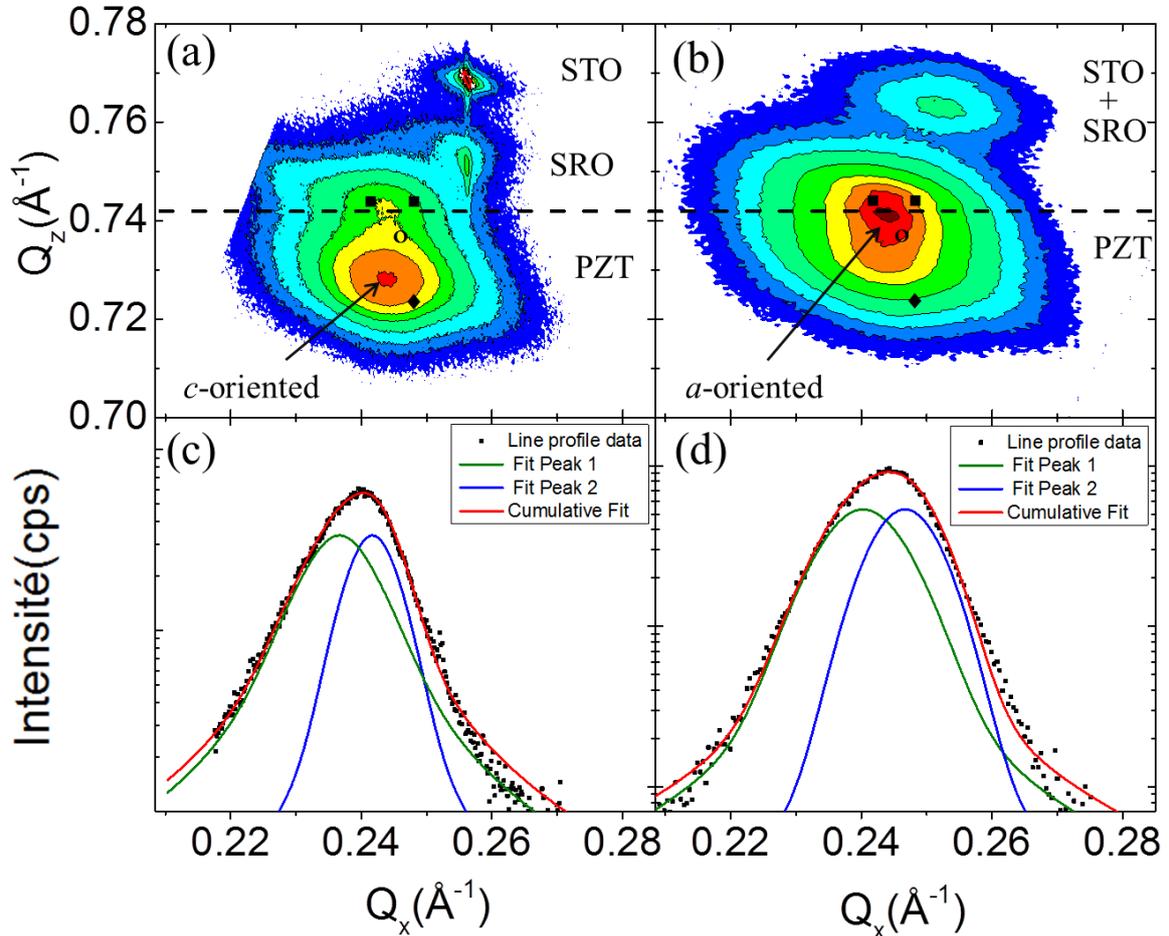


Figure 3.15 : (a) Cartographies de l'espace réciproque autour du nœud(103) du PZT, SRO et STO pour l'hétérostructure (a) PZT/SRO/STO(001) et (b) PZT/SRO/STO/Si(001), les symboles indiquent les positions des réflexions(103) du PZT bulk pour les domaines a_1 , a_2 (■) et c (◆) d'une structure quadratique et a (○) de la phase rhomboédrique (b) (c,d) les profils Q_x correspondant à la ligne en pointillés respectivement dans (a,b), avec les fits correspondant aux paramètres de maille dans le plan a_1 et a_2 de la phase quadratique du PZT.

Ce dernier effet de désaccord de dilatation thermique est d'autant plus important pour la technique sol-gel en raison des multiples cycles de température lors de l'élaboration de la couche, que pour les techniques de PVD ou des techniques de dépôt à basse température telles que l'ALD. La dilatation thermique des deux substrats est mesurée par XRD $2\theta/\omega$ en température (Figure 3.16), en suivant la variation du paramètre de maille hors plan en fonction de la température à partir des réflexions des pics de Bragg (002) pour substrat de STO et (004) pour substrat de Si.

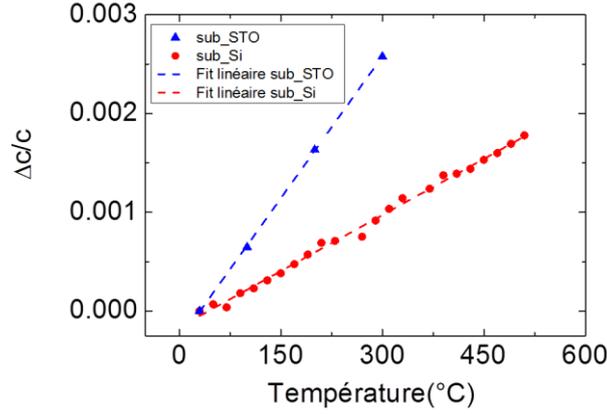


Figure 3.16 : variation de la dilatation du paramètre de maille c ($\Delta c/c$) en fonction de la température des deux substrats STO et Si.

L'évolution de l'allongement de la maille hors plan ($\Delta c/c$) est linéaire permettant d'extraire des coefficients de dilatation thermique de $9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour STO et $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour Si, en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [141].

En se basant sur les études de Sambri *et al.* [78] et Pertsev *et al.* [79], la contrainte totale dans une couche est donnée par de l'équation (1.44) (page 29) et est calculée théoriquement, dans le Tableau 3.3, pour les deux cas extrêmes d'une couche complètement contrainte ($R = 0$) et de celle complètement relaxée ($R = 1$). La contrainte épitaxiale f_0 entre le PZT et les deux substrats est relativement large, théoriquement de -3.2 % avec STO et -5.2 % avec Si, dans le cas où les couches au-dessous sont complètement contraintes. Cependant, sachant que le SRO et le STO sur Si subissent aussi les contraintes dues à la différence de la dilatation thermique comme mesurées à partir de la carte RSM de la Figure 3.15 (b) ($a_{\text{STO}} = a_{\text{SRO}} = 3.965 \text{ \AA}$ en comparaison avec a_{STO} du bulk qui est de 3.905 \AA et $a_{\text{Si}}/\sqrt{2}$ de 3.88 \AA). Le désaccord de paramètre de maille entre PZT et SRO/STO sur Si est donc plus proche de -1.7 % que de -5.2 % en tenant en compte de la relaxation de l'empilement de base SRO/STO sur Si.

	Contrainte totale	PZT/SRO/STO	PZT/SRO/STO/Si
$R=0$	$f_0 + \tau$	- 3.1 %	- 4.7 %
$R=1$	τ	+0.1 %	+0.5 %

Tableau 3.3: Contrainte totale calculée quand le rapport de relaxation est nul ou maximal sur les deux couches de PZT sur substrat de STO et Si.

Pour le PZT déposé sur substrat de STO, le désaccord de dilatation thermique est négligeable puisque leurs coefficients de dilatation thermique sont similaires ($9 \sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [82]. Dans ce cas, R est plutôt proche de 0, la couche de PZT subit plutôt une contrainte de compression dans le plan (provenant essentiellement du désaccord des paramètres de maille f_0) favorisant les domaines orientés c . Tandis que la différence de la dilatation thermique est importante entre le PZT et le substrat de Si (α_{PZT} est plus de 3 fois plus grand que α_{Si}) et ajoute une contrainte de traction dans le plan de $\tau = +0.5\%$. L'effet du désaccord de la dilatation thermique semble dominer pour la couche sur Si avec un rapport de relaxation R proche de 1 se manifestant par la domination des domaines orientés a . Ceci est cohérent avec le fait que la couche de PZT est d'épaisseur importante (500 nm) et est élaborée par sol gel ce qui nécessite de nombreux recuits de cristallisation qui accentuent cet effet d'expansion thermique.

3.5.3 Effet de l'épaisseur

Les propriétés des couches minces sont souvent très dépendantes et influencées par son épaisseur, notamment avec la relaxation progressive des contraintes structurales d'épitaxie et les contraintes thermiques qui peuvent augmenter avec la méthode sol-gel/spin-coating à cause des différents cycles thermiques de cristallisation. Les hétérostructures ont donc été étudiées en fonction de l'épaisseur de la couche de PZT sur les deux substrats (STO et Si). Différentes épaisseurs ont été déposées sur ~ 30 nm de SRO sur STO(001) et STO/Si(001) avec les conditions décrites précédemment. Les épaisseurs sont réalisées en faisant simplement varier le nombre de cycles du spin-coating. Quatre dépôts de 2, 4, 9 et 15 cycles ont été effectués pour avoir les épaisseurs de 66 nm, 133 nm, 300 nm et 500 nm sur chaque empilement. Les structures complètes ont été étudiées avec des cartographies de l'espace réciproque (RSM) autour du nœud (103) du PZT, SRO et STO permettant d'observer en détails la texture et d'extraire les paramètres de maille hors plan et dans le plan pour chaque couche des hétérostructures. La Figure 3.17 (a) montre les cartographies du nœud (103) pour l'hétérostructure PZT/SRO/STO(001) avec 133 nm, 300 nm et 500 nm de PZT ($e = 60$ nm n'a pas été fait pour ce système). On note au début que sur les trois cartes, la couche de 30 nm de SRO est complètement en compression sur le substrat STO ($a_{\text{SRO}} = a_{\text{STO}}$ et $c_{\text{SRO}} > c_{\text{SRO-bulk}}$) comme nous l'avons montrés précédemment dans (3.4). Pour le PZT, on peut remarquer que les trois couches sont principalement orientées c (le maximum de diffraction est proche des domaines c du PZT bulk(\blacklozenge)).

En augmentant l'épaisseur, une deuxième contribution moins importante apparaît qui correspond à la relaxation de la couche PZT et le début de formation des domaines a_1 et a_2 (■) (Figure 3.17 (a)). Ceci s'explique par la relaxation des contraintes épitaxiales de compression dans le plan avec l'épaisseur et l'augmentation des contraintes thermiques en tension dans le plan dû au nombre de cycles thermiques plus élevé pour des fortes épaisseurs. On observe également une réduction de la tétragonalité pour les domaines c (Figure 3.17 (b)).

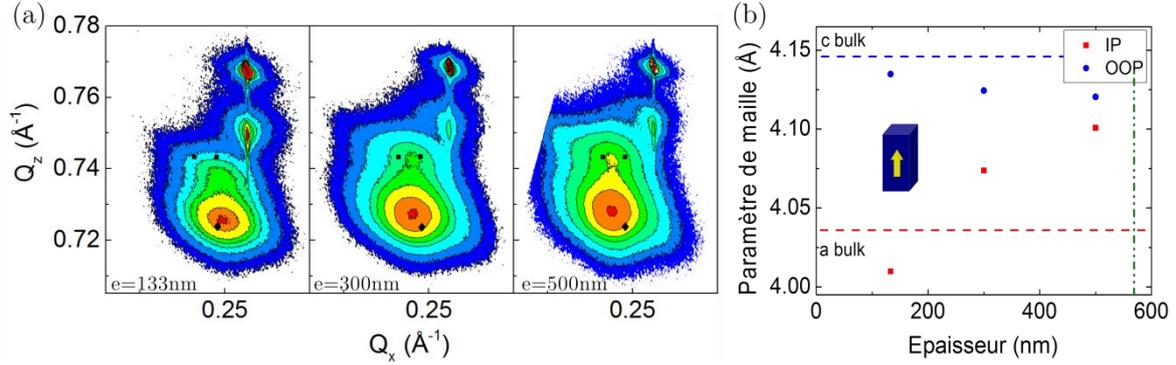


Figure 3.17 : (a) Cartographies de l'espace réciproque autour du nœud (103) du PZT, SRO et STO pour des couches de PZT de 133, 300 et 500 nm déposées sur SRO/STO, les symboles indiquent les positions des réflexions (103) du PZT bulk pour les domaines a_1 , a_2 (■) et c (◆) d'une structure quadratique. (b) Les paramètres de maille hors plan (OOP) et dans le plan (IP) des domaines c du PZT en fonction de son épaisseur extraits de ces cartographies.

Pour l'hétérostructure PZT/SRO/STO/Si(001), un mélange d'orientation des domaines de PZT est aussi obtenu avec une orientation dominante dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon pour toutes les épaisseurs sauf 66 nm pour lequel la couche n'est pas complètement en tension dans le plan ($c > a$) (voir RSMs Figure 3.18 (a)). Comme évoqué précédemment, le PZT est élaboré par sol-gel/spin-coating, donc 66, 133, 300 et 500 nm correspond respectivement à faire 1, 2, 3 et 5 recuits RTA. Chaque sous-couche de PZT subit les traitements thermiques ultérieurs pour les multicouches PZT, notamment en faisant 2, 3 et 5 cycles de recuit, ce qui conduit éventuellement à une séparation des paramètres de maille entre les couches ou la formation de la phase rhomboédrique dans l'échantillon. Sur substrat Si, les multi-recuits affectent encore plus la structure du PZT vu le large désaccord de la dilatation thermique entre les deux, comme discuté dans le paragraphe précédent. Ceci favorise donc la relaxation de la couche de PZT et la formation des domaines orientés a (Figure 3.18 (b)).

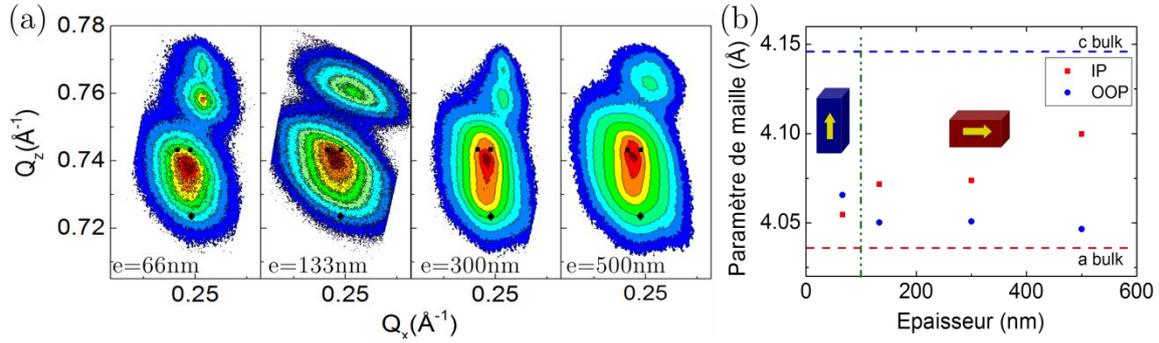


Figure 3.18 : (a) Cartographies de l'espace réciproque autour du nœud (103) du PZT, SRO et STO pour des couches de PZT de 66, 133, 300 et 500 nm déposées sur SRO/STO/Si, les symboles indiquent les positions des réflexions (103) du PZT bulk pour les domaines a_1 , a_2 (■) et c (◆) d'une structure quadratique. (b) Les paramètres de maille hors plan (OOP) et dans plan (IP) du PZT en fonction de son épaisseur extraits de ces cartographies

Dans les deux systèmes, le paramètre de maille hors plan c du PZT diminue et le paramètre de maille dans le plan a augmente en augmentant l'épaisseur (Figure 3.19 (a)). La tétragonalité (c/a) diminue avec l'épaisseur pour les deux hétérostructures (Figure 3.19 (b)), qui est expliqué par la relaxation progressive des contraintes épitaxiales [144], [145].

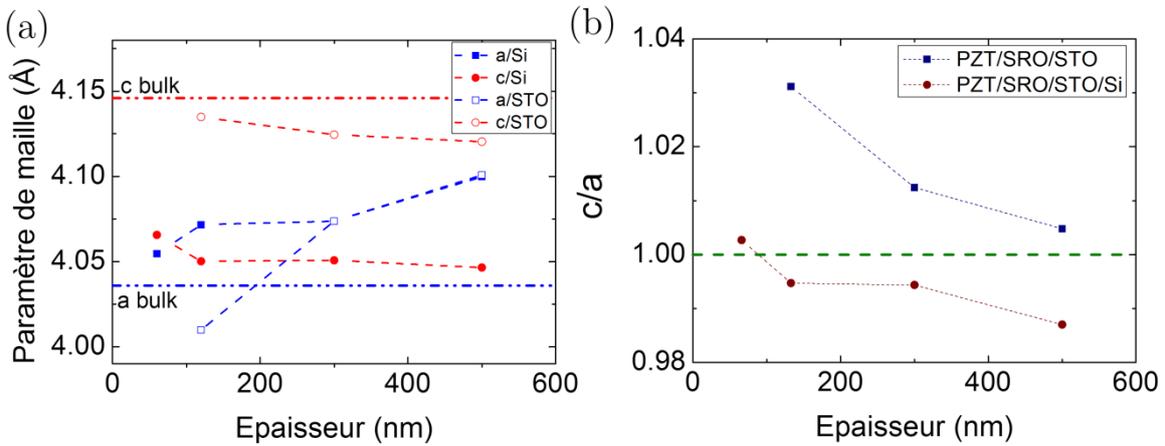


Figure 3.19 : (a) Les paramètres de maille hors plan et dans plan et (b) la tétragonalité c/a du PZT sur les deux hétérostructures SRO/STO et SRO/STO/Si en fonction de son épaisseur extraits de ces cartographies.

Cependant on remarque que sur STO, c/a reste supérieur à 1 jusqu'à 500 nm de PZT et sur Si, c/a est inférieur à 1 dès ~ 100 nm. Le travail de Kim [144] sur le PZT fait par pulvérisation cathodique hors-axe a montré aussi une baisse de la tétragonalité sur les deux substrats mais en conservant $c > a$. La différence avec nos résultats sur Si est vraisemblablement due à la différence des techniques d'élaboration, comme déjà discuté précédemment (par sol-gel, les multiples recuits favorisent la relaxation

du PZT sur Si à cause de leur grand désaccord de dilatation thermique, et en pulvérisation cathodique la couche de PZT croit à haute température puis sera refroidit en une seule fois). La raison exacte de la convergence des paramètres de maille a et c avec l'épaisseur sur STO n'est encore pas bien comprise. D'après Perstev *et al.* [79], la contrainte du substrat peut affecter la stabilité des phases et le potentiel thermodynamique peut changer avec l'épaisseur. En conséquence, il est possible qu'en augmentant l'épaisseur de PZT, la structure cristalline suive un comportement pseudo-rhomboédrique. D'un autre côté, les couches de PZT faites par la voie sol-gel présentent souvent un gradient de composition chimique, ce qui peut être une autre raison de l'apparition de différentes phases dans la couche [165], [167], [168]. En outre, la composition utilisée ici est de (52/48) ce qui correspond à la MPB (Figure 1.9), se situe entre la phase quadratique du côté riche Ti et la phase rhomboédrique du côté riche Zr. Donc pour les films possédant un gradient de composition chimique, il est vraisemblable que les deux phases coexistent dans la couche correspondant aux zones riche Ti et riche Zr. Bien qu'il soit faible, le désaccord d'expansion thermique est aussi présent entre la couche de PZT et le substrat de STO. Ce qui peut aider la relaxation avec l'augmentation de l'épaisseur en utilisant les multi-recuits de cristallisation. Un mélange d'orientation a et c est possible dans ce cas et un paramètre de maille moyen peut être observé.

3.5.4 Etude de la structure en température

Les mesures pyroélectriques consistent généralement à étudier les propriétés électriques de l'échantillon en fonction de la température, pour cela il est important d'analyser les éventuelles évolutions structurales en fonctions de la température afin de comprendre les changements possibles des propriétés électriques. Pour cela, l'hétérostructure PZT/SRO/STO/Si (l'épaisseur de la couche de PZT est de 500 nm) est étudiée en fonction de la température par XRD avec deux approches différentes. D'une part à travers des cartographies de l'espace réciproque autour du nœud (103) à différentes températures (Figure 3.20) permettant de voir l'évolution des paramètres de mailles hors plan et dans le plan en fonction de la température. D'autre part, à travers des diagrammes classiques hors plan $2\theta/\omega$ à différentes températures permettant de suivre l'évolution du paramètre de maille hors plan avec plus de précision. Pour réaliser une carte 2D de l'espace réciproque par XRD avec notre diffractomètre un temps relativement long (~ 20 h, à cause du détecteur ponctuel) est nécessaire pour une précision d'environ 0.025° par rapport à un diagramme hors plan

$2\theta/\omega$ ($\sim 15\text{min}$) pour une précision de 0.002° . Vu cette longue durée que peut prendre la réalisation d'une carte 2D de XRD, quatre températures bien réparties sont choisies pour cette approche : 30, 150, 300, 450 et 750 °C. La carte à 30 °C (Figure 3.20 (a)) renseigne sur l'état initial de la structure marqué par la coexistence des deux orientations dans la couche de PZT avec une majorité d'orientation selon l'axe a . L'intensité des domaines c diminue jusqu'à disparaître avec la température. Un suivi des paramètres de maille hors plan et dans le plan des domaines a (majoritaires dans la couche de PZT sur Si) est représenté dans la Figure 3.20 (b). En augmentant la température, le paramètre de maille hors plan du PZT augmente et celui dans le plan diminue au moins jusqu'à $\sim 450^\circ\text{C}$.

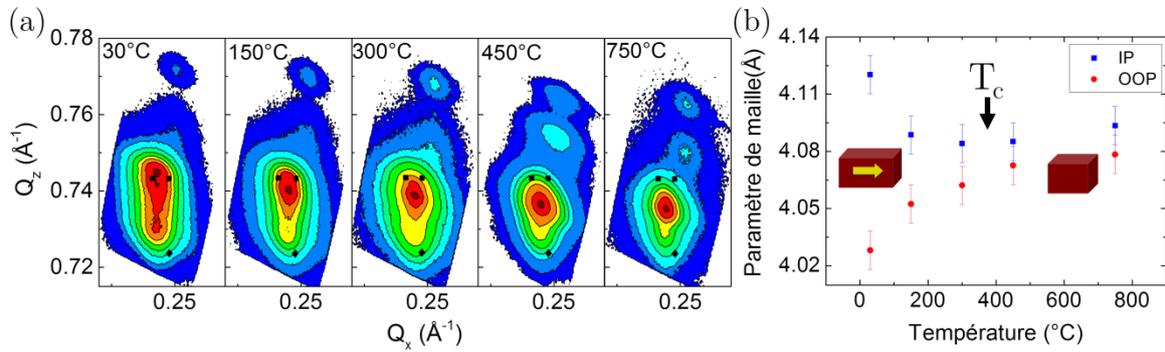


Figure 3.20 : (a) Cartographies de l'espace réciproque autour du nœud (103) du PZT, SRO et STO pour une couche de 500 nm de PZT sur SRO/STO/Si à 30, 150, 300, 450 et 750 °C, les symboles indiquent les positions des réflexions (103) du PZT bulk à la température ambiante pour les domaines a_1 , a_2 (■) et c (◆) d'une structure quadratique. (b) Les paramètres de maille hors plan (OOP) et dans plan (IP) du PZT en fonction de la température extraits de ces cartes de XRD.

Sambri *et al.* [78] montrent dans leurs travaux sur une couche de PZT (20:80) de 100 nm d'épaisseur, dans l'hétérostructure PZT (20/80)/STO/SRO/Si, que le paramètre de maille hors plan diminue et celui dans le plan augmente avec l'augmentation de la température ce qui peut paraître en contradiction avec nos résultats mais en comparant les structures initiales, cette divergence pourrait s'éclaircir. Cependant, en plus de la différence de composition, la couche de PZT utilisée dans le travail de Sambri *et al.* est élaborée par pulvérisation cathodique à 450 °C, les domaines ferroélectriques sont initialement complètement orientés c ($a = 3.965 \text{ \AA}$ et $c = 4.146 \text{ \AA}$) en comparaison avec notre couche de 500 nm de PZT (52:48) faite par sol-gel initialement dominée par des domaines ferroélectriques orientés a (l'effet de la technique de dépôt et de l'épaisseur de la couche est détaillé dans 3.5.3). Donc, malgré les différences, les deux résultats sont cohérents puisque l'évolution des domaines hors plan dans la couche de Sambri *et al.* est concordante avec celle des domaines

dans le plan dans notre couche. Il a été montré que dans les couches minces, en général, les températures des transitions de phases sont décalées (plutôt vers les hautes températures) par rapport à celle du bulk (390 °C pour PZT) à cause des contraintes d'épitaxie (compression ou tension) dans la couche [69], [78], [161], [169], [170]. Donc, cette transition devrait être comprise entre 300 et 450 °C bien que les paramètres de maille hors plan et dans le plan n'évoluent pas de la même façon jusqu'à 750 °C. Cet écart peut être juste dû à la limite de la résolution de mesure (chevauchement des barres d'erreurs), ou peut exister réellement, comme le montrent expérimentalement Sambri *et al.* [78] et Janolin *et al.* [171] et l'expliquent Perstev *et al.* théoriquement [79]. D'après Perstev *et al.*, la non-coïncidence des paramètres de maille hors plan et dans le plan après la température de transition de phase et le décalage de celle-ci sont expliqués par le clamping et les contraintes d'épitaxie qui restent toujours présentes entre la couche de PZT et les autres couches de l'empilement et entre le PZT et le substrat. Les résultats de cette approche permettent de suivre l'état global de la structure mais ne permettent pas de savoir exactement les températures des transitions de phase ferroélectrique - paraélectrique et de voir en détails les changements dans la structure à cause du grand écart entre les températures de mesure et la précision moyenne sur la mesure des paramètres de maille. Pour le deuxième mode de mesure, l'évolution du paramètre de maille hors plan est suivie à partir des diagrammes $2\theta/\omega$ sur les réflexions de Bragg {002} entre 30 et 510 °C avec un pas de 20 °C comme le montre la Figure 3.21 (a) sur laquelle tous les diagrammes sont présentés. Le diagramme XRD $2\theta/\omega$ à 30 °C (Figure 3.22 (a)) montre que deux composantes sont nécessaires pour bien ajuster le pic de Bragg {002} du PZT (épaulement à gauche), le grand pic correspond au petit paramètre de maille et le petit pic correspond à un paramètre de maille plus grand hors plan (la faible proportion des domaines *c* dans la couche). Le suivi du changement des paramètres de maille du PZT, extraits de ces deux pics, de la couche STO et du Si, en fonction de la température est présenté dans la Figure 3.22 (b). On voit que le paramètre de maille hors plan du PZT correspondant aux domaines orientés *a* (pic rouge) augmente en continu avec une pente constante et que le paramètre de maille hors plan correspondant aux domaines *c* (pic bleu) diminue avec la température jusqu'à ~300 °C puis reste quasiment constant (voir en légère augmentation) jusqu'à 510 °C.

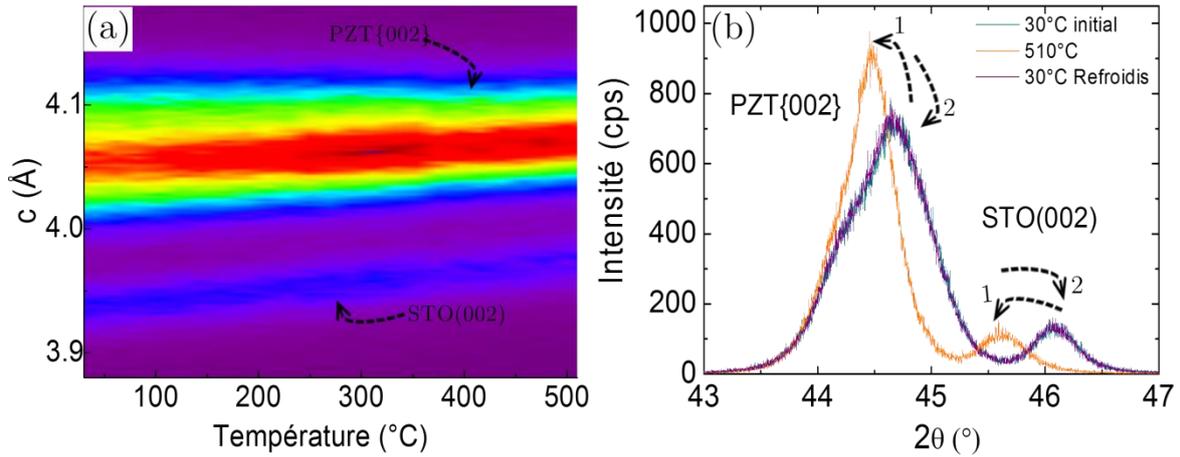


Figure 3.21 : (a) Cartographie de l'évolution des paramètres de maille hors plan du PZT et du STO tracé à partir des diagrammes $2\theta/\omega$ sur la réflexion de Bragg (002) en fonction de la température (b) diagrammes de XRD $2\theta/\omega$ des pics de Bragg {002} du STO et du PZT, à 30 °C avant le chauffage, à 510 °C et à 30 °C après le refroidissement.

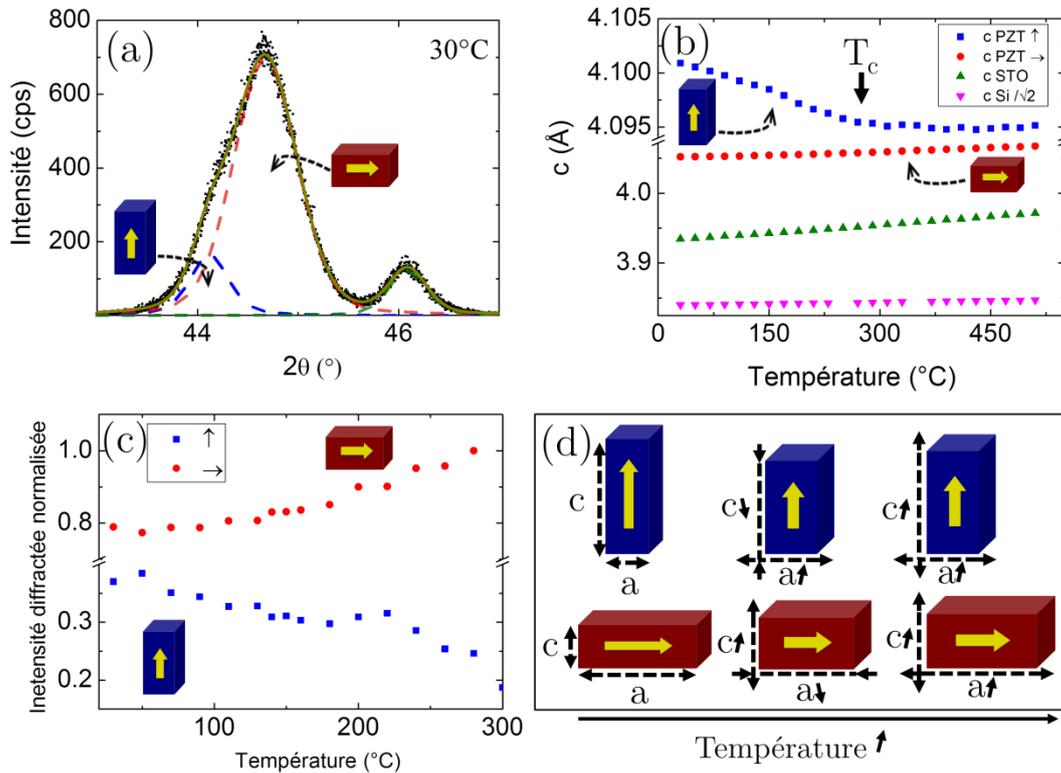


Figure 3.22 : (a) diagramme XRD $2\theta/\omega$ et fits correspondants des pics de Bragg {002} du STO et du PZT à 30 °C avant le chauffage. (b - d) Evolution en fonction de la température (b) des deux contributions du paramètre de maille hors plan du PZT extrait à partir des fits des diagrammes $2\theta/\omega$ de la réflexion de Bragg (002), (c) des intensités diffractées correspondantes.(d) Schéma descriptif des changements possibles de la maille avec la température.

Cette rupture de pente est attribuée au changement de phase quadratique-cubique (ferroélectrique-paraélectrique) des domaines orientés c [169]. A partir de ce change-

ment de phase, le paramètre de maille hors plan ne subit plus que l'effet de la dilatation thermique. Ces observations sont expliquées par le schéma de la Figure 3.22 (d). Pour les domaines orientés a , et par XRD hors plan, c'est l'axe perpendiculaire à celui de la polarisation rémanente qui est sondé, celui-ci subit uniquement la dilatation thermique en augmentant la température ce qui explique l'augmentation linéaire du paramètre de maille de ces domaines avec la température. Par ailleurs l'évolution des domaines c avec la température est plus compliquée puisqu'elle comporte l'effet de la dilatation thermique et celui du changement de la polarisation rémanente. La dilatation thermique se manifeste par une augmentation des dimensions de la maille dans toutes les directions y compris l'axe c qui est l'axe de la polarisation rémanente qui est connue pour diminuer avec l'augmentation de la température. Donc dans la direction de l'axe c les deux effets coexistent et s'opposent, mais en dessous de 200 °C, la dilatation thermique est négligeable par rapport à la baisse de la polarisation rémanente, au-delà de 200 °C les deux effets deviennent comparables et la variation du paramètre de maille devient négligeable. On observe aussi, en suivant les intensités diffractées des deux pics (Figure 3.22 (c)) en fonction de la température, que l'intensité des domaines a augmente et celle des domaines c décroît ce qui revient à la formation des domaines orientés a au détriment des domaines orientés c en augmentant la température. L'état de contrainte entre le substrat et la couche de PZT change avec la température puisque leurs dilatations thermiques sont différentes (Figure 3.22 (b)). Pertsev *et al.* [172] montrent les changements de phase possibles en fonction des contraintes et de la température pour différentes compositions du PZT. Pour la composition PZT (50/50) qui est assez proche de la nôtre (48/52), un passage de la phase rhomboédrique (r) à la phase aa en augmentant la température est possible avec un misfit entre 0 à 0.8% ou de la phase c à la phase r avec un misfit entre 0 à -0.8%. La réversibilité de la structure avec la température a été vérifiée en l'analysant après le refroidissement à la température ambiante, la structure retrouve son état initial (figure 3.21 (b)). Cependant après la réalisation de la carte 2D en XRD (Figure 3.20 (a)) ~20 h à 750 °C, l'hétérostructure n'est pas revenue à son état initial. Comme on l'a déjà vu, c'est une température assez haute à laquelle le template STO/Si [173] et la couche de PZT elle-même [174] deviennent instables. On note aussi l'apparition d'une tache de diffraction sur la carte RSM à 450 °C qui a été réalisée après celle à 750 °C.

3.5.5 Effet de la qualité cristalline

Sebald *et al.* ont montré que les propriétés pyroélectriques sont meilleures dans les monocristaux que dans les céramiques polycristallines (pour la PMN-PT bulk par exemple) [30], pour cela on se propose ici de comparer deux hétérostructures de qualités cristallines différentes à base de PZT de même épaisseur (500 nm). La première est l'hétérostructure épitaxiée de PZT/SRO/STO/Si (001) présentée précédemment dans 3.5.2. La couche de PZT dans ce cas est épitaxiée sur Si via la couche tampon de STO et par l'intermédiaire de l'électrode d'oxyde de SRO. La deuxième est une hétérostructure polycristalline de PZT/Pt/Ti/Si(001) faite en collaboration avec CEA Leti (E. Defaÿ). La couche de PZT dans ce cas n'est pas épitaxiée sur Si, différentes orientations cristallines autres que les {001} sont observées en XRD (Figure 3.23 (c)). Toutefois une orientation préférentielle (h00) comparable à celle de la couche épitaxiée est remarquée.

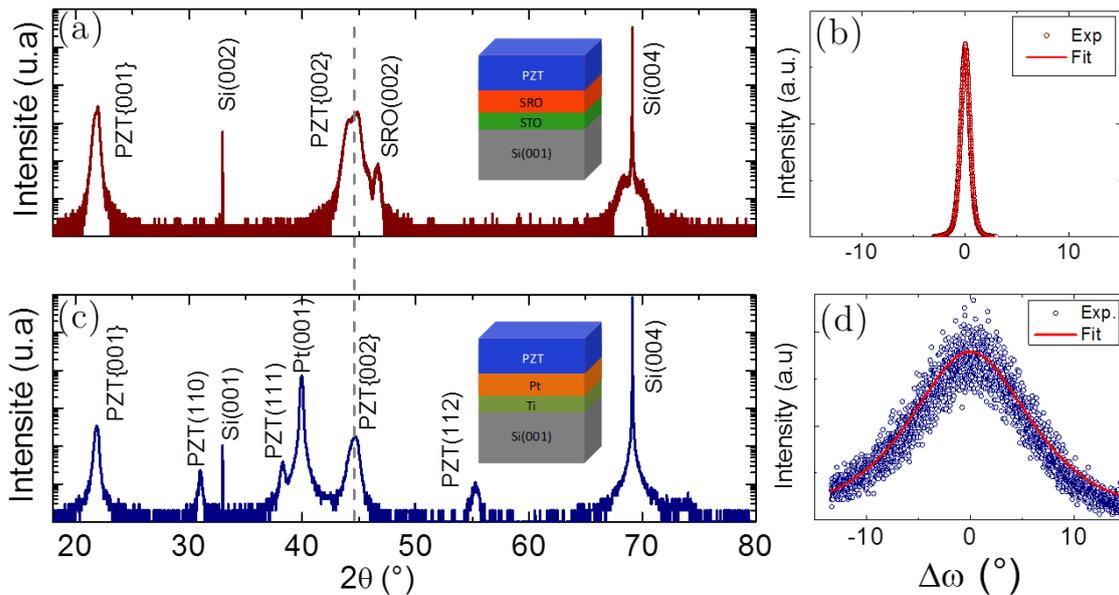


Figure 3.23 : Diagrammes XRD hors plan $2\theta/\omega$ et ω scan de la raie de Bragg (002) de l'hétérostructure (a-b) PZT/SRO/STO/Si (001) et (c-d) PZT/Pt/Ti/Si(001).

Cependant la mosaïcité est beaucoup plus large pour la structure polycristalline de 14° par rapport à une mosaïcité inférieure à 1° pour la couche épitaxiée. De plus la couche polycristalline n'est pas orientée dans le plan contrairement à la couche épitaxiée (voir ci-après).

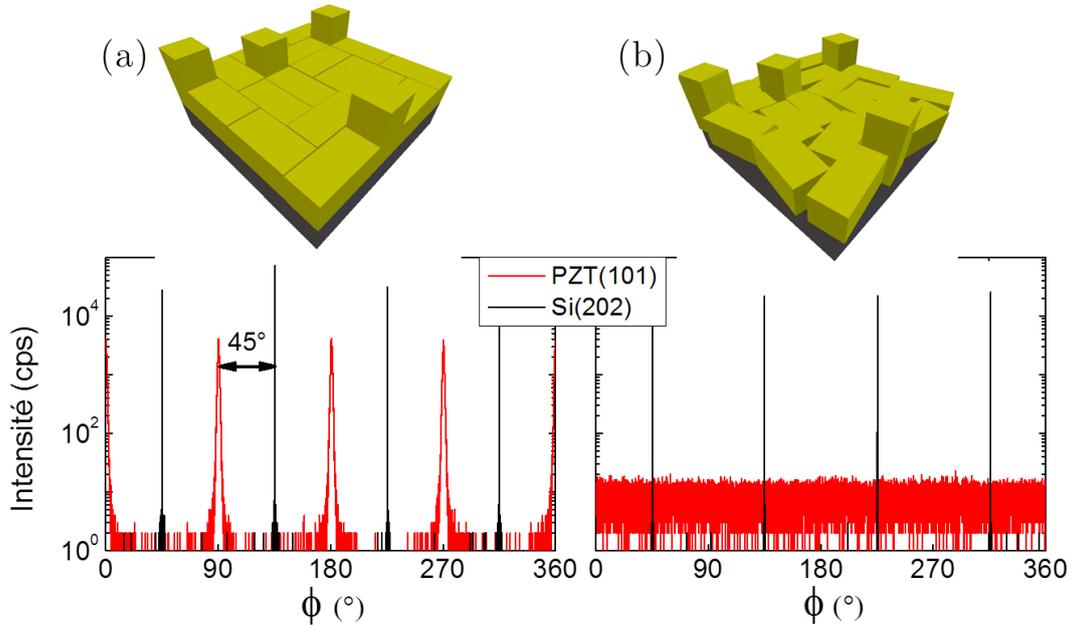


Figure 3.24 : Illustration de l'orientation des hétérostructures et ϕ -scans sur les pics de Bragg à la position asymétrique (h0h) de la couche de PZT sur (a) SRO/STO/Si(001) et (b) Pt/Ti/Si(001).

Comparé à la périodicité de 90° et l'écart angulaire de 45° observés sur les ϕ -scans autour des réflexions de Bragg $\{h0h\}$ de l'hétérostructure de PZT/SRO/STO/Si(001) (Figure 3.24 (a)) et confirmant la relation d'épitaxie à 45° dans le plan de la maille du PZT autour de l'axe $[001]$ du Si, aucune orientation préférentielle n'est observée sur l'empilement PZT/Pt/Ti/Si(001) comme le montre le fond continu sur la Figure 3.24(b).

La couche de PZT sur Pt/Ti/Si est texturée (préférentiellement orienté h00) avec une large mosaïcité et est complètement désorientée dans le plan sans lien d'épitaxie avec le Si(001). Un certain ordre cristallin dans l'axe hors plan est établi malgré la plus grande mosaïcité. Cet ordre peut être néanmoins comparable à celui de la couche épitaxiée sur silicium qui est aussi majoritairement orientée a . L'impact de cette différence de structure cristalline sur les différentes propriétés ferroélectriques et pyroélectriques est étudié dans 4.3.

3.6 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ réalisé par épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Le titanate de barium ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $x = 0$) est un oxyde ferroélectrique bien connu pour ses propriétés diélectriques et ferroélectriques en étant en plus un matériau sans plomb. Pour ses propriétés remarquables, la croissance du BTO en couche mince a été développée par de nombreuses techniques telles que la PLD [175], la MOCVD

[176], la pulvérisation cathodique [177], la MBE [81], [177]–[180]. La croissance par MBE et la caractérisation structurale des couches minces de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $x = 0$ et $x = 0.3$ et de super-réseaux BTO/STO sont présentées dans cette section.

3.6.1 $\text{BaTiO}_3/\text{STO-Nb}$

Le substrat STO dopé Nb a une structure similaire à celle du STO pur, il est utilisé ici parce qu'il peut servir d'électrode inférieure vu son caractère électriquement conducteur (Voir 2.4.1). La réalisation d'une hétérostructure MIM est possible avec la croissance directe du BTO sur STO-Nb sans utilisation d'une couche conductrice intermédiaire. L'hétéroépitaxie de BTO/STO-Nb est étudiée dans cette partie.

3.6.1.1 Effet de l'épaisseur sur la structure

Les propriétés structurales et électriques dans les couches minces épitaxiées sont généralement fortement dépendantes de leur épaisseur, comme déjà vu précédemment. Les changements de la structure en fonction de l'épaisseur de la couche de BTO déposée sur STO-Nb sont étudiés ici. Avant la croissance du BTO, les substrats STO-Nb sont préparés par méthode décrite au 3.1 en remplaçant le recuit à l'air par un recuit in-situ dans le réacteur de MBE à $650\text{ }^\circ\text{C}$ et 1.10^{-6} Torr d' O_2 , le RHEED du substrat après le recuit in-situ est représenté dans la Figure 3.1 (c). Une série de 30, 60, 120 et 200 nm est réalisée en MBE dans les mêmes conditions d'épitaxie ($T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 1.10^{-7}\text{ Torr}$). Les images RHEED correspondant de cette série sont dans le Tableau 3.4.

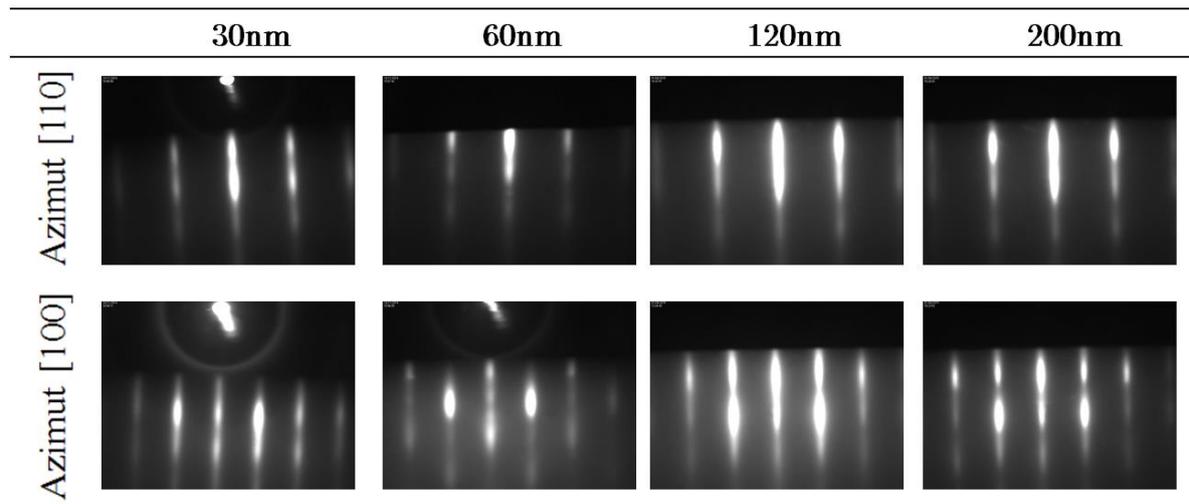


Tableau 3.4: Motif RHEED final des couches de BTO de 30, 60, 120 et 200 nm d'épaisseur suivant les azimuts [110] et [100]

Sur les deux azimuts $[110]$ et $[100]$, le motif RHEED montre des lignes bien contrastées et intenses indiquant le caractère monocristallin de toutes les couches et leurs bonne qualité cristalline et surfacique atomiquement plane. Il est important de noter que la vitesse de croissance en MBE est limitée (de 1 à 3 MC par minute), donc l'épitaxie est plus compliquée pour les fortes épaisseurs puisque l'échantillon reste plus longtemps à la température de croissance ce qui favorise la ségrégation de Ba en surface et donc la formation de îlots 3D. Et pour cela, une température relativement basse pour la croissance des oxydes a été choisie ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$). Par exemple, la réalisation de la couche de 200 nm a pris 7h15min de croissance continue. La tenue de la bonne qualité du RHEED jusqu'à 200 nm prouve la stabilité de l'hétérostructure BTO/STO-Nb dans ces conditions. Pendant la croissance de la couche de 60 nm de BTO, de multiples images RHEED, assez rapprochées dans le temps, surtout au début de la croissance (toutes les 30 secondes), ont été prises afin de suivre in-situ l'évolution du paramètre de maille dans le plan de la surface de la couche en train de croître. Ce paramètre de maille dans le plan est extrait à partir de l'écart entre les lignes du RHEED, la relation entre les deux est représentée sur le profil de l'intensité diffractée dans la Figure 3.25 (a). Sur l'azimut $[110]$, deux raies successives sont séparées par $1/a\sqrt{2}$.

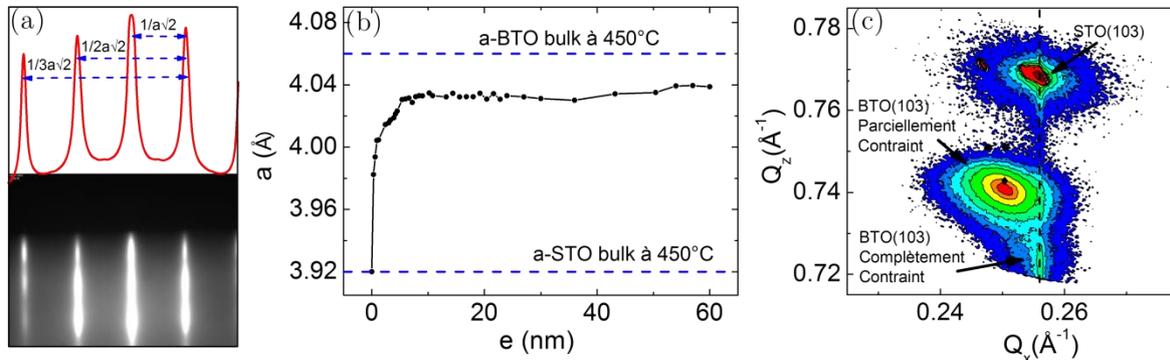


Figure 3.25 : (a) Image RHEED suivant l'azimut $[110]$ du BTO avec un tracé de l'intensité diffractée tel que l'espacement entre les lignes est fonction de paramètre de maille dans le plan, (b) suivi du paramètre de maille dans le plan de la couche de BTO en fonction de son épaisseur, à partir des images RHEED prises pendant la croissance. (c) Cartographie de l'espace réciproque de la couche de 60 nm de BTO autour du nœud(103) du BTO et STO, les symboles indiquent les positions des réflexions(103) du BTO bulk à la température ambiante pour les domaines a_1 , a_2 (•) et c (♦) de la structure quadratique.

Pour une meilleure précision, le paramètre de maille est calculé à partir des raies les plus éloignées (ordres supérieurs de réflexion). Son évolution à partir de ces données est donc présentée dans la Figure 3.25 (b). Le désaccord structural entre STO et

BTO est de -2.2%, ce qui explique la forte contrainte de compression appliquée par le substrat sur le film surtout sur les premiers 7 nm, au-delà de cette épaisseur le paramètre de maille a a augmenté légèrement avec l'épaisseur et reste inférieur au paramètre a du BTO bulk quadratique jusqu'à 60 nm, ce qui signifie que la structure garde son axe c perpendiculaire à la surface et que le paramètre de maille c doit être supérieur à celui du BTO bulk puisque $a < a_{\text{Bulk}}$ ($e < 7$ nm, BTO complètement contraint orienté c , et $e > 7$ nm, BTO relaxé mais qui reste orienté c). La structure est confirmée après la croissance par des cartographies de l'espace réciproque autour du nœud BTO (103), présentée sur la Figure 3.25 (c). Une contribution faiblement intense correspond au début de la croissance (les ~ 7 premiers nm), où la couche est complètement en contrainte de compression sur le substrat. Le maximum d'intensité correspond au BTO relaxé puisqu'il a un paramètre de maille proche de celui du bulk (d'orientation c). La maille est donc un peu plus allongée suivant l'axe c en comparaison avec le bulk. Afin d'évaluer la tétragonalité dans la partie en compression entière dans une couche de BTO/STO-Nb, un profil selon Q_z au niveau du substrat (Figure 3.26 (a)) est analysé pour la couche de 30 nm. Deux pics sont nettement observés correspondant à $c = 4.17 \text{ \AA}$ pour le BTO complètement contraint sur STO et $c = 4.08 \text{ \AA}$ pour la majorité relaxée. La tétragonalité c/a correspondante est de 1.068 et 1.021 respectivement. En calculant les proportions des deux domaines, il s'avère que 13 % (4 nm) de la couche est complètement en compression sur STO par rapport à 87 % plutôt relaxée. L'évolution des paramètres de maille dans les quatre échantillons de la série en épaisseur est présentée dans la Figure 3.26. A partir des diagrammes $2\theta/\omega$, le paramètre de maille hors plan c du BTO diminue en augmentant l'épaisseur à cause de la réduction de l'effet de compression du substrat (relaxation des contraintes structurales d'épitaxie progressives avec l'épaisseur comme déjà montré pour le PZT). Cependant, l'axe c de la structure reste perpendiculaire à la surface jusqu'à 200 nm. Sur la Figure 3.26 (c), on note que le paramètre de maille hors plan reste supérieur à celui du bulk avec une légère diminution en augmentant l'épaisseur et celui dans le plan est quasi-constant et est toujours inférieur à celui du bulk. En comparaison, pour le BTO élaboré par Niu *et al.* [179] également par MBE, la couche est quasiment relaxée après 60 nm de croissance. Dans le travail de G.Niu *et al.*, la couche est réalisée à plus haute température (650 °C), ce qui peut favoriser la relaxation de la couche en refroidissant l'échantillon.

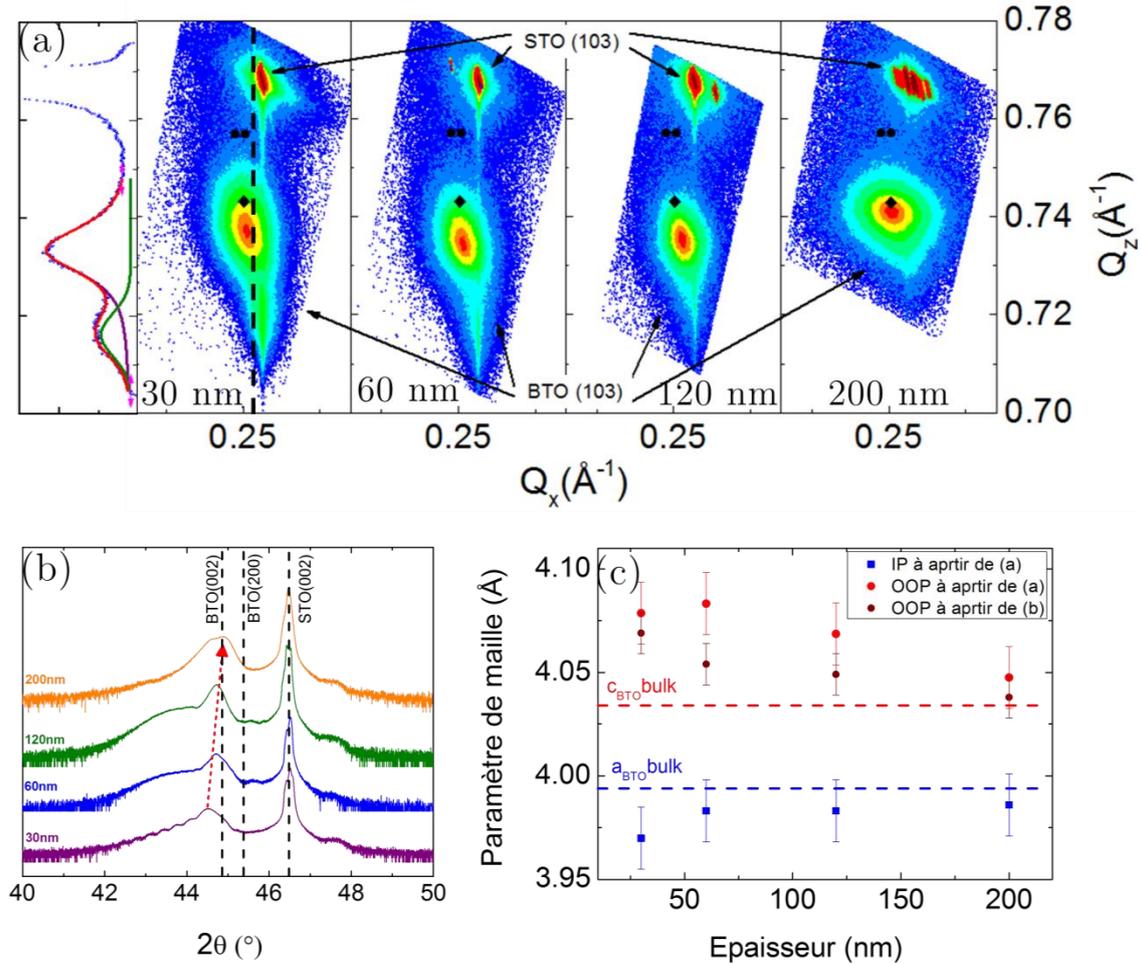


Figure 3.26 : (a) Cartographies de l'espace réciproque autour du nœud(103) du BTO et STO pour des couches de BTO (de droite à gauche) de 200, 120, 60 et 30 nm déposées sur STO-Nb après un recuit à 650 °C, la courbe à gauche est le profil de la ligne dans la carte à côté. Les symboles indiquent les positions des réflexions (103) du BTO bulk pour les domaines a_1 , a_2 (\bullet) et c (\blacklozenge) d'une structure quadratique. (b) Diagrammes XRD hors plan $2\theta/\omega$ de BTO/STO-Nb pour 30, 60, 120 et 200 nm de BTO. Les lignes pointillées indiquent les positions des pics de Bragg (002) et (200) du BTO et du STO bulk. (c) Les paramètres de maille hors plan et dans plan du BTO en fonction de son épaisseur extraits de ces cartographies

On note sur les cartes de XRD une diminution de l'intensité du pic correspondant au BTO complètement contraint en augmentant l'épaisseur puisque cette contribution devient négligeable aux grandes épaisseurs. La tétragonalité c/a des trois premières couches est quasiment la même de (1.02) et est inférieure pour 200 nm de (1.015) mais reste supérieure à celle du BTO bulk de (1.01). L'effet de contrainte structurale d'épitaxie est donc bien présente dans les couches de BTO/STO:Nb même jusqu'à 200 nm d'épaisseur et permet d'obtenir des couches de BTO complètement orientées c en structure MIM.

3.6.1.2 Effet du recuit sur la structure

Les couches d'oxydes faites par MBE souffrent de façon générale d'un manque d'oxygène, vu les très basses pressions partielles d'oxygène utilisées pour cette technique (1.10^{-5} Torr d'oxygène est la pression maximale tolérée dans le réacteur MBE). Le post-recuit est donc proposé comme solution pour combler les lacunes d'oxygène et ré-oxyder les couches après sortie de la MBE. Une étude en fonction des températures de recuit est réalisée sur une couche de 60 nm de BSTO. 1h de recuit a été effectuée sur 3 morceaux d'un même échantillon à 450, 650 et 850 °C dans un four tubulaire à l'air.

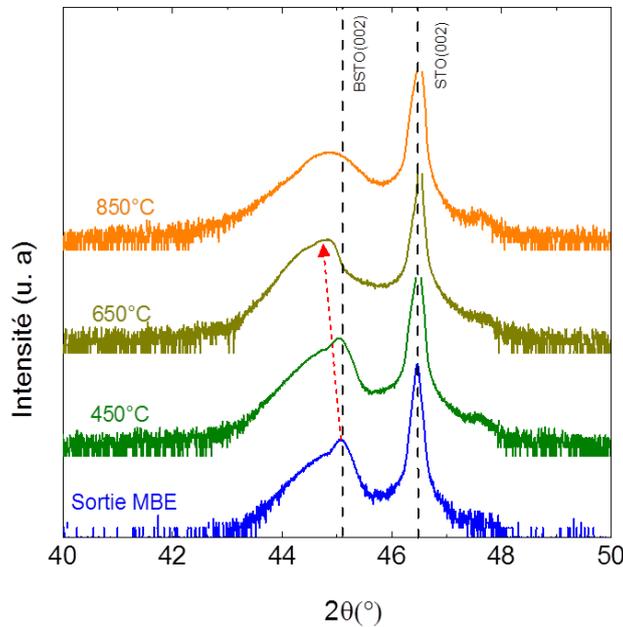


Figure 3.27 : Diagrammes XRD hors plan $2\theta/\omega$ d'une couche de 60 nm BSTO/STO-Nb faite par MBE et recuite à 450, 650 et 850 °C. La ligne pointillée indique la position initiale du BSTO(002)

Les diagrammes XRD $2\theta/\omega$ correspondants sont comparés dans la Figure 3.27, en prenant l'échantillon sorti de la MBE comme référence. Entre le diagramme de l'échantillon sorti de la MBE et celui recuit à 450 °C il n'y a pas une grande différence. Un décalage vers les faibles angles est constaté à partir de 650 °C, indiquant l'augmentation du paramètre de maille hors plan. Ce décalage peut être dû au faible désaccord de la dilatation thermique entre le BSTO et le STO ($TEC_{BTO} \sim 10.10^{-6}$ [181]), puisqu'on chauffe à plus haute température, pendant le refroidissement le substrat applique une contrainte de compression dans le plan sur la couche de BSTO. A 850 °C, le pic de Bragg devient plus large et moins intense, signe d'une éventuelle

dégradation de la couche, qui peut être due à la ségrégation des différents éléments, et notamment le Ba.

Une comparaison plus détaillée est effectuée à travers une carte de XRD 2D (Figure 3.28) avant et après le recuit à 650 °C d'une couche de 60 nm de BTO. Une confirmation de l'augmentation du paramètre de maille hors plan est constatée en passant de 4.05 Å avant le recuit à 4.08 Å après le recuit à 650 °C. Le paramètre de maille dans le plan varie moins en passant de 3.99 Å à 3.98 Å. On en déduit une augmentation de la tétragonalité après le recuit qui passe de 1.014 à 1.025. De même on note que le BTO en compression persiste après le recuit en étant encore plus allongé hors plan puisqu'il garde le même paramètre de maille a et tandis que le paramètre c augmente encore plus en passant à 4.19 Å. Sa tétragonalité augmente donc de 1.063 à 1.0729.

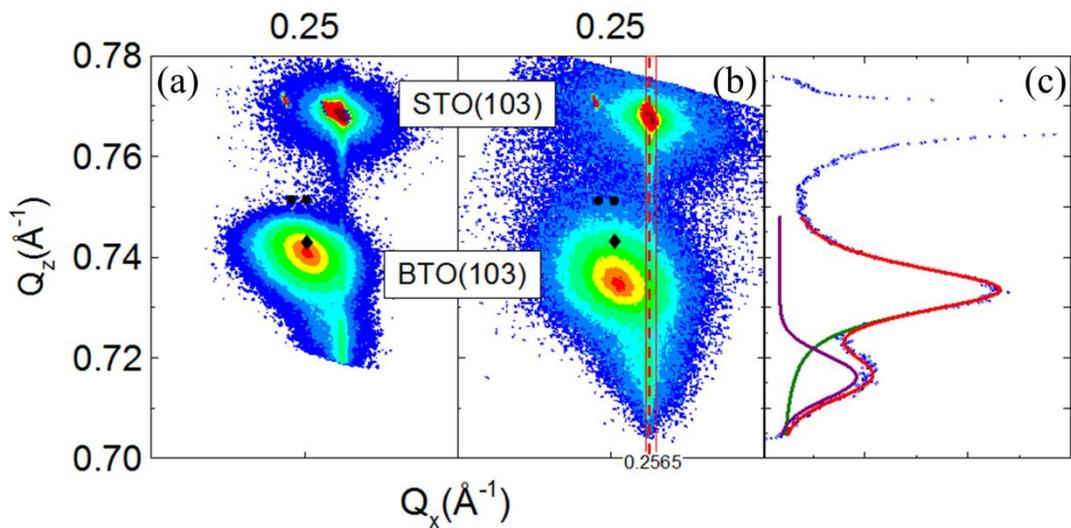


Figure 3.28 : (a-b) Cartographies de l'espace réciproque autour du nœud(103) du BTO et STO pour la couche de 60 nm de BTO (a)avant et (b) après le recuit à 650 °C. (c) Profil correspondant à la ligne rouge dans (b). Les symboles indiquent les positions des réflexions (103) du BTO bulk pour les domaines a_1 , a_2 (•) et c (♦) d'une structure quadratique

Nous avons présenté dans cette section les différences structurales qui peuvent apparaître suite à un recuit après l'épitaxie d'une couche de BTO en MBE et qui pourraient changer ses propriétés électriques.

3.6.2 Instabilités de BaTiO₃ sur SrRuO₃/SrTiO₃ (/Si)

Pour l'intégration des oxydes sur Si en structure MIM, une couche conductrice est nécessaire. Un substrat conducteur dans ce cas n'est pas suffisant à cause des couches

intermédiaires de STO et SiO₂ isolantes se formant à l'interface STO/Si. Cependant cette couche peut affecter considérablement la structure cristalline de l'hétérostructure à cause d'un éventuel désaccord structural, thermique ou chimique avec une ou plusieurs couches de l'empilement ou avec le substrat. Le SRO, l'électrode inférieure qui a été utilisée pour toutes les hétérostructures de PZT est choisie aussi au départ pour l'hétérostructure à base de BTO intégrée sur Si. Nous remarquons, après le dépôt d'une couche de BTO par MBE sur SRO/STO/Si à 450 °C et à 1 10⁻⁷ Torr d'oxygène, l'apparition d'autres phases qui ne correspondent à priori pas au BTO et se manifestent dans le diagramme XRD 2θ/ω par l'apparition d'un pic à 35° et d'un deuxième moins intense à 50° (Figure 3.29 (a) bleu).

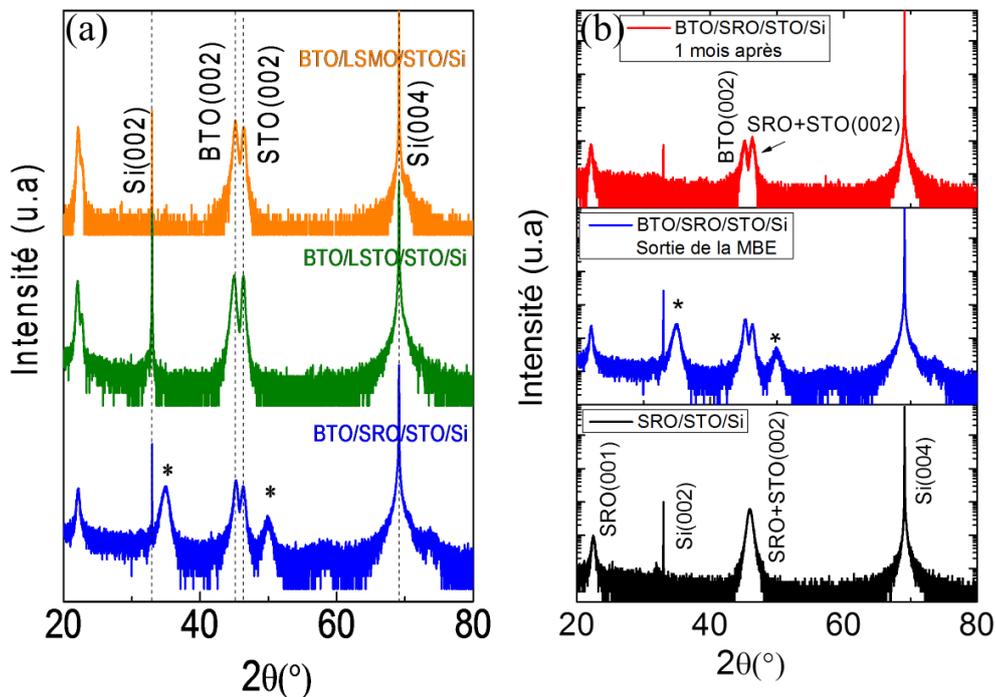


Figure 3.29 : Diagrammes XRD hors plan 2θ/ω (a) des hétérostructures de ~40 nm de BTO sur (du bas au haut) SRO, LSTO, LSMO sur STO/Si. (b) de l'empilement SRO/STO/Si (noir), BTO/SRO/STO/Si juste sorti de la MBE (bleu) et BTO/SRO/STO/Si après avoir passé un mois à l'air (rouge). Les étoiles désignent les deux pics qui apparaissent après le dépôt de BTO.

Deux autres couches de BTO équivalentes d'environ 40 nm d'épaisseurs sont réalisées sur deux autres électrodes différentes (LSMO par CSD et LSTO par MBE) pour vérifier si cette anomalie est liée à la couche de SRO. Les diagrammes DRX hors plan correspondants montrent, dans la Figure 3.29 (a), que les pics de diffraction inhabituels (*) apparaissent après le dépôt BTO uniquement quand l'électrode utilisée est en SRO. Avec LSMO et LSTO, la couche de BTO est bien épitaxiée avec des contraintes différentes liées à la différence des mailles. Afin de sonder la source de la

formation de cette phase/orientation cristalline non souhaitée, le même dépôt est fait sur SRO/STO(001), pour éliminer les effets secondaires pouvant provenir de la couche tampon de STO ou une possibilité d'interdiffusion entre la couche de SRO et la couche STO, mais le résultat est le même, les deux pics sont aussi présents. Ceci laisse penser que cette anomalie provient de la couche de SRO elle-même, qui est connue pour son instabilité thermique dans certaines conditions (notamment sous vide ou faibles $P(O_2)$) [182]–[184]. Pour vérifier la stabilité thermique de la couche de SRO pendant le dépôt du BTO, un recuit in-situ a été fait dans le réacteur MBE sur SRO/STO/Si dans les mêmes conditions de croissance du BTO mais sans effectuer le dépôt. Il est confirmé que la structure reste inchangée par XRD. D'un autre côté, il est constaté qu'en refaisant un diagramme $2\theta/\omega$ quelques temps après le dépôt de BTO (plusieurs semaines après avoir laissé l'échantillon à l'atmosphère ambiante), les pics de cette phase anormale disparaissent (Figure 3.29 (b) diagramme rouge). Donc l'hypothèse serait une inter-diffusion entre les couches de BTO et de SRO, provoquant la formation d'un autre composé volatil ou soluble dans l'eau de l'atmosphère ambiante. En effet, il a été vérifié aussi qu'en trempant dans l'eau l'échantillon juste après le dépôt de BTO, les pics à 35 et 50 ° disparaissent. Une étude systématique couplant les étapes de MBE avec spectroscopie de photoémission (XPS) a été effectuée pour mieux comprendre cette formation et cette disparition à l'air. Afin de pouvoir sonder l'interface entre SRO et le BTO, 3 nm de BTO uniquement sont déposés sur SRO/STO/Si. L'évolution des niveaux de cœur Sr 3d, Ru3d, C1s, Sr3p et O1s est présentée dans la Figure 3.30 après chaque étape de l'élaboration où l'alignement a été fait sur le pic Sr3p_{3/2} et la normalisation sur le maximum de chaque zone. Avant le dépôt des 3 nm de BTO, les niveaux de cœur de l'état initial du SRO sont semblables à ceux d'un SRO de bonne qualité [185]. Après le recuit sous vide, comme déjà constaté en XRD, il n'y a pas un grand changement sauf pour le spectre O1s, qui perd une partie de sa composante coté grandes énergies de liaison. Cette perte est normale pour un échantillon passé à l'air et recuit sous vide dans le réacteur de MBE à $1 \cdot 10^{-7}$ Torr d' O_2 car elle est due à de l'eau et à des composés carbonés CO, COOH, etc) qui désorbent sous vide. Après le dépôt des 3 nm de BTO, des changements sont observés *i)* dans la région du Sr3d : élargissement des composantes du multiplet, effet normal pour un élément enterré, mais aussi déplacement chimique vers les hautes énergies de liaison signe d'une interaction entre les deux pérovskites ; *ii)* dans la région Ru3d, C1s, Sr3p, le multiplet Sr3p est décalé et élargi en accord avec ce qui est observé pour Sr3d.

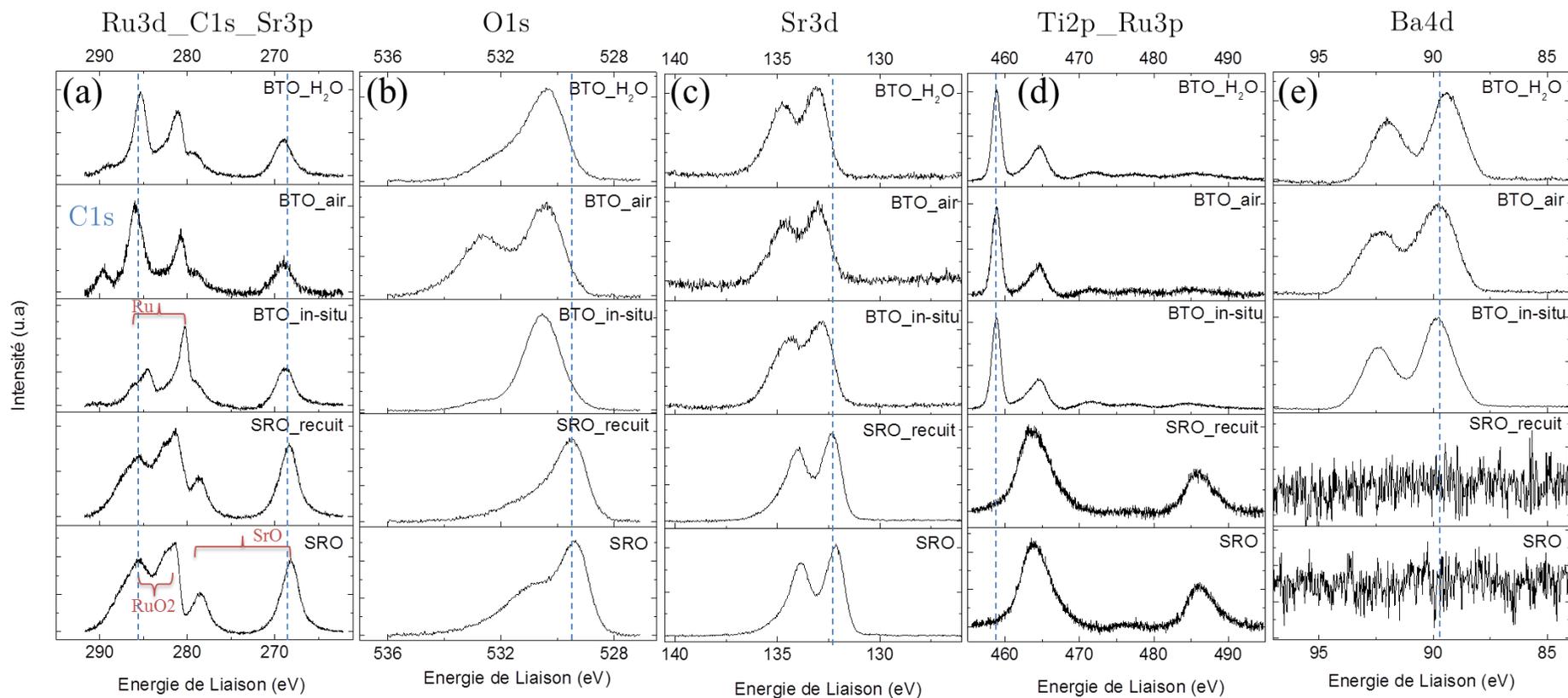


Figure 3.30 : Spectres XPS des niveaux de cœur (a) Ru3d_C1s_Sr3p, (b) O1s, (c) Sr3d, (d) TiO₂_Ru3p, (e) Ba4d après le dépôt de SRO, le recuit de SRO, le dépôt de BTO in-situ, une sortie à l'air quelques jours et une immersion dans l'eau.

Le pic Ru3d se décale vers le niveau de Fermi et prend une forme typique d'un élément métallique. Un scénario plausible est donc que le dépôt du BTO a favorisé à l'interface la réduction du Ru et l'oxydation du Sr (compatible avec un déplacement vers les plus hautes énergies de liaison). Ceci peut être conforté par une étude des électronégativités des cations (Ba 0.89, Sr 0.95, Ti 1.54, Ru 2.2); *iii*) dans la région O1s, le déplacement du pic O1s est essentiellement dû à un changement de matériau de surface. Toutefois, même si le pic O1s a une belle forme gaussienne comme un BTO massif, il présente une traîne (coté hautes énergies de liaison) liée à l'interface. Un recuit sous air permet de ré-oxyder partiellement le Ru mais sans parvenir à restaurer l'état initial, le Sr restant dans un état proche de SrO. L'analyse de la région Ru3d, C1s, Sr3p est rendue difficile par le pic C1s très important en raison de la présence de composés carbonés dans l'air. Ces composés carbonés sont aussi très visibles dans la région O1s (composante coté aux hautes énergies de liaison). Cette re-oxydation du Ru est plus efficace dans l'eau que dans l'air. Le SRO est connu pour son instabilité à haute température et sous vide mais l'apparition de cette phase inconnue en contact avec les titanates n'a pas été observée avant, à notre connaissance. Des études supplémentaires sont envisageables pour mieux comprendre cette interaction.

3.6.3 Effet de super-réseaux: $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ vs super réseau [7BaTiO₃/3SrTiO₃]

La composition chimique joue un rôle important sur les propriétés structurales du $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, et sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques puisque ces propriétés sont directement liées à la structure. Par exemple, sa T_c en bulk change de -100 °C ($x = 0.7$) à 120 °C ($x = 0$) [186]. $x = 0.3$ a été choisi pour ce travail puisque à cette composition, la T_c est très proche de la température ambiante, ce qui est intéressant pour l'application pyroélectrique [30]. D'un autre côté, ces propriétés sont influencées par les contraintes d'épitaxies pour les couches minces épitaxiées [56], [187], et la T_c peut être décalée vers les hautes températures à cause des contraintes et de l'effet de clamping. Une autre alternative basée sur la réalisation de super-réseau (SL) de $[\text{BTO}_n/\text{STO}_m]_p$ par PLD a été proposée en 1994 par Tabata [188] pour contrôler la structure du $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, qui a été développé par la suite par le groupe de Schlom [86], [189], [190] en profitant de la finesse de la croissance en MBE (précision de l'ordre de la MC) pour faire des films de haute qualité et de courtes périodes. De tels super-réseaux devraient augmenter la tétragonalité c/a grâce aux

contraintes épitaxiales induites de manière itérative (toutes les 7 MC) dans la couche et donc augmenter la polarisation électrique verticalement et les propriétés ferroélectriques et pyroélectriques associées. Ici, d'une part, nous comparons la structure de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ à celle d'un SL de composition chimique équivalente. Pour $x = 0.3$, le SL équivalent serait $[BTO_7/STO_3]_p$, et d'autre part nous étudions la possibilité de l'intégrer sur Si qui n'a pas encore été démontrée. Dans la suite, on désigne $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ par BSTO.

Comme pour le BTO, de multiples images RHEED ont été prises pendant la croissance de la couche de BSTO et du SL jusqu'à 40 nm de manière à suivre in-situ les paramètres de maille dans le plan extraits à partir des profils de l'intensité RHEED, comme le montre la Figure 3.25 (a).

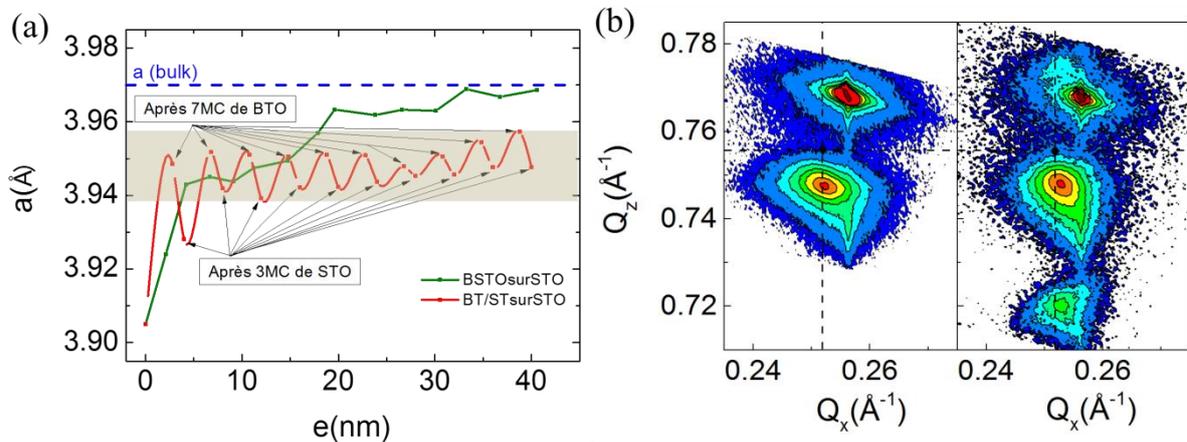


Figure 3.31 : (a) Suivi du paramètre de maille dans le plan de la couche de BSTO et du super réseau $[BTO_7/STO_3]_p$ en fonction de leur épaisseur, à partir des multiples images RHEED prises pendant la croissance jusqu'à 40 nm. (b) Cartographie de l'espace réciproque autour du nœud (103) du BSTO et STO, correspondant à la couche (à gauche) de 60 nm de BSTO et (à droite) de 120 nm de $[BTO_7/STO_3]_p$. Le symbole indique la position de la réflexion (103) du BSTO bulk à la température ambiante pour le domaine a(♦).

Leurs évolutions sont donc représentées dans la Figure 3.31 (a). Le comportement du paramètre de maille a de la couche de BSTO est semblable à celui du BTO, c.-à-d. une augmentation continue plus importante au début qu'à la fin à cause de la compression du substrat qui est plus importante sur les premiers nm en restant inférieur au paramètre a du BSTO bulk jusqu'à 40 nm. La couche n'est pas encore complètement relaxée. Pour le SL, l'évolution du paramètre a est différente. Des oscillations sont observées, des maxima sont obtenus après dépôt des 7 MC de BTO et les minima suite au dépôt des 3 MC de STO. Ceci implique que le paramètre de maille os-

cille dans une même gamme de valeur (entre STO et BTO contraint). Le BTO a tendance à se relaxer avec l'épaisseur et en s'éloignant de l'effet de compression du substrat, la couche de STO permet donc de réduire le paramètre de maille dans le plan à chaque période et donc de ré-induire une compression sur la couche de BTO suivante. Des pics satellites sont observés sur les diagrammes XRD $2\theta/\omega$ (Figure 3.32 (a,b)) caractéristiques d'une bonne qualité du SL avec des interfaces qui restent abruptes.

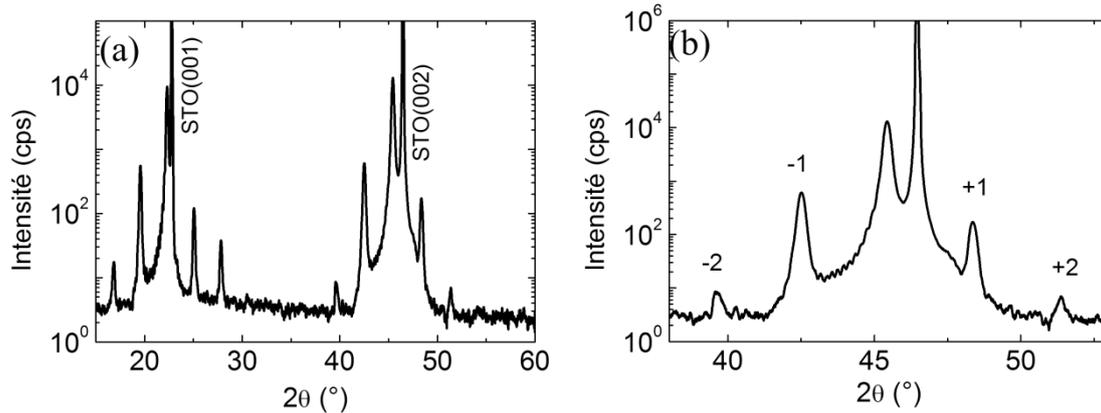


Figure 3.32 : (a) Diagramme XRD hors plan $2\theta/\omega$ des super-réseaux $[\text{BTO}_7/\text{STO}_3]_{15}$ sur substrat STO(001). (b) zoom sur la réflexion de Bragg (002).

Les cartographies 2D de l'espace réciproque autour du STO (103) (Figure 3.31 (b)) confirment cette observation après la croissance de 60 nm de BSTO et 120 nm de SL. Le paramètre de maille hors plan est de 4.01 Å, bien supérieur au bulk ($a_{\text{bulk_BSTO}} = 3.97 \text{ \AA}$) pour les deux structures et celui dans le plan est de 3.966 Å et 3.956 Å, respectivement pour le BSTO et le SL, correspondant à une tétragonalité de 1.011 légèrement supérieure pour le SL par rapport à 1.013 pour la couche de BSTO sachant que le SL fait le double d'épaisseur de la couche de BSTO. Donc par ingénierie des contraintes épitaxiales, le SL garde la même orientation (axe c perpendiculaire à la surface sur des épaisseurs importantes) et permet d'augmenter la tétragonalité donc la polarisation ferroélectrique associée.

Deux couches de 60 nm d'épaisseur de BSTO et de SL sont maintenant intégrées sur STO/Si. De même, un suivi du paramètre de maille a sur les 20 premiers nm du SL est effectué par RHEED in-situ durant la croissance et tracé dans la Figure 3.33 (a). Des oscillations sont aussi observées comme pour le SL/STO mais moins régulières, indiquant probablement une structure moins stable quand sur Si. Mais le pa-

ramètre de maille ne dépasse pas celui du bulk donc la couche reste en contrainte de compression.

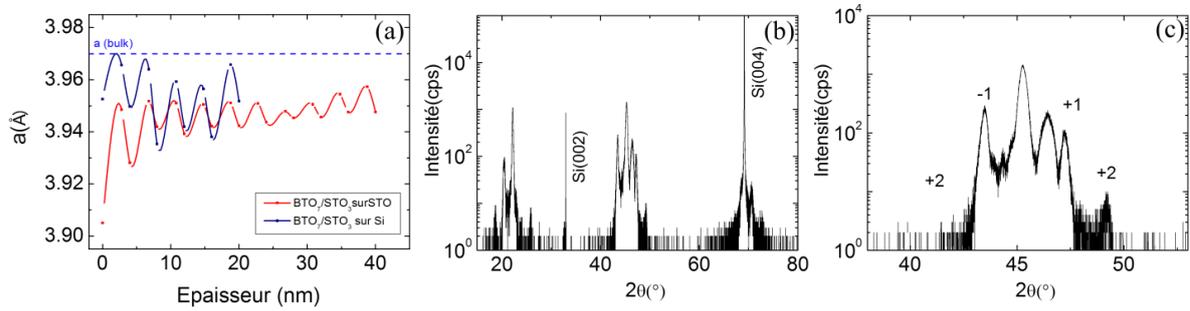


Figure 3.33 : (a) Suivi du paramètre de maille dans le plan de la couche des deux super réseaux $[\text{BTO}_7/\text{STO}_3]_p$ sur STO et sur Si en fonction de leur épaisseur, à partir des multiples images RHEED prises pendant la croissance. (b) Diagramme XRD hors plan $2\theta/\omega$ des super-réseaux $[\text{BTO}_7/\text{STO}_3]_{15}$ sur substrat Si(001). (c) zoom sur la réflexion de Bragg (002).

Une comparaison des structures finales est représentée dans la Figure 3.34. Les pics satellites caractéristiques du SL sont aussi observés sur le SL intégré sur Si (Figure 3.33 (b, c)).

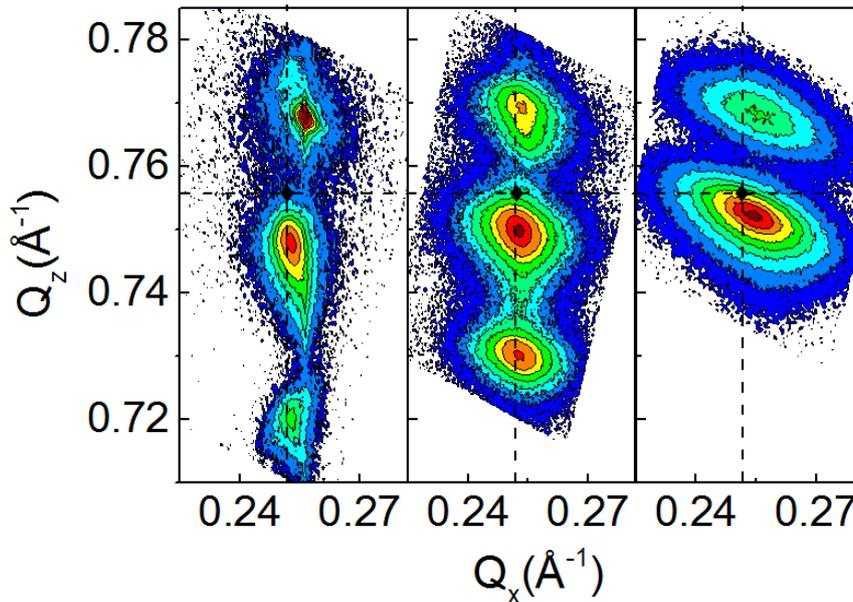


Figure 3.34 : Cartographie de l'espace réciproque autour du nœud (103) du BTO et STO, de gauche à droite, du SL $[\text{BTO}_7/\text{STO}_3]_{15}$ sur STO, sur Si et de 60 nm de BSTO sur Si. Le symbole indique la position de la réflexion (103) du BSTO bulk à la température ambiante pour le domaine a (\blacklozenge).

Les pics d'ordre 2 sont moins visibles sur Si en comparaison avec le SL sur STO, donc des interfaces un peu moins abruptes entre les différentes couches de l'empilement sont possibles et seront commentées en détails par la suite. Les deux SL

(120 nm sur STO et de 60 nm sur Si) ont des structures très semblables ($a_{\text{SL/STO}} = 3.956 \text{ \AA}$, $c_{\text{SL/STO}} = 4.01 \text{ \AA}$, et $a_{\text{SL/Si}} = 3.959 \text{ \AA}$, $c_{\text{SL/Si}} = 4.00 \text{ \AA}$). On en déduit que même sur Si, le SL reste en contrainte de compression puisque la tétragonalité de la structure reste supérieure à 1 (1.01) en comparaison avec la structure quasi cubique du bulk BSTO à température ambiante. La couche de BSTO sur Si reste aussi partiellement en compression mais plus relaxée par rapport au SL ($c_{\text{BSTO/Si}} = 3.98 \text{ \AA}$, $a = 3.931 \text{ \AA}$). Des images STEM sur la structure du SL ont été réalisées par M. Bugnet (Figure 3.35). Une vue sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche (Figure 3.35 (a)) montre la périodicité de l'empilement BTO/STO avec un contraste de couleur bien marqué. Cependant de larges «vagues» sont observées.

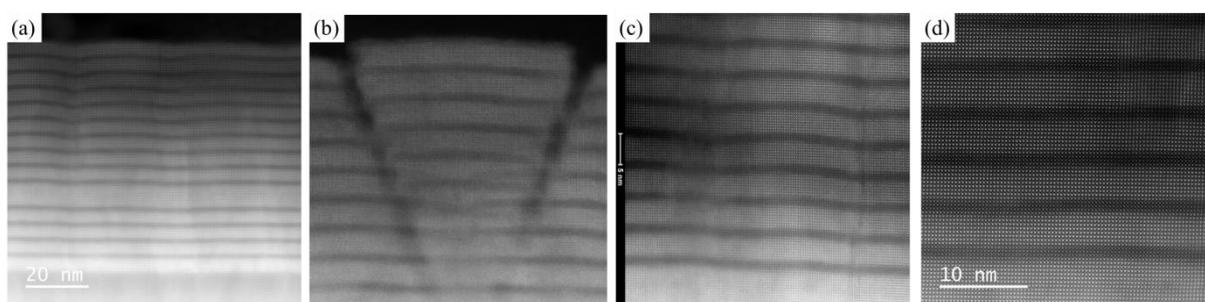


Figure 3.35 : Images STEM réalisées sur le SL intégré sur Si.

Un zoom sur quelques creux des vagues de la couche montre des défauts partant du dessous de la couche (à priori à partir du Template STO/Si) et se propageant le long du SL induisant ainsi un léger décrochement entre les deux zones comme observé dans la Figure 3.35 (b,c) tout en maintenant l'épitaxie des deux côtés.

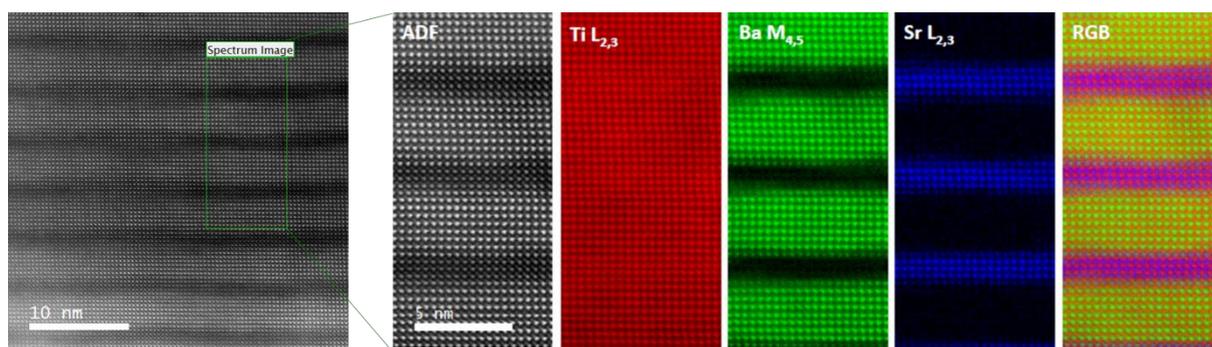


Figure 3.36 : Analyse de la composition chimique par EELS réalisées sur le SL intégré sur Si

Un zoom plus proche sur quelques périodes du SL (Figure 3.35 (d)) montre clairement l'épitaxie entre les sous couches de BTO et de STO avec un effet négligeable d'inter-diffusion. Ceci est observé plus en détail dans la Figure 3.36, l'analyse EELS des différents éléments chimiques dans le SL prouve la périodicité des deux pérovs-

kites (7MC BTO et 3 MC de STO) avec un faible inter-mixage de l'ordre de la MC. Même avec un caractère oscillant de la couche, dont l'origine reste encore méconnue, des interfaces quasi-abruptes sont conservées entre les périodes de BTO et STO.

3.7 Caractérisation structurale de BaTiO_3 et $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ élaborés par PLD

Des couches minces de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sont épitaxiées par PLD, en collaboration avec l'ICMAB ($x = 0$) et avec le SPCTS ($x = 0.3$) en structure MIM sur des hétérostructures SRO/STO(001) et sur SRO/STO/Si(001), afin de comparer ces deux systèmes avec les couches de BSTO élaborées par MBE.

3.7.1 BaTiO_3

Des pseudo-substrats de SRO/STO et SRO/STO/Si préparés dans les conditions mentionnées dans les paragraphes 3.3 et 3.4 sont utilisées pour déposer 145 nm de BTO par PLD [175] à 650 °C et sous 0.02 mbar d' O_2 . Les diagrammes de XRD hors plan $2\theta/\omega$, dans la Figure 3.37 (a) et (d), montrent une structure cristalline mono-orientée {001} pour les deux systèmes.

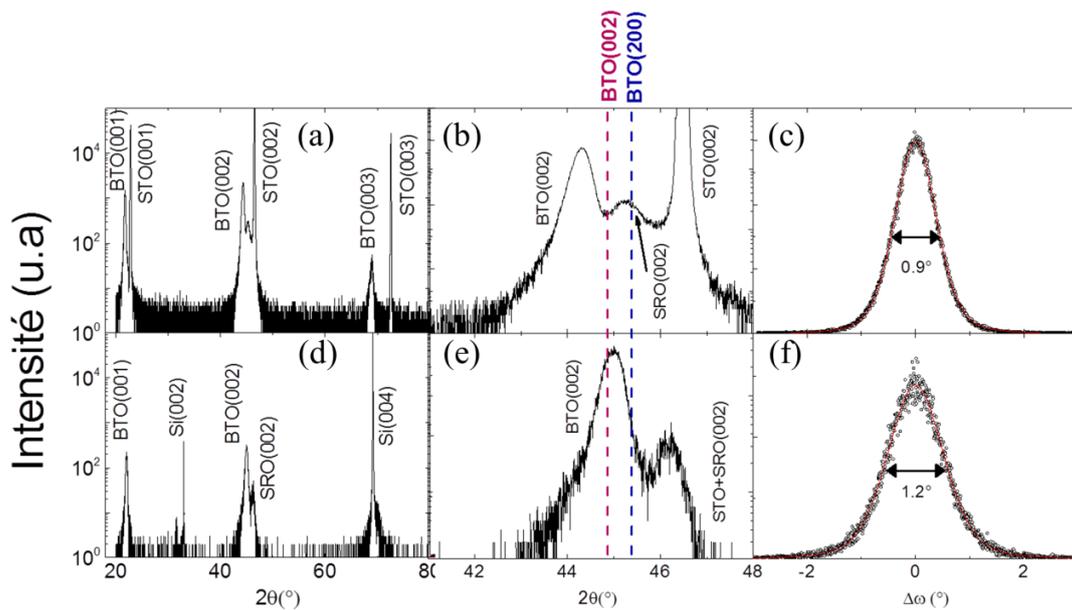


Figure 3.37 : Diagrammes XRD hors plan $2\theta/\omega$, zoom et ω scan de la raie de Bragg {002} de l'hétérostructure BTO/SRO réalisée (a-b-c) sur substrat de STO(001), et sur (d-e-f) STO/Si(001). Les lignes verticales désignent les positions des réflexions (200) et (002) du BTO quadratique bulk correspondant respectivement aux orientations suivant l'axe a et l'axe c.

A partir du zoom sur le pic de Bragg $\{002\}$ du BTO (Figure 3.37 (b) et (e)), on observe que la couche est complètement contrainte sur le substrat de STO (pic de diffraction bien décalé à gauche par rapport à la position de celle du bulk) avec un paramètre de maille hors plan de 4.09 \AA . Pour la couche de BTO déposée sur SRO/STO/Si, le pic de diffraction est très proche de l'orientation (002) de celui du bulk avec un paramètre de maille hors plan de 4.03 \AA . La mosaïcité hors plan ($\Delta\omega$) correspondante est meilleure dans la couche sur STO d'environ 0.9° par rapport 1.2° sur Si (Figure 3.37 (c,f)). Les résultats des cartes RSM confirment les analyses $2\theta/\omega$. Sur les deux substrats, l'axe c est perpendiculaire à la surface avec une tétragonalité c/a de 1.012 ($c = 4.08 \text{ \AA}$ et $a = 4.03 \text{ \AA}$) sur STO et moins importante, 1.007 ($c = 4.06 \text{ \AA}$ et $a = 4.03 \text{ \AA}$) sur Si. La différence de la structure en fonction du substrat utilisé est en accord avec les observations déjà faites sur les couches de PZT.

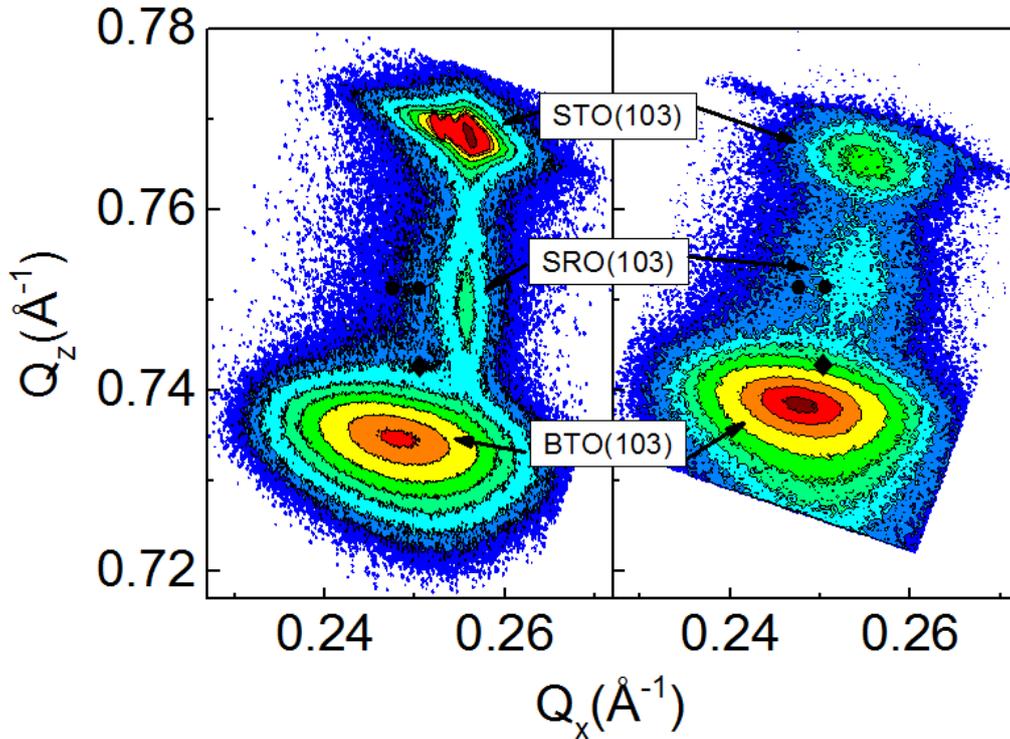


Figure 3.38 : Cartographie de l'espace réciproque de 145 nm de BTO autour du nœud(103) du BTO et STO, sur SRO/STO (à gauche) et SRO/STO/Si (à droite). Les symboles indiquent les positions des réflexions (103) du BTO bulk à la température ambiante pour les domaines a_1 , a_2 (•) et c (♦) de la structure quadratique.

La grande différence de dilatation thermique entre le BTO et le substrat de Si favorise une relaxation plus rapide par rapport à la couche de BTO sur STO où le désaccord de la dilatation thermique est négligeable et pour laquelle la compression dans le plan induite par la contrainte structurale est maintenue (plus de détail

dans 3.5.2). Cependant une couche de PZT sur Si d'épaisseur équivalente à la couche de BTO (~150 nm) est majoritairement orientée dans le plan (Figure 3.18), bien que la maille du PZT est théoriquement plus allongée pour le bulk que celle du BTO. Ceci est vraisemblablement dû à la différence entre les techniques d'élaboration. La technique physique est utilisée pour le BTO avec une croissance à haute température pour l'ensemble de la couche et chimique pour le PZT à la température ambiante et avec multiples cycles thermiques. Les propriétés fonctionnelles des deux couches seront caractérisées par la suite, et l'éventuel impact de cette différence de structure sera observé.

3.7.2 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$

De même, deux couches de 500 nm d'épaisseur de BSTO sont élaborées par PLD en collaboration avec le SPCTS sur des pseudo-substrats de SRO/STO et SRO/STO/Si. Les dépôts sont effectués à 700 °C sous une pression partielle d'oxygène de 0.3 mbar avec une fréquence de répétition du laser de 10Hz, donnant une vitesse de croissance de 33 nm par min (0.55 Å/p).

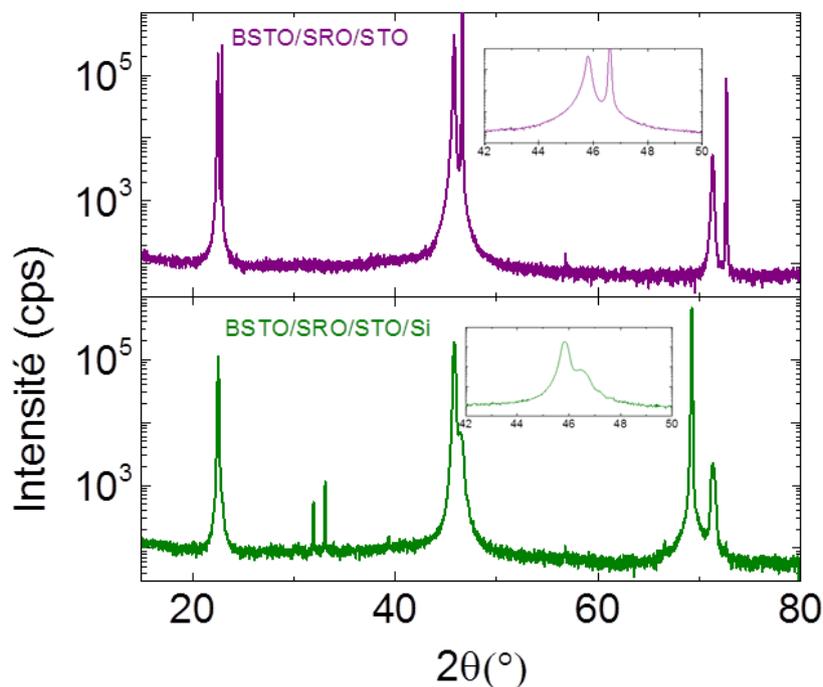


Figure 3.39 : Diagrammes XRD des deux couches de 500 nm de BSTO déposées par PLD sur STO/SRO/STO et sur SRO/STO/Si

Leurs structures présentées dans les Figure 3.39 et Figure 3.40 montrent une structure cristalline mono-orientée $\{001\}$, dans le diagramme XRD hors plan $2\theta/\omega$,

pour les deux systèmes. Le BSTO est complètement relaxé dans les deux cas, les deux structures sont semblables avec $c = 3.95 \text{ \AA}$ légèrement inférieure à celui du bulk $c = 3.97 \text{ \AA}$ et $a = 3.95 \text{ \AA}$ aussi un peu inférieur à celui du bulk. Une structure « cubique » est donc observée à la température ambiante.

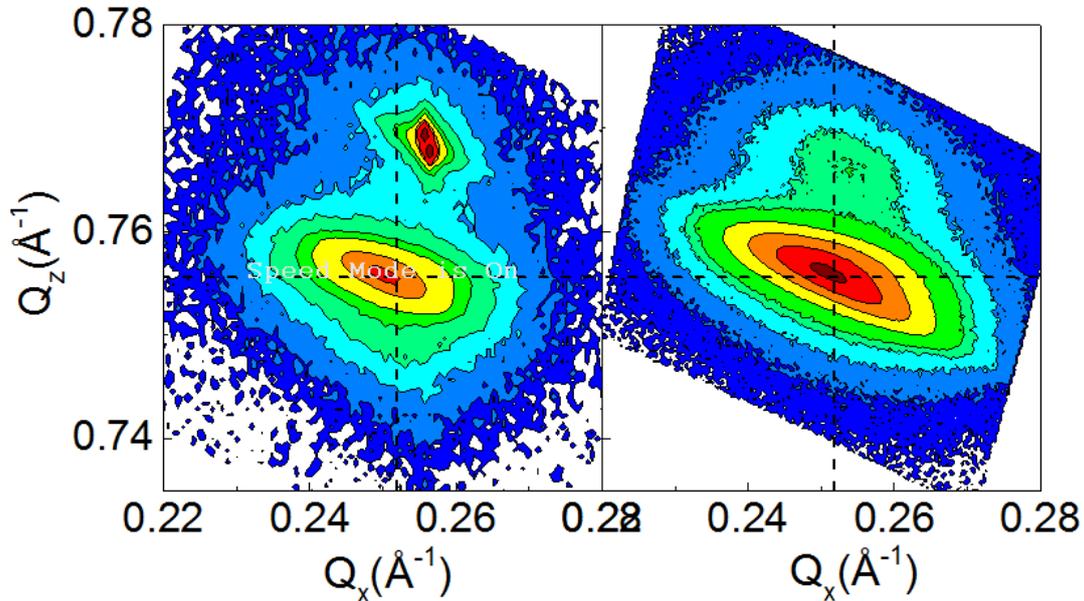


Figure 3.40 : Cartographie de l'espace réciproque de 500 nm de BSTO autour du nœud(103) du BTO et STO, sur SRO/STO (à gauche) et SRO/STO/Si (à droite). Les traits pointillés indiquent les positions des réflexions(103) du BTO bulk à la température ambiante.

3.8 Conclusion

Nous avons réalisé dans ce chapitre des couches planes (RMS <1 nm) de STO épitaxiées sur silicium par MBE (couches "templates") qui ont servi de lien d'épitaxie entre le Si et les couches d'oxydes fonctionnelles. Des couches de PZT ont été alors réalisées par voie sol-gel sur le template STO/Si(001) par l'intermédiaire d'une couche conductrice de SRO élaborées par pulvérisation cathodique et comparées à un empilement purement oxyde de PZT/SRO/STO(001). Des surfaces planes (RMS <1 nm) et des mosaïcités de l'ordre de 1° sont obtenues sur des couches de 500 nm de PZT de bonnes qualités cristallines pour les deux types d'hétérostructures vérifiant la relation d'épitaxie PZT: $[100] \text{ PZT } (001) // [100] \text{ SRO } (001) // [100] \text{ STO } (001) (// [110] \text{ Si } (001))$. Toutefois, l'orientation cristalline de la couche PZT est différente en fonction du substrat utilisé: les deux orientations (a et c) coexistent dans les deux cas mais le PZT est majoritairement orienté selon l'axe c avec un paramètre de maille hors plan de 4.12 \AA sur STO, et selon l'axe a avec un paramètre de maille hors plan de 4.048 \AA sur Si. Cette différence est expliquée par la différence de coefficient de

dilatation thermique entre la couche et le substrat. La diffraction des rayons X en température par deux méthodes sur l'échantillon de 500 nm PZT/SRO/STO/Si a montré que la transition de phase est comprise entre 290 °C et 350 °C. La relaxation de la couche de PZT avec l'augmentation de son épaisseur a été observée sur les deux systèmes. La tétragonalité (c/a) diminuait avec l'épaisseur toutefois elle reste supérieure à 1 jusqu'à 500 nm de PZT sur STO mais elle passe en dessous de 1 dès ~100 nm sur Si. La relaxation progressive avec l'épaisseur a été aussi observée sur les couches de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ faites par MBE sur STO:Nb et la tétragonalité supérieure à celle du bulk est conservée jusqu'à 200 nm. Cependant, l'ingénierie des contraintes par réalisation de super-réseaux (SL) de $[\text{BTO}_7/\text{STO}_3]$ a montré l'effet de maintenir plus efficacement les contraintes de compression dans le plan et d'augmenter la tétragonalité de la couche. La tétragonalité de 120 nm de SL $[\text{BTO}_7/\text{STO}_3]$ est légèrement supérieure (1.013) à celle d'une couche de 60 nm $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (1.011). L'intégration des SL sur Si a été aussi réalisée et a montré des interfaces nettes entre les périodes avec une interdiffusion très faible (de l'ordre de 1 MC). L'intégration du $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ en structure MIM sur STO/Si(001) via une couche de SRO a été entravée par l'apparition d'une phase non pérovskite due probablement à l'instabilité chimique du SRO sous ultra vide en contact avec les titanates et à une possible inter-diffusion entre les deux matériaux.

Chapitre 4 : Propriétés électriques

4.1	Introduction	120
4.2	Anisotropie des propriétés diélectrique, ferroélectrique et pyroélectrique	120
4.2.1	Mesures hors plan (OOP).....	120
4.2.2	Mesures dans le plan (IP).....	123
4.3	Effet de la qualité cristalline (PZT epitaxié vs PZT texturé).....	129
4.4	Influence de la configuration de mesure électrique: Top-Top et Top-Bottom	132
4.5	Effet de l'asymétrie des électrodes	136
4.5.1	Cas du PZT.....	136
4.5.2	Cas du $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ fait par PLD.....	137
4.5.3	Cas du BaTiO_3 fait par PLD.....	140
4.6	Effet des lacunes d'oxygène sur les propriétés du BTO.....	142
4.6.1	Caractérisations macroscopiques	142
4.6.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique	143
4.7	Conclusion.....	145

4.1 Introduction

Ce chapitre commence par une étude détaillée de l'anisotropie des propriétés diélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques sur des couches de PZT, suivie par une démonstration des effets de la configuration de mesure et d'asymétrie des électrodes sur les propriétés électriques, notamment sur des couches de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ élaborées par PLD. Les mesures pyroélectriques, et notamment l'extraction des coefficients pyroélectriques ne sont pas détaillées ici. Les différents modes de mesures et l'influence des différentes contributions seront, en effet, détaillées dans le chapitre suivant. Afin de comparer différentes hétérostructures équivalentes ou différents matériaux dans ce chapitre, une seule façon d'extraire le coefficient pyroélectrique est adoptée : On se rapproche de la définition du coefficient pyroélectrique comme étant la variation de la polarisation rémanente en fonction de la variation de la température de l'échantillon. La polarisation rémanente de l'échantillon est mesurée par des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E à différentes températures.

4.2 Anisotropie des propriétés diélectrique, ferroélectrique et pyroélectrique

Les propriétés diélectriques sont généralement fortement liées aux propriétés structurales. Dans le chapitre 3, nous avons montré les propriétés structurales des couches de PZT sur Si et sur STO. Dans ce paragraphe, une corrélation entre les propriétés structurales et fonctionnelles de ces hétérostructures est présentée. Les couches de PZT intégrées sur Si ont montré une structure cristalline différente de celles élaborées sur un substrat oxyde (STO), notamment les orientations des domaines ferroélectriques. On rappelle que la tétragonalité des couches de PZT est supérieure à 1 (principalement orienté c) sur STO et est inférieure à 1 (principalement orienté a) sur Si pour les épaisseurs > 100 nm. Par exemple, pour les deux hétérostructures équivalentes de 500 nm de PZT sur SRO/STO et sur SRO/STO/ Si, les domaines orientés c et a coexistent avec une majorité orientée c sur STO et une orientation principale a sur Si (3.5.2). Ces deux hétérostructures sont sélectionnées pour étudier l'effet de l'intégration des oxydes sur silicium et l'effet de l'orientation des domaines ferroélectriques sur les propriétés ferroélectriques de la couche active du PZT.

4.2.1 Mesures hors plan (OOP)

Dans un premier temps, des capacités de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ de 150 nm Pt/500 nm PZT/ 30 nm SRO sont utilisées pour mesurer les propriétés hors plan des couches de

PZT sur STO et sur Si, dans une configuration MIM de condensateur plan. Le cycle d'hystérésis P-E permet d'évaluer les propriétés ferroélectriques, notamment sa polarisation rémanente P_r et le champ coercitif E_c correspondant. Dans les applications de FeRAM en général, un condensateur ferroélectrique est d'autant plus performant que sa P_r est élevée et son E_c est faible, ce qui est généralement recherché pour les applications (faible énergie pour un retournement clair des domaines ferroélectriques).

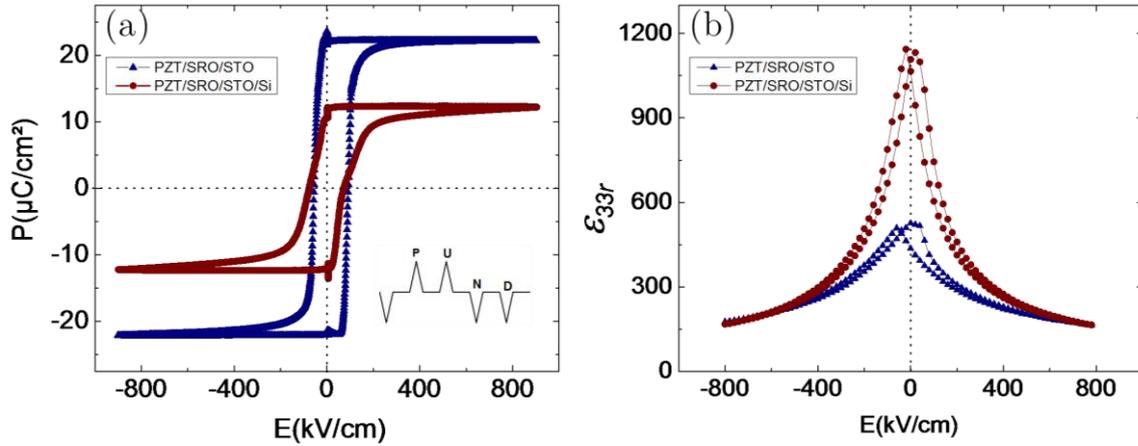


Figure 4.1: Caractéristiques ferroélectriques et diélectrique mesurées hors plan. (a) cycles d'hystérésis PUND et (b) permittivités relatives obtenus à température ambiante sur les condensateurs Pt/PZT/SRO sur STO et sur STO/Si.

Des cycles d'hystérésis obtenus sur ces couches en utilisant la mesure PUND (introduite dans 2.4.3) sont comparés dans la Figure 4.1 (a). Les champs coercitifs des deux systèmes coïncident. La polarisation rémanente est plus élevée pour la couche sur STO que pour celles sur Si (respectivement 22.5 et 13.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), en accord avec les orientations structurales précédemment mesurées. La P_r est plus élevée sur le système ayant le plus de domaines c . La polarisation hors plan non nulle du PZT sur Si provient de la contribution de la minorité des domaines orientés c ou domaines rhomboédriques qui peuvent exister dans la région MPB [191] ou à cause du changement des contraintes mécaniques dans le plan [172]. La polarisation électrique spontanée de phase rhomboédrique est le long de l'axe $\langle 111 \rangle$ de la maille pseudocubique, et peut encore être retournable verticalement dans une structure MIM. Cependant, on note que la valeur de E_c est la même dans les deux hétérostructures, ce qui signifie que l'énergie nécessaire au retournement des domaines est similaire dans les deux cas. Cette observation indique que la polarisation verticale observée sur Si provient vraisemblablement de domaines orientés c minoritaires. D'autre part, la permittivité relative mesurée hors plan (ϵ_{33r}) et extraite des mesures de la capacité électrique en fonction de la tension appliquée C-V est plus que deux fois plus élevée sur Si que sur

substrat STO (Figure 4.1 (b)). Ceci est en accord avec le fait que la valeur de la constante diélectrique est minimale le long de l'axe de la polarisation d'une structure quadratique ou rhomboédrique du PZT et ses valeurs sont maximales dans les directions perpendiculaires à la polarisation spontanée [192]. Les valeurs de ϵ_{33r} sont de 490 et 1083 respectivement sur substrat de STO et de Si, à champ électrique nul et égales à 165 à champ électrique fort (800 kV.cm^{-1}) pour les deux couches.

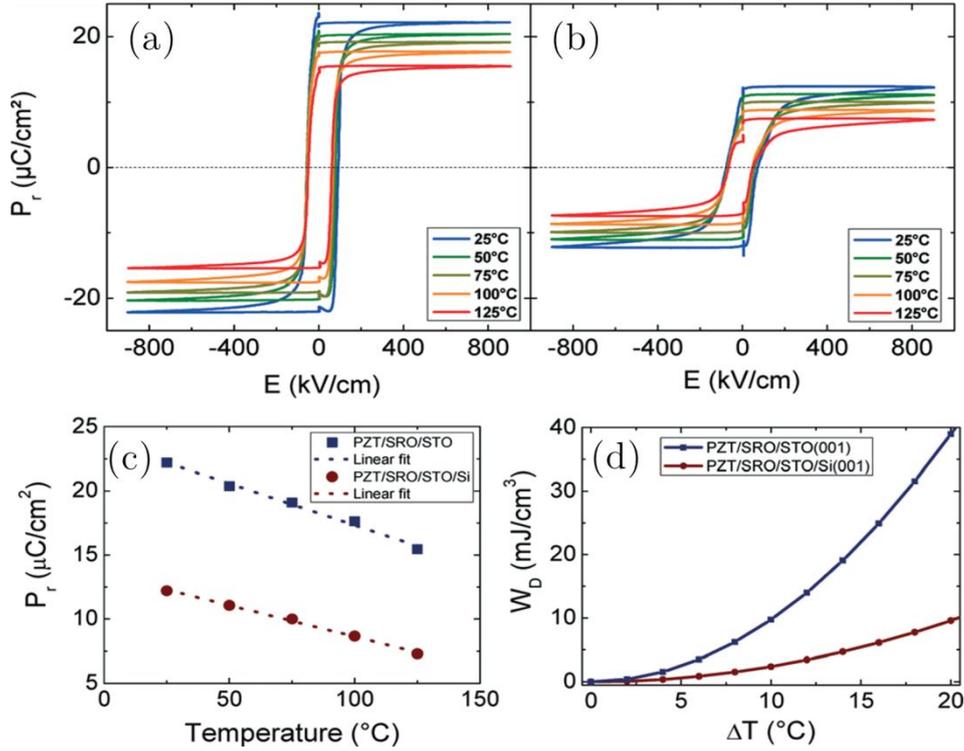


Figure 4.2: Caractérisations pyroélectriques mesurées hors plan. (a) et (b) Cycles d'hystérésis PUND mesurés à différentes températures stabilisées pour l'hétérostructure sur substrat de (a) STO et (b) Si. (c) Variation de la polarisation rémanente en fonction de la température et (d) évolution de la densité d'énergie pyroélectrique convertie en fonction de la variation de la température pour les deux hétérostructures.

Afin d'extraire les coefficients pyroélectriques hors plan correspondants, des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E sont mesurés sur les deux hétérostructures à différentes températures de l'échantillon entre 25 et 125 °C (Figure 4.2 (a-b)). Comme prévu, la polarisation rémanente décroît avec l'augmentation de la température puisqu'on se rapproche de la T_c et de l'état paraélectrique. La variation de la P_r en fonction de la température est présentée dans la Figure 4.2 (c) pour les deux systèmes. Les coefficients pyroélectriques p extraits de ces mesures sont respectivement de -680 et $-450 \mu\text{C. m}^{-2}. \text{K}^{-1}$ pour PZT sur STO et sur Si dans cette gamme de température. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans des études précé-

dentés. Celle mesurée ici sur les couches de PZT orientées c est légèrement supérieure à celle mesurée sur certains films de PZT polycristallins (voir aussi 4.2) [40]. Cette valeur de p de $-450 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ sur Si est proche de celle calculée par Kesim *et al.* [193] (à la température de croissance ou cristallisation de $650 \text{ }^\circ\text{C}$) avec $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ (composition la plus proche de $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$). La différence entre ces deux valeurs ici est due à la différence des orientations de la structure et l'amplitude de la polarisation rémanente correspondante. Comme pour la P_r , le coefficient pyroélectrique non nul pour PZT sur Si provient de la faible contribution des domaines c et/ou de la phase rhomboédrique pouvant exister dans la couche. Il est intéressant de noter que le coefficient pyroélectrique est presque constant sur cette plage de température, ce qui est cohérent avec le fait que cette gamme de température reste loin la température de Curie donc la variation de la polarisation en fonction de la température est quasi-linéaire. Les coefficients pyroélectriques peuvent être surestimés ou sous-estimés par cette méthode indirecte d'extraction, mais cette approche est utilisée afin de comparer les deux hétérostructures de PZT et même d'autres matériaux plus tard. La densité d'énergie pyroélectrique convertie W_D est calculée à partir de ces mesures, en utilisant la technique SECE suivant l'équation (1.8) Les énergies pyroélectriques converties sont tracées dans la Figure 4.2 (d) en fonction de l'amplitude du changement de la température. Elles sont quatre fois plus élevées pour PZT sur STO que sur Si à champ nul. Par exemple, elles sont respectivement de 10 et 2.4 mJ cm^{-3} par cycle thermique sur STO et sur Si, pour un changement de température de $10 \text{ }^\circ\text{C}$. On en déduit donc que l'énergie pyroélectrique convertie est maximale le long de l'axe de la polarisation.

4.2.2 Mesures dans le plan (IP)

Dans un deuxième temps, ces résultats d'anisotropie sont vérifiés en mesurant les propriétés des couches de PZT dans le plan en utilisant des peignes interdigités coplanaires (IDCs). La structure typique d'un IDC consiste à réaliser deux peignes sur la surface d'une couche déposée sur un substrat inerte qui n'impacte pas la mesure. Pour cela, les deux substrats STO et Si sont utilisés pour élaborer deux hétérostructures épitaxiées équivalentes sans électrode inférieure: $\text{PZT}/\text{STO}(001)$ et $\text{PZT}/\text{STO}/\text{Si}(001)$. Avant le dépôt du PZT, la couche de STO/Si est recuite dans un four tubulaire à $950 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1h afin d'améliorer ses propriétés d'isolation et empêcher l'interaction avec le substrat SC. Des paires de peignes interdigités de différentes tailles (nombre et longueur des doigts différents avec un écart entre doigts et

une largeur de doigts constants de $2\ \mu\text{m}$) sont réalisées par photolithographie suivie d'un dépôt métallique et d'un processus de lift-off montré dans le chapitre 2 (Figure 4.3 (a)). Les peignes en Pt ($60\ \text{nm}$ d'épaisseur) composés chacun de 50 doigts de $100\ \mu\text{m}$ de longueur et de $2\ \mu\text{m}$ de largeurs tels que deux doigts consécutifs sont écartés de $2\ \mu\text{m}$ (Figure 4.3 (b-c)) sont utilisés pour les mesures suivantes. La Figure 4.3 (d) montre une photo des peignes bien résolus réalisés sur PZT après le processus complet de lithographie, métallisation et lift-off.

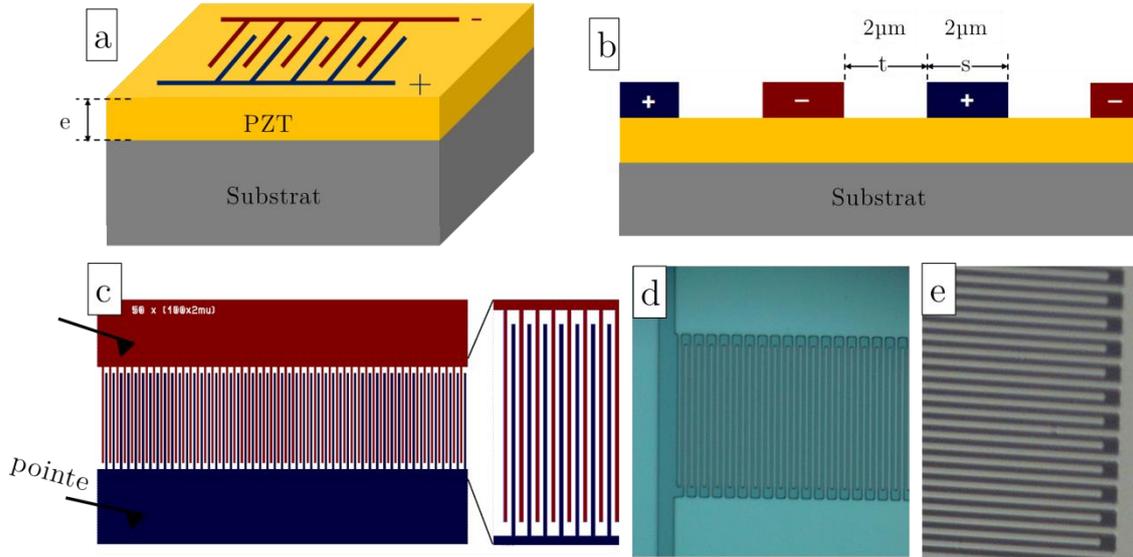


Figure 4.3: Principe du dispositif à base de peignes interdigités. (a) Schéma de la structure (b) vue sur une coupe longitudinale montrant la largeur des doigts s et l'espacement entre deux doigts consécutifs t . (c) schéma du modèle de peignes utilisés (à gauche) de taille $50 \times (100 \times 2\ \mu\text{m})$; c'est-à-dire 50 doigts, par peigne, de $100\ \mu\text{m}$ de longueur et $2\ \mu\text{m}$ de largeur tel que deux doigts successifs sont espacés de $2\ \mu\text{m}$ (à droite) un zoom sur les doigts. (d) Photo d'une partie du dispositif réalisé sur une couche de PZT. (e) zoom sur les IDCs réalisés.

La différence entre les deux mesures hors plan et dans le plan est représentée dans la Figure 4.4. Pour la mesure hors plan dans une structure MIM, grâce à l'électrode inférieure les lignes de champ électrique traversent la couche de PZT verticalement, les caractérisations obtenues ainsi, telles que la P_r , ε , p etc, sont celles de la couche dans la direction perpendiculaire à la surface, et pour cela appelées "hors plan". Pour la mesure dans le plan, deux doigts successifs appartiennent à deux peignes différents et sont polarisés inversement. L'absence de la couche conductrice inférieure laisse les lignes de champ pénétrer dans la couche de PZT et la traverser horizontalement en allant d'un doigt à celui d'à côté. Les informations extraites ainsi sont les propriétés de la couche dans la direction parallèle à la surface, pour cela appelées "dans le plan".

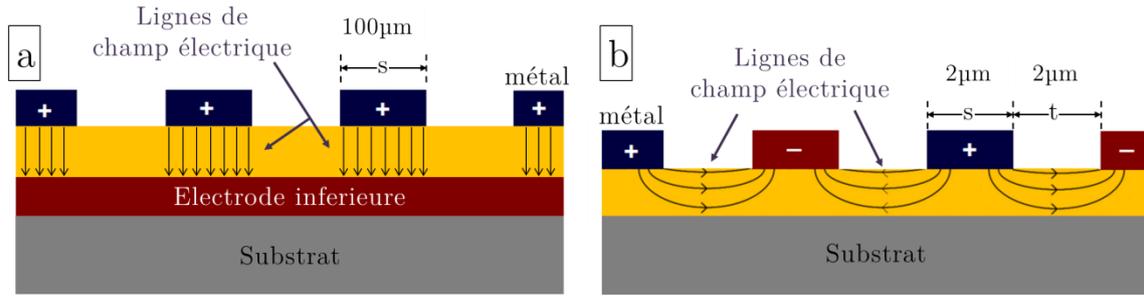


Figure 4.4: Différence d'orientation des lignes de champ électrique entre (a) un condensateur plan à armature parallèle et (b) une structure à base de deux peignes interdigités

Les IDCs sont utilisés pour diverses applications technologiques surtout pour les circuits intégrés d'hyperfréquence (micro-ondes)[194],[195] ou les dispositifs d'ondes acoustiques de surface (SAW) [196]–[198]. Ils sont aussi utilisés pour des applications de capteurs chimiques [199],[200], et des fois pour l'étude des propriétés diélectriques des couches minces [201]–[203]. Les modèles, algorithmes de calcul et estimations développés pour caractériser un matériau dépendent de l'application et des informations à mesurer. Il n'y pas un modèle valable pour toutes les applications. Toutefois ceux-ci restent peu connus pour la caractérisation des propriétés ferroélectriques dans la littérature[204]. Afin d'évaluer quantitativement les résultats P-E et C-V mesurés sur les IDC, un modèle ou une approximation est nécessaire. Une équipe de Hong-Kong a montré les propriétés ferroélectriques dans le plan de BSTO sur différents substrats Dans aucun de ces travaux, la façon d'extraire clairement les paramètres ferroélectriques (notamment P_r et E_c) n'a été mentionnée [204]–[207]. Nous proposons ici un modèle simple supposant que l'un des deux peignes est l'équivalent de l'électrode supérieure d'un condensateur plan et le deuxième est l'équivalent de l'électrode inférieure, donc l'écart entre deux doigts successifs est équivalent à l'épaisseur de la couche entre les électrodes. L'incertitude dans ce cas provient de la longueur des lignes de champs qui n'est pas constante entre les deux doigts. La surface totale d'un IDC est considérée comme étant le nombre de doigts d'un peigne multiplié par la surface d'un doigt. Ces estimations permettront de comparer les résultats des deux structures différentes (sur STO et Si), avec les mesures hors plan présentées précédemment.

Afin de faciliter la comparaison, les résultats des mesures ferroélectriques et diélectriques dans le plan sur les hétérostructures PZT/STO et PZT/STO/Si sont tracés avec les résultats des mesures hors plan (présentés précédemment) dans le même graphique, ici dans les Figure 4.5 et Figure 4.6. Des cycles d'hystérésis sont obtenus

en utilisant la mesure PUND (Figure 4.5 (a-b)). Comme attendu, la polarisation rémanente est plus élevée dans le plan ($21.5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) que hors plan ($13.5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour la couche de PZT sur Si. Contrairement à la couche sur STO, où la polarisation rémanente est deux fois moins élevée dans le plan ($10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) que hors plan ($22.5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), ces résultats sont en accord avec les orientations structurales précédemment mesurées au 3.5.2 et vérifiées sur les structure sans électrode aussi. Dans cette configuration d'électrodes coplanaires, le substrat peut avoir une incidence sur les résultats de mesure car le champ électrique peut pénétrer dans le substrat. La faible constante diélectrique du substrat de Si (11.68) peut réduire la pénétration des lignes de champ dans le substrat. Ceci n'est pas le cas du substrat de STO puisque sa constante diélectrique est bien plus élevée (310). De plus, avec cette configuration, la distribution du champ électrique dans la couche n'est pas uniforme comme dans un condensateur plan à armatures parallèles, donc le champ électrique effectif appliqué n'est peut-être pas aussi élevé que prévu. Pour cela les propriétés ferroélectriques dans le plan de ces couches devraient être encore meilleures que celles présentées dans la Figure 4.5.

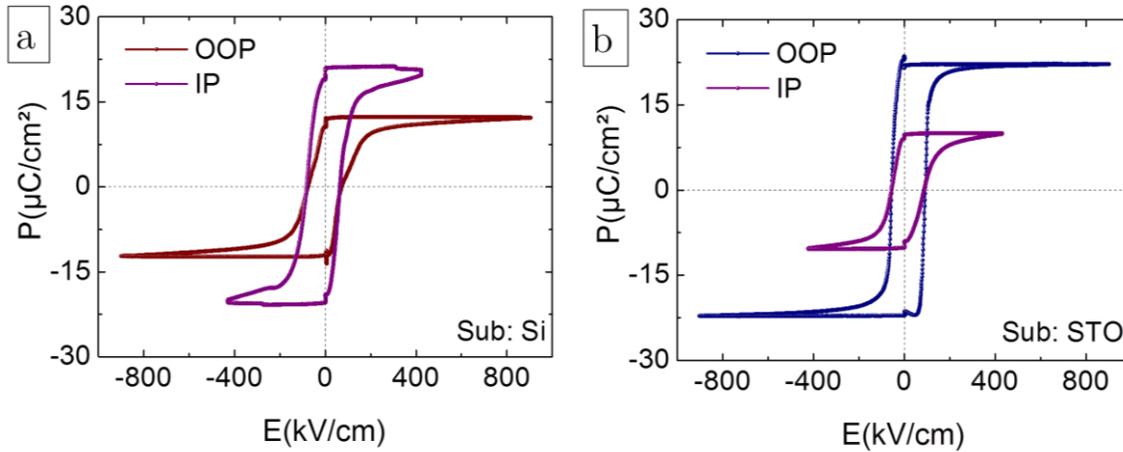


Figure 4.5: Cycles d'hystérésis PUND mesurés sur les couches de PZT dans les configurations OOP et IP sur substrat de (a) Si et (b) STO.

On peut remarquer que les champs maximaux appliqués sur les IDC sont inférieures à ceux appliqués sur les condensateurs plans. Ceci est dû au fait que selon le modèle utilisé ici, l'équivalent de l'épaisseur est la distance entre doigts qui est égale à $2 \mu\text{m}$. Donc une différence de potentiel de 95 V équivaut à un champ de 470 kV/cm , ce qui est la tension la plus élevée et accessible avec notre équipement. En comparaison avec la mesure hors plan, 45 V étaient appliquées sur 500 nm correspondant à 900 kV/cm . On peut remarquer aussi que le champ coercitif, caractérisant le

mouvement des domaines ferroélectriques, est le même dans les couches de PZT pour les deux configurations de mesures dans le plan et hors plan comme il l'était aussi pour les deux hétérostructures sur STO et sur Si, ce qui donne confiance sur l'approximation faite. Par ailleurs, les permittivités relatives de la couche de PZT sur STO dans les deux directions OOP et IP extraites des mesures de la capacité électrique en fonction de la tension appliquée C-V sont comparées et présentées dans la Figure 4.6. ϵ_r est plus que deux fois plus élevée dans le plan (IP) que hors plan (OOP). Ceci confirme encore une fois la structure cristallographique de la couche qui est majoritairement orientée c puisque la constante diélectrique a sa valeur minimale le long de l'axe de la polarisation d'une structure quadratique ou rhomboédrique du PZT (ϵ_{33r} mesurée OOP = 490 à champ nul) et sa valeur maximale (ϵ_{11r} mesurée IP = 1600 à champ nul) dans les directions perpendiculaires à la polarisation spontanée [192].

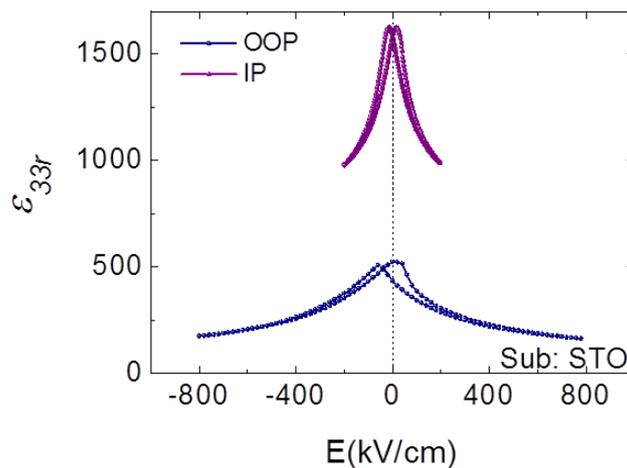


Figure 4.6: Constante diélectrique relative du PZT mesurée dans les configurations OOP et IP sur substrat de STO

Le champ électrique appliqué est encore beaucoup plus faible pour la mesure IP que pour celle OOP pour la même raison déjà évoquée pour les cycles d'hystérésis. La tension limite pour cet équipement est encore plus faible, de 40V correspondant à un champ de 200 kV/cm IP. Pour cela, le comportement asymptotique à champ fort de ϵ -E n'est pas mesurable. Malheureusement la mesure ϵ -E sur la structure de PZT/STO/Si n'a pas pu être faite.

Afin de compléter l'étude d'anisotropie des propriétés du PZT épitaxié sur les deux substrats STO et Si, les coefficients pyroélectriques dans le plan sont extraits de la même façon que pour la mesure OOP, i.e. à partir des cycles d'hystérésis ferroélec-

triques P-E mesurés en PUND sur les deux hétérostructures à différentes températures à partir de 80 K (Figure 4.7 (a-b)). Comme attendu, dans la direction OOP, la polarisation rémanente IP décroît en augmentant la température pour les deux échantillons. La variation de la P_r en fonction de la température, présentée dans la Figure 4.7 (c) pour les deux systèmes, montre que la P_r IP du PZT sur Si varie moins que celle sur STO. Les coefficients pyroélectriques IP extraits de ces mesures sont respectivement de -530 et $-285 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour PZT sur STO et sur Si. D'après la structure cristalline de la couche de PZT sur Si qui est majoritairement orientée a et la valeur de sa P_r initiale, on pourrait s'attendre à un coefficient pyroélectrique IP supérieur de celui sur STO.

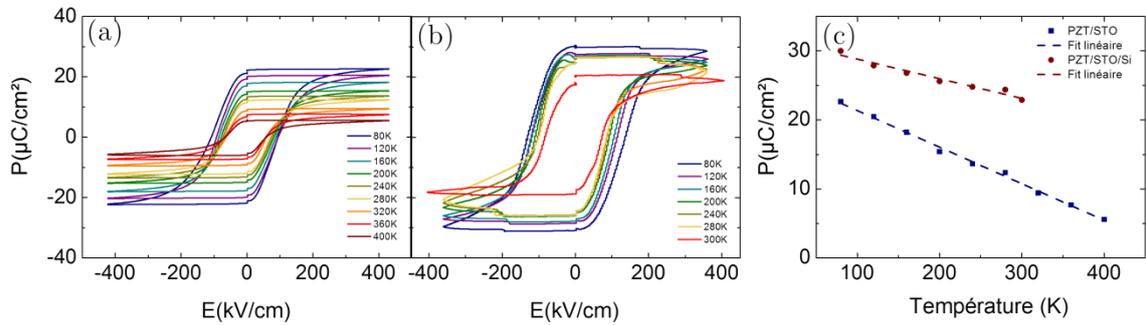


Figure 4.7: Caractérisations pyroélectriques mesurées dans le plan. (a) et (b) Cycles d'hystérésis PUND mesurés à différentes températures stabilisées pour l'hétérostructure sur substrat de (a) STO et (b) Si. (c) Variation de la polarisation rémanente en fonction de la température.

Cependant, les résultats de la XRD en fonction de la température, sur l'hétérostructure à base de PZT sur Si, faite précédemment (3.5.4) ont montré que l'intensité diffractée des domaines a augmente et celle des domaines c décroît ce qui revient à la formation des domaines orientés a au détriment des domaines orientés c en augmentant la température. Donc dans la direction IP, trois phénomènes apparaissent avec l'augmentation de la température, qui sont *i*) la dilatation thermique *ii*) la diminution de la polarisation rémanente IP et *iii*) la formation des domaines a due à l'effet du désaccord de dilatation thermique entre la couche et le substrat. La dilatation thermique se manifeste par une augmentation des dimensions de la maille dans toutes les directions y compris l'axe a qui est l'axe de la polarisation rémanente IP qui est connu pour diminuer avec l'augmentation de la température. Donc dans la direction de l'axe a , la dilatation thermique et la formation des domaines a s'opposent à la baisse de la P_r IP. Ceci explique la faible variation de la P_r IP en fonction de la température par rapport à celle OOP. Un résumé de cette étude d'anisotropie des propriétés est présenté dans le Tableau 4.1.

	PZT//STO		PZT//Si	
	OOP	IP	OOP	IP
P_r ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	22.5	10	12.5	21.5
ϵ_r ($E = 0$)	490	1600	1083	
p ($\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)	-680	-530	-450	-285
W_D ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}$)	10	2	2.1	
Pour $\Delta T=10^\circ\text{C}$				

Tableau 4.1: Récapitulatif des propriétés diélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques mesurées OOP et IP sur les hétérostructures élaborés sur Si et sur STO

Le fait que le coefficient pyroélectrique (OOP) soit plus grand sur l'échantillon considéré en phase c (PZT//STO) que de celui en phase $a/c/a/c$ (PZT//Si), n'est pas en accord avec des prédictions théoriques [36]. Karthik *et al.* [36] calculent un coefficient pyroélectrique supérieur pour des couches en contrainte de tension dans le plan que de celles en compression et justifient ceci par le fait que la première serait plus proche de transition de phase. Cependant, nos mesures indirectes ne tiennent pas compte de l'effet extrinsèque mais contiennent le coefficient secondaire. Ces contributions seront vues plus en détail dans le Chapitre 5. Cette non-concordance pourrait aussi venir de l'épaisseur relativement importante (500 nm) de nos couches favorisant leur relaxation et donc réduisant ces effets des contraintes.

4.3 Effet de la qualité cristalline (PZT epitaxié vs PZT texturé)

Comme déjà évoqué dans le chapitre 1, il a été montré dans la littérature que les propriétés pyroélectriques sont deux fois meilleures dans les monocristaux que dans les céramiques polycristallines (pour la PMN-PT bulk par exemple) [30]. On se propose ici de vérifier ce résultat sur des couches de 500 nm de PZT. Pour cela, les deux hétérostructures PZT/SRO/STO/Si et PZT/Pt/Ti/Si présentées dans 3.5.5 sont utilisées. Rappelons que l'hétérostructure PZT/SRO/STO/Si est épitaxiée orientée $h00$ tandis que PZT/Pt/Ti/Si est polycristalline. Cependant, cette dernière présentait une orientation préférentielle qui est la $h00$ aussi (texturée, sans orientation préférentielle dans le plan (Voir 3.5.5)).

Des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E sont mesurés en PUND sur les deux hétérostructures dans la direction hors plan à différentes températures de l'échantillon entre 25 et 125 °C (Figure 4.8 (a-b)) afin de comparer leurs propriétés ferroélec-

triques et pyroélectriques. A la température ambiante les deux P_r ont des valeurs proches (12.5 et 11.7 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement sur SRO/STO/Si et sur Pt/Ti/Si). La variation de la P_r en fonction de la température des deux hétérostructures est présentée dans la Figure 4.8 (c). On remarque déjà qu'il n'y a pas une différence notable entre les pentes des deux séries de points.

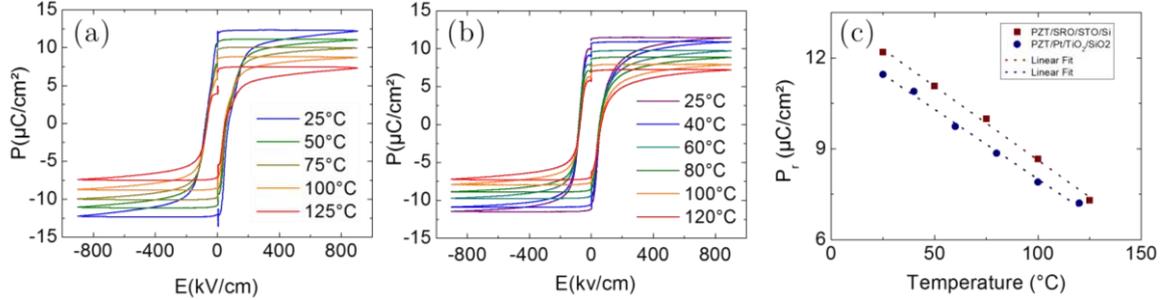


Figure 4.8: (a) et (b) Cycles d'hystérésis PUND mesurés hors plan à différentes températures stabilisées pour l'hétérostructure (a) PZT/SRO/STO/Si et (b) PZT/Pt/Ti/Si. (c) Variation de la polarisation rémanente en fonction de la température pour les deux hétérostructures.

Les coefficients pyroélectriques p extraits de ces mesures (de la même façon que dans 4.2.1) sont respectivement de -480 et $-460 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la couche de PZT épitaxiée sur SRO/STO/Si et polycristalline sur Pt/Ti/Si. Les propriétés ferroélectriques et pyroélectriques mesurées hors plan sont très légèrement meilleures pour l'hétérostructure épitaxiée que pour celle polycristalline. La différence entre les deux coefficients pyroélectriques peut être considérée comme négligeable puisque à une température constante cette différence correspond à une variation de $0.02 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ de la polarisation rémanente. Cette valeur de variation de la P_r est très faible et est même inférieure à l'erreur des mesures expérimentales qui est de l'ordre de $\pm 0.1 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci peut être expliqué par le fait que *i*) la couche de PZT épitaxiée sur Si est majoritairement orientée a bien qu'elle soit épitaxiée, pour cela sa polarisation rémanente est faible et est comparable à celle de la couche polycristalline, *ii*) La couche de PZT sur Pt/Ti/Si est texturée, préférentiellement orienté $h00$ sur Si(001), même sans la couche tampon qui fait les liens d'épitaxie. Le pourcentage de la contribution des pics polycristallins est très faible (1 %) par rapport à l'orientation $h00$. Elle est complètement désorientée dans le plan sans lien d'épitaxie avec le Si (Figure 3.24). La texturation donne un certain ordre cristallin dans l'axe hors plan malgré la plus grande mosaïcité (Figure 3.23), suivant lequel ces mesures sont faites, comparable à celui de la couche épitaxiée sur silicium. Une comparaison peut aussi être

faite entre la couche de PZT sur Pt/Ti/Si et celle sur SRO/STO (déjà caractérisée dans 4.2.1) où l'orientation majoritaire est c .

Un deuxième type de mesure pyroélectrique est fait pour compléter cette comparaison. C'est une mesure directe du courant généré pendant une variation de température, qui sera étudiée plus en détails dans le chapitre suivant. Les deux échantillons sont chauffés de la température ambiante à ~ 120 °C. Toutefois les rampes de température appliquée sont différentes de 0.6 °C/s pendant la mesure de l'échantillon épitaxié et 2 °C/s pendant celle du polycristallin.

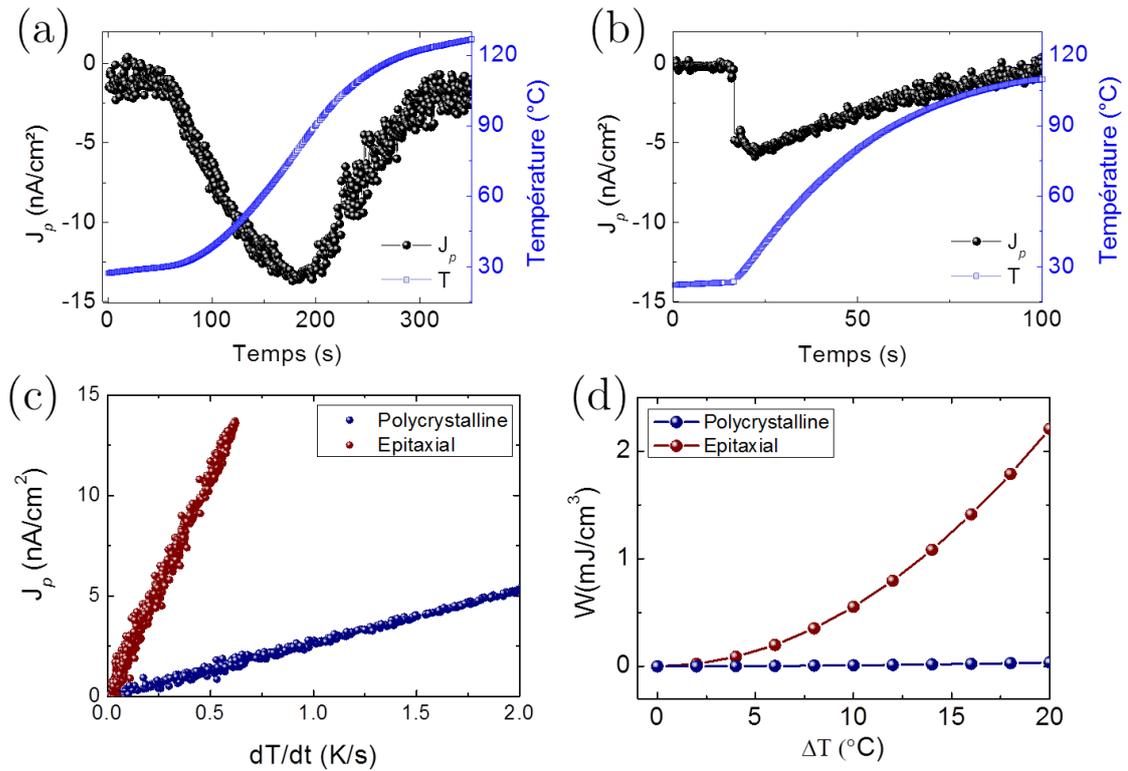


Figure 4.9: (a) et (b) Courant pyroélectrique mesuré pendant le chauffage de l'hétérostructure (a) PZT/SRO/STO/Si et (b) PZT/Pt/Ti/Si. (c) Variation de la densité de courant pyroélectrique en fonction de la vitesse de chauffage pour les deux hétérostructures. (d) évolution de la densité d'énergie pyroélectrique convertie en fonction de la variation de la température pour les deux hétérostructures

D'après la proportionnalité entre la vitesse de chauffage et l'amplitude du courant pyroélectrique généré, cette dernière devrait être supérieure sur l'échantillon polycristallin (la rampe de chauffage plus élevée). Les résultats mesurés sont montrés dans la Figure 4.9 (a-b). La densité de courant surfacique généré est plus importante sur PZT/SRO/STO/Si malgré le plus faible dT/dt . Les coefficients pyroélectriques extraits sont très différents de prêt d'un ordre de grandeur de, -230 et -29 $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le PZT/SRO/STO/Si et le PZT/Pt/Ti/Si, respectivement (Figure 4.9 (c)). Le

coefficient pyroélectrique est la somme de trois contributions majeures: intrinsèque, extrinsèque et secondaire (voir 1.2.4). L'effet intrinsèque, qui est dû à la variation de la polarisation rémanente avec la température et mesuré précédemment (Figure 4.8), est similaire dans les deux structures. L'effet secondaire, lié aux contraintes de dilatation thermique et l'effet de la piézoélectricité dans la couche, est défini par le substrat et devrait donc être le même pour les deux hétérostructures, puisque elles sont réalisées sur le même substrat: Si(001). Par déduction, cette différence est probablement liée à l'effet extrinsèque qui est dû à la dépendance du mouvement des parois de domaines à la température. Cet effet doit naturellement être plus important dans une structure polycristalline (même texturée) dans laquelle de nombreux joints de grains et parois de domaines existent. Les énergies pyroélectriques converties sont tracées en fonction du changement de la température dans la Figure 4.9 (d). Elles sont beaucoup plus élevées pour le PZT épitaxié que sur celui polycristallin de prêt de deux ordres de grandeur. Par exemple, pour un changement de température de 10 °C, elles sont respectivement de 0.24 et $3.4 \cdot 10^{-3}$ mJ cm⁻³ par cycle thermique.

4.4 Influence de la configuration de mesure électrique: Top-Top et Top-Bottom

La configuration de mesure correspond à la manière de connecter l'échantillon pour faire les mesures électriques. Dans notre cas, deux configurations de mesures sont possibles : la "Top-Bottom" (T-B) et la "Top-Top" (T-T) comme présenté ci-après. Dans la configuration T-B (Figure 4.10 (a)), les deux électrodes, supérieures et inférieures sont connectées. La mesure dans cette configuration peut être asymétrique si l'électrode supérieure et l'électrode inférieure sont de matériaux différents puisque les interfaces électrode inférieure-isolant et isolant-électrode supérieure sont différentes. Dans la configuration Top-Top, les connexions électriques se font sur deux électrodes supérieures. La capacité mesurée correspond donc à celle de deux condensateurs identiques en série connectés par l'électrode inférieure (Figure 4.10 (b)). Dans l'idéal, l'équivalent de la mesure sera celui d'une capacité d'une seule couche d'épaisseur double. L'asymétrie des interfaces est annulée dans ce cas. Cependant, l'hypothèse justifiant cette mesure est que les condensateurs utilisés sont parfaitement isolants ce qui n'est pas toujours le cas. (Par exemple pour les couches de PZT, bien que la polarisation rémanente soit la même et reproductible, une diversité des courants de fuites a été observée sur différents condensateurs). Ce type de mesure peut induire d'autres phénomènes notamment le piégeage des charges électriques entre

les armatures des deux condensateurs et peuvent compliquer l'interprétation de la mesure. Cette configuration est utilisée uniquement dans ce paragraphe pour faire la comparaison, bien que de nombreux cycles d'hystérésis ferroélectriques (P-E) de la littérature sont réalisés dans cette configuration Top-Top [78], [118], [175].

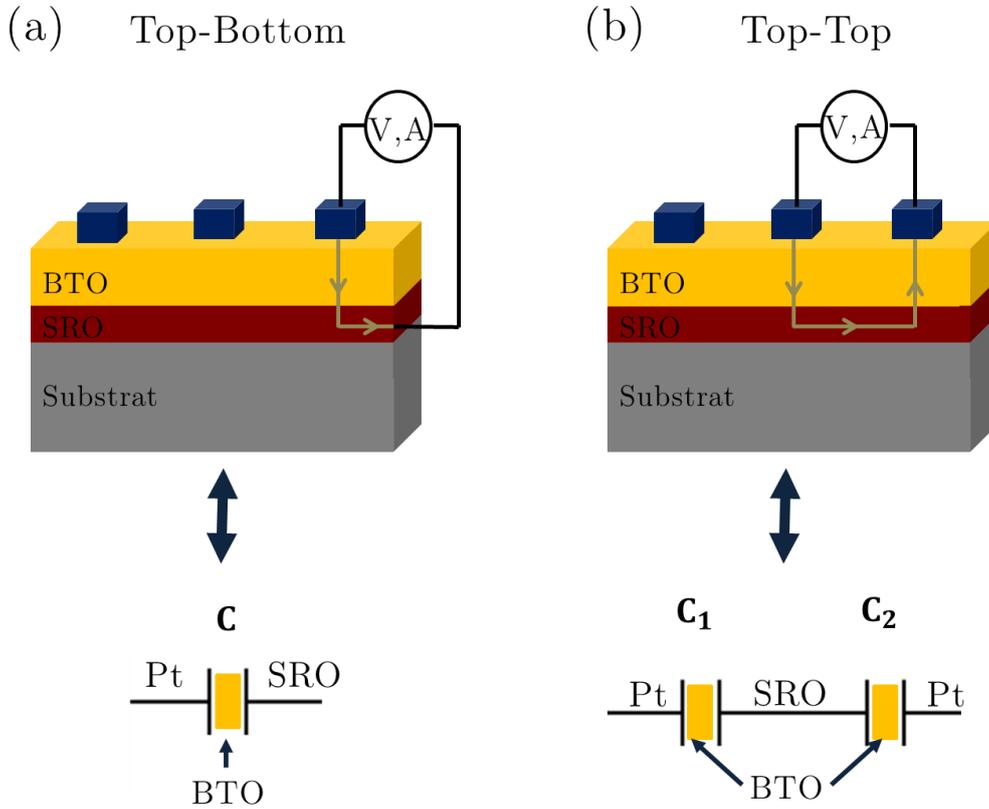


Figure 4.10: Schémas décrivant les configurations de mesure (a) Top-Bottom et (b) Top-Top

Les deux configurations de mesures sont utilisées sur l'échantillon de BTO/SRO/STO/Si(001) avec des électrodes supérieures circulaires de $50\mu\text{m}$ de diamètre en Pt. Le train d'impulsions PUND est appliqué à travers une pointe sur une électrode de Pt. Dans le premier cas (T-B), la réponse est mesurée à travers une pointe sur l'électrode inférieure et dans le deuxième cas (T-T) sur une autre électrode de Pt de même taille. En configuration T-B, un fort courant de conduction traverse la couche en appliquant les impulsions de tension négative (Figure 4.11 (a)). Cette composante de courant (de l'ordre du mA), qui représente les fuites passant par le matériau, est très importante par rapport au courant de retournement de polarisation et de déplacement qui deviennent non distinguables dans le courant mesuré. Le résultat de ce courant est un cycle complètement ouvert et déformé ne donnant aucune information sur la ferroélectricité du matériau (Figure 4.11 (c)). La solution qui pourrait être proposée pour remédier à ce problème serait de remplacer le Pt des

électrodes supérieure par du SRO afin d'avoir un condensateur symétrique. En configuration T-T, les courants de conduction sont réduits grâce la symétrie de la configuration. Le résultat donne des cycles PN et PUND de forme pouvant être vue dans les publications (Figure 4.11 (b, d)). Cette mesure a permis d'obtenir des hystérésis P-E, toutefois l'origine de la charge mesurée n'est pas peut être pas d'origine ferroélectrique (effet mémoire).

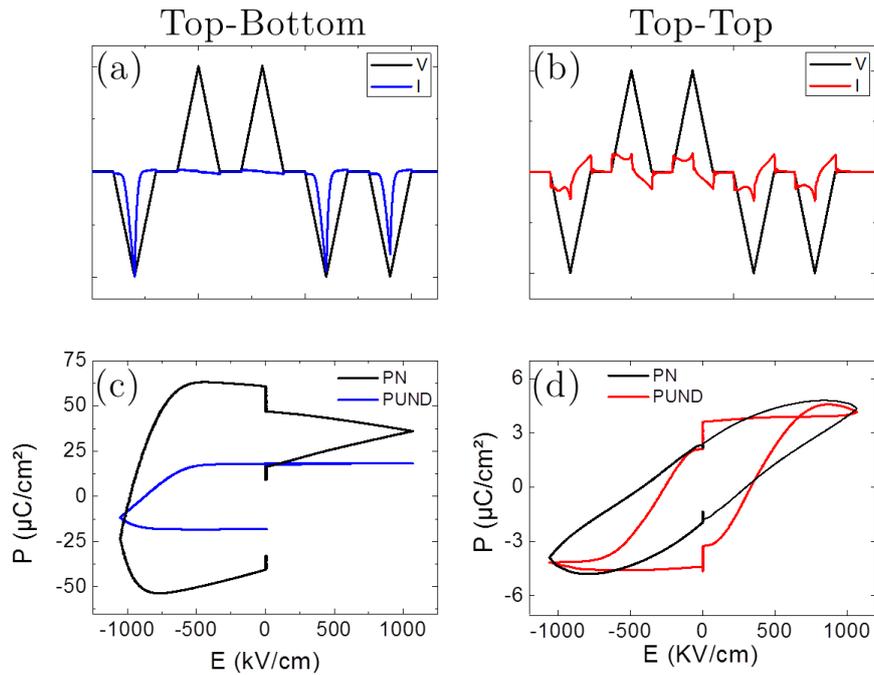


Figure 4.11: (a,b) Chronogramme de la tension appliquée et du courant correspondant en configuration (a) T-B et (b) T-T. (c) et (d) cycles PN et PUND extraient respectivement de (a) et (b)

Le résultat de mesure de cette configuration n'est pas une preuve de la ferroélectricité d'un matériau si celle-là n'a pas été prouvée par la mesure T-B. Par exemple, des cycles d'hystérésis de charge ont été mesurés à l'INL par N. Baboux sur une couche fine (5 nm) de SiO_2 en utilisant la configuration T-T. N. Baboux a montré que le résultat trouvé est semblable à celui d'un empilement capacitif d'une mémoire EEPROM (Electrically-erasable programmable read-only memory) (Figure 4.12) appuyant le fait que la charge mesurée précédemment correspond à la charge stockée en mémoire et ne correspondant évidemment pas à un signal ferroélectrique. Bien que la forme de ces cycles soit suspecte, cette mesure a permis de mettre en question la configuration T-T.

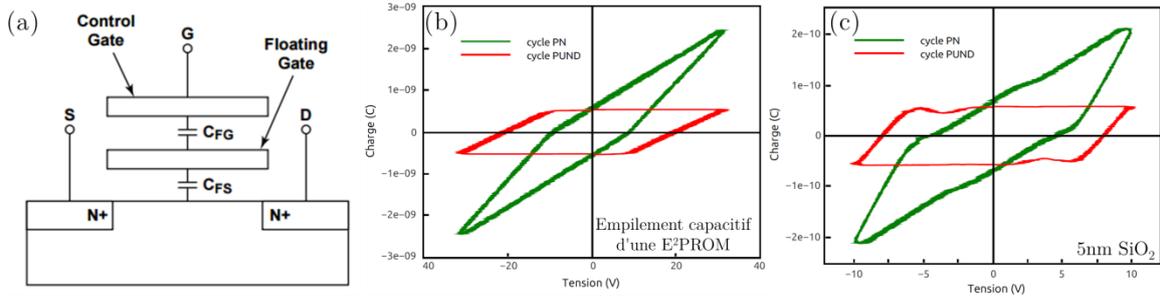


Figure 4.12: (a) Structure de la mémoire E2PROM. (b-c) Cycles de charge en PN et PUND sur (b) un empilement capacitif d'une mémoire E2PROM et (c) une couche de SiO₂ mesuré en configuration T-T.

Toutefois, pour une couche bien diélectrique (isolante), les propriétés ferroélectriques et diélectriques issues des deux mesures T-B et T-T ne doivent pas être différents. Une couche de PZT est un bon exemple pour cela. Les résultats P-E en PN et PUND des deux mesures T-T et T-B sont montrées dans la Figure 4.13 sur la couche de PZT dont les courants de conduction sont négligeables.

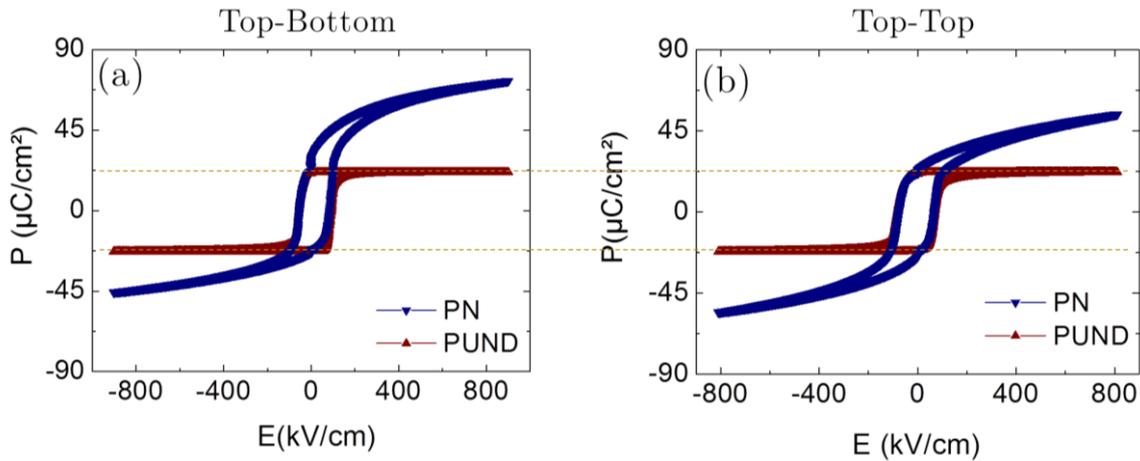


Figure 4.13 : Cycle d'hystérésis PN et PUND mesurés sur un condensateur de Pt/PZT/SRO sur STO(001) en configuration (a) T-B et (b) T-T.

La mesure T-B est effectuée entre une électrode de 100×100 μm² et la couche inférieure de SRO, et la T-T entre deux électrodes de 100×100 μm². La P_r mesurée est exactement la même de 22 μC.cm⁻² avec les deux configurations que ce soit en PN ou en PUND. Les cycles PUND sont symétriques dans les deux cas. Toutefois une symétrie parfaite du cycle PN est observée en T-T ($P_{s+} = P_{s-}$) mais pas en T-B ($P_{s+} \neq P_{s-}$). Ceci est probablement dû à l'asymétrie des électrodes qui sera montrée dans ce qui suit.

Toutes les mesures diélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques dans ce travail sont faites en configuration T-B (sauf dans cette section).

4.5 Effet de l'asymétrie des électrodes

Les caractéristiques I-V, C-V et P-E des ferroélectriques montrent souvent une certaine symétrie suivant l'un ou les deux axes. Toutefois des modifications des formes de ces courbes peuvent être observées dans certaines structures ou compositions ou après avoir subi une certaine histoire thermique ou électrique. Les modifications de forme les plus fréquentes des cycles d'hystérésis P-E se manifestant par [208] *i)* une constriction des boucles dans la région $E \approx 0$ quand la P_r est proche de zéro, *ii)* une ouverture des cycles à $E = 0$ qui sera étudiée et montrée dans 5.2. *iii)* une asymétrie des boucles P-E sous la forme d'un décalage le long de l'axe P et/ ou E qui peut être due à une asymétrie du condensateur plan sera montrée dans ce paragraphe.

4.5.1 Cas du PZT

Au cours des mesures électriques sur les structures MIM, deux interfaces métal-ferroélectrique sont mises en jeu et peuvent avoir un impact important sur les résultats. Sur la capacité de Pt/PZT/SRO sur STO(001), une asymétrie de la polarisation a été observée précédemment (Figure 4.13 (a)) sur les cycles P-E mesurés en mode PN ($P_{s+} = 72 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $P_{s-} = 72 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$). Cependant, la polarisation du cycle PUND correspondant est symétrique ($P_{r+} = 22 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $P_{r-} = -22 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$). Donc cette asymétrie n'est pas liée à une asymétrie du phénomène de retournement des domaines ferroélectriques dans la couche puisque des courants de retournement I_{FE} équivalents sont observés en positif et en négatif ($I_P - I_U = I_N - I_D$). Toutefois une inégalité entre les courants $I_\varepsilon^p + I_C^p$ et $I_\varepsilon^n + I_C^n$ est observée, dans la Figure 4.14 (a), suite à l'application des impulsions de tension positive U et négative D. Cette inégalité se traduit par l'asymétrie du cycle PN où toutes les contributions sont représentées. Une asymétrie de E_c est aussi constatée. Une asymétrie de la courbe C-V est aussi observée. Q.Liu a montré dans sa thèse [156] que les cycles PN sont symétriques quand la structure est symétrique, i.e. les mêmes matériaux (notamment SRO) étaient utilisés en tant qu'électrode inférieure et supérieure.

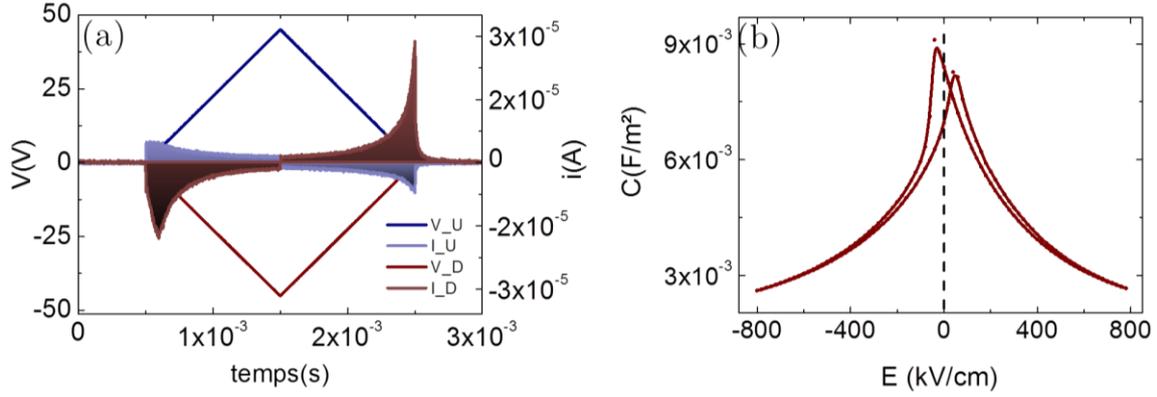


Figure 4.14 : (a) Courant mesuré suite aux excitations des impulsions U et D mesuré sur Pt/PZT/SRO/STO. (b) $C(E)$ mesurée sur Pt/PZT/SRO/STO.

Cette asymétrie est donc due à la différence entre les interfaces de la capacité : électrode supérieure – ferroélectrique (Pt/PZT) et ferroélectrique – électrode inférieure (PZT/SRO), ce qu’explique Pintilie *et al.* par les différences de travail de sortie entre les métaux [209], [210] et que montre l’asymétrie de la mesure $C(V)$ (Figure 4.14 (b)). Quand le courant de conduction est négligeable, comme c’est le cas pour ces couches épaisses de PZT, l’asymétrie des interfaces n’affecte pas énormément la réponse en PUND puisque le courant de changement de polarisation est toujours distinguée et est le même dans les deux sens de polarisation. Cependant, cet impact peut être plus dramatique avec d’autres matériaux comme montré dans la suite.

4.5.2 Cas du $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ fait par PLD

Le $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ est généralement paraélectrique ($P_r = 0$ [211]) dans son état massif à la température ambiante puisque sa T_c est très proche de celle-ci [186]. Les différentes caractéristiques structurales (comme déjà montré dans le chapitre 3) et électriques des matériaux peuvent changer en couche mince à cause des contraintes d’épithaxie. Pour les matériaux ferroélectriques, ces changements se manifestent notamment par un décalage de la T_c vers les hautes températures et l’augmentation de la P_r quand le matériau est en contrainte de compression sur le substrat [56], [187], [212]. On s’intéresse dans un premier temps à des couches de $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ élaborées par PLD déjà présentées dans 3.7.

Une impulsion NDPU est appliquée sur une capacité de Pt/ $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ /SRO/STO(001), le résultat est présenté dans la Figure 4.15. Une augmentation des courants de fuite à champ fort (vers les maximums de tensions) sur les courants correspondants aux impulsions N et D est observée à la température

ambiante et pour des températures proches (± 20 K). Cependant, le courant de changement de polarisation reste toujours bien distinct (pics de courant séparés). On peut remarquer aussi une inégalité des contributions non-ferroélectriques sur les courants (due à une inégalité des courants de déplacement diélectrique et courants des fuites) sur ces mêmes impulsions (Figure 4.15 (b)). En conséquence le cycle d'hystérésis P-E correspondant sera déformé (ouvert) après la soustraction des courants entre N et D. Dans ce cas, l'hypothèse proposée pour la technique de PUND n'est pas vérifiée (voir 2.4.3). Cependant, l'application de la technique PUND est valable entre les deux impulsions P et U.

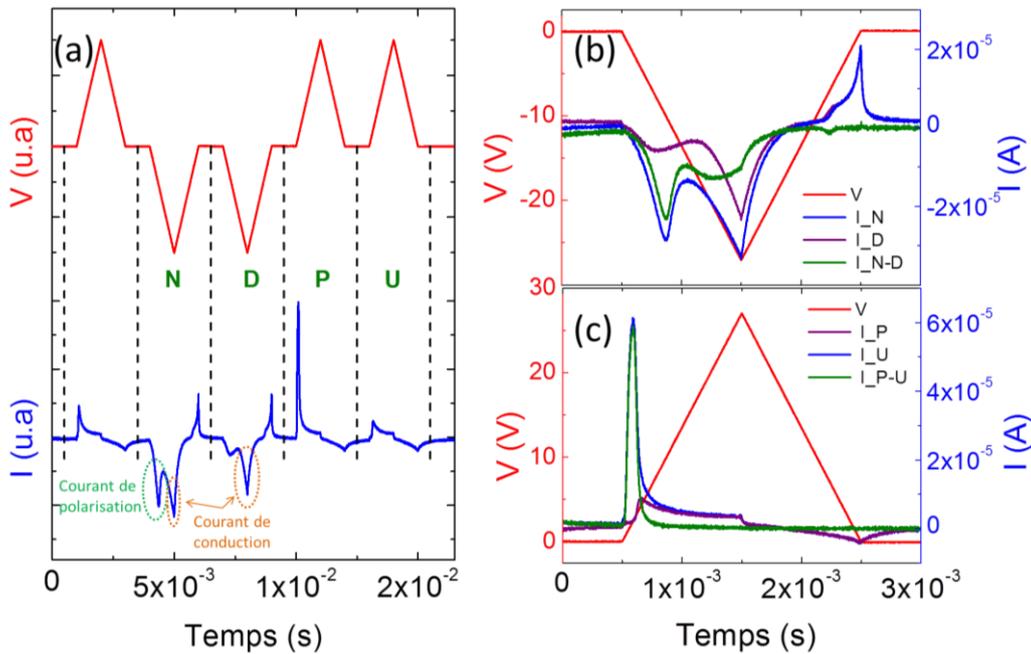


Figure 4.15 : (a) Chronogramme de la tension appliquée et du courant correspondant mesuré sur Pt/BSTO/SRO/STO. (b) tension et courant des impulsions N et D ainsi que le courant N-D (c) tension et courant des impulsions P et U ainsi que le courant P-U

Il est bien clair que les courants de fuite et de déplacement sont égaux sur les deux impulsions donc la soustraction P-U donne uniquement la contribution du courant de retournement de la polarisation (Figure 4.15 (c)). L'origine de cette anomalie sur les signaux négatifs vient probablement de l'asymétrie du condensateur, de la nature des différentes électrodes supérieures et inférieures (Pt et SRO) [210], [213], [214]. Quand une électrode supérieure de SRO est utilisée, un changement du signal mesuré est observé. Les courants de conduction constatés à hautes tensions avec l'utilisation de Pt comme électrode supérieure, sont réduits avec le SRO et le courant de changement de polarisation est ainsi plus distinguable (Figure 4.16). Ceci facilitera l'étude en température des propriétés ferroélectriques et pyroélectriques.

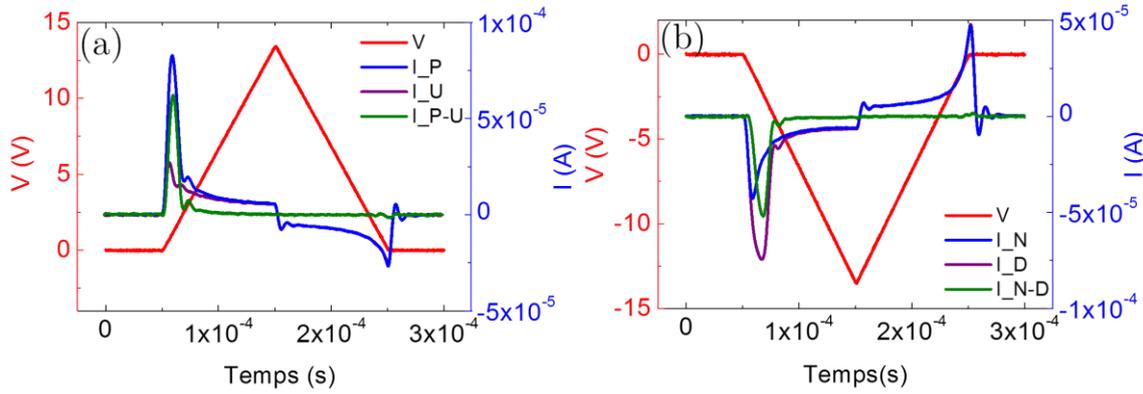


Figure 4.16: Chronogramme de la tension appliquée et du courant mesuré sur SRO/BSTO/SRO/STO. (a) tension et courant des impulsions P et U ainsi que le courant P-U (b) tension et courant des impulsions N et D ainsi que le courant N-D

La ferroélectricité est censée décroître avec la température, l'échantillon de SRO/BSTO/SRO/STO a été donc refroidi à l'azote à 80 K dans le cryostat, puis chauffé progressivement pour mesurer des cycles P-E à différentes températures.

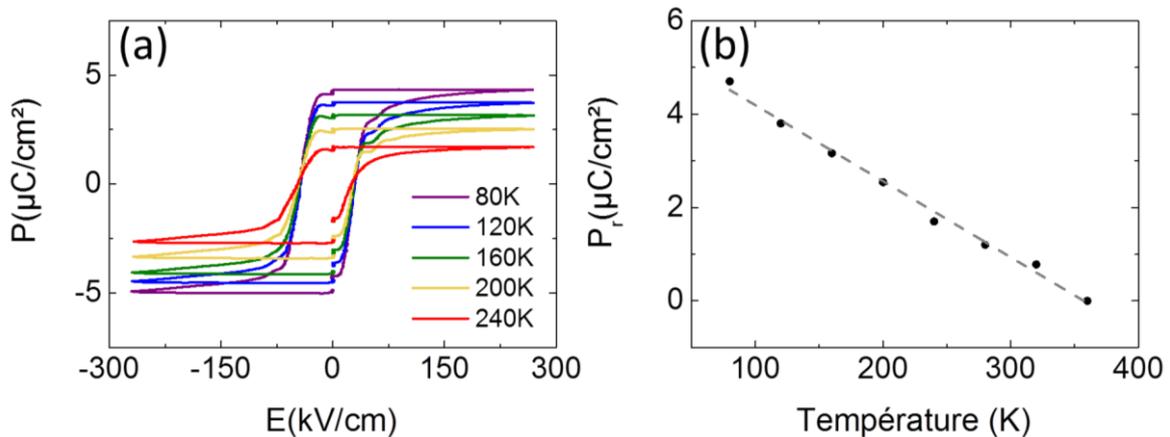


Figure 4.17: (a) Cycles d'hystérésis PUND mesurés hors plan à différentes températures stabilisées pour l'heterostructure SRO/BSTO/SRO/STO(001). (b) Variation de la polarisation rémanente en fonction de la température.

Des cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E sont mesurés en PUND dans la direction hors plan à différentes températures de l'échantillon entre 80 K et 360 K (Figure 4.17 (a)). A la température ambiante la P_r se trouve donc toutefois faible mais non-nulle et est de $0.95 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci met en évidence la tétragonalité (toutefois faible) du BSTO épitaxié sur STO à la température ambiante induite par contraintes de compression dans le plan. Cette valeur de P_r pourrait paraître faible mais est en accord avec les prédictions théoriques de Ban *et al.* [215]. La P_r calculée est dépendante de l'épaisseur. La P_r d'une couche de 300 nm de BSTO sur STO(001) est ~ 2

$\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et est encore décroissante avec l'augmentation de l'épaisseur [215]. Donc avec 500 nm d'épaisseur, la valeur de $0.95 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ est justifiée. La variation de la P_r en fonction de la température entre 80 et 360 K est présentée dans la Figure 4.17 (b). Le coefficient pyroélectrique p extrait (de la même façon que dans 4.2.1) est de $-170 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. D'après des calculs théoriques avec un modèle modifié de la théorie de Landau, le coefficient pyroélectrique est fortement dépendant de l'état de contrainte dans le plan de la couche de BSTO sur le substrat [216]. La couche de BSTO possède un paramètre de maille semblable à celui du bulk (Figure 3.40), ce qui pourrait expliquer la valeur relativement faible par rapport à d'autres travaux [217].

4.5.3 Cas du BaTiO_3 fait par PLD

Les deux électrodes supérieures en Pt et SRO sont aussi utilisées pour mesurer les propriétés électriques des couches de BTO réalisées par PLD sur $\text{SRO}/\text{STO}/\text{Si}(001)$. Les propriétés structurales sont montrées dans 3.7.

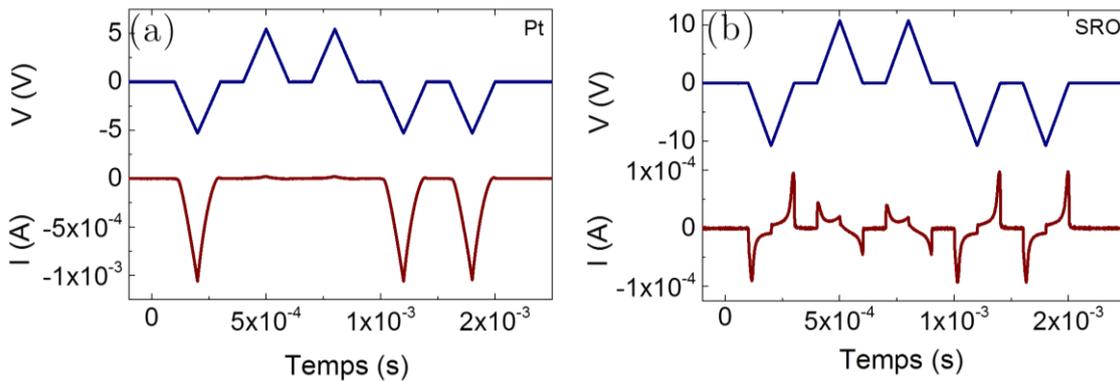


Figure 4.18: Chronogrammes de la tension appliquée et du courant mesuré sur (a) Pt/BTO/SRO/STO et (b) SRO/BTO/SRO/STO.

Avec l'électrode supérieure en Pt, aucun courant de basculement de polarisation n'a pu être mesuré. Les grandes valeurs des courants de conduction, apparaissant surtout à la suite des impulsions négatives, l'emportent sur le signal mesuré et masquent toutes autres contributions pouvant exister (Figure 4.18 (a)). Le cycle P-E extrait de ce type de chronogramme est complètement ouvert et ne donne aucune information fiable sur la polarisation de la couche. Quand le SRO est utilisé comme électrode supérieure, un chronogramme de courant complètement différent est observé (Figure 4.18 (b)). Les courants de conduction sont devenus beaucoup plus faibles et similaires en positif et négatif. Ainsi la discrimination des différentes contributions dans le courant mesuré est possible. En outre, la différence entre les courants P-U ou

N-D est très faible, donnant une polarisation rémanente aussi faible, comme le montre le cycle à température ambiante dans la Figure 4.19 (a). A plus basse température, la polarisation rémanente devrait s'améliorer. L'échantillon est donc refroidi à 80 K puis réchauffé à différentes températures stabilisées.

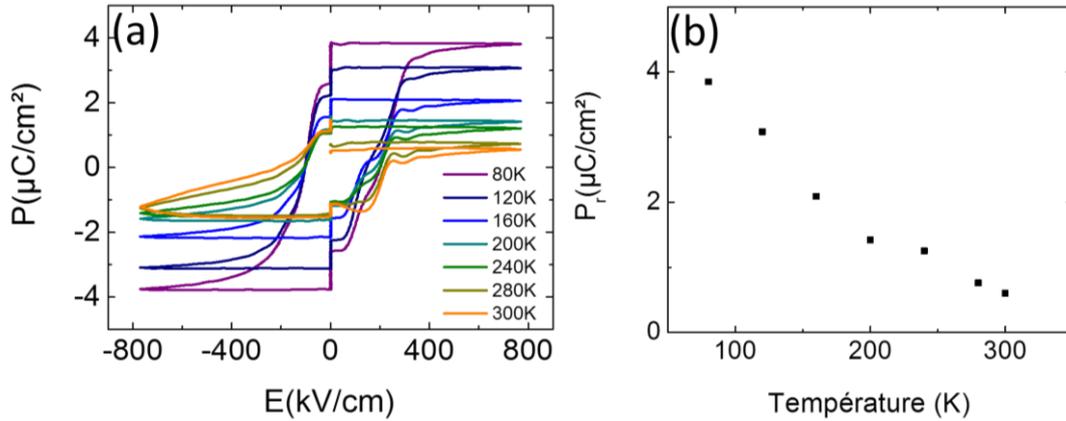


Figure 4.19: (a) Cycles d'hystérésis PUND mesurés hors plan à différentes températures stabilisées pour l'heterostructure SRO/BTO/SRO/STO/Si(001). (b) Variation de la polarisation rémanente en fonction de la température

La Figure 4.19 (a) montre les différents cycles PUND mesurés. La polarisation rémanente est en effet plus grande à plus basse température, mais reste faible comparée à d'autres travaux. Par exemple, une P_r de l'ordre de $6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ est mesurée sur BTO par Scigaj *et al.*[175], [218]. Toutefois ces valeurs mesurées peuvent être surestimées à cause de l'emploi de la configuration T-T. D'un autre côté, la couche conductrice utilisée pour faire l'électrode inférieure est LaNiO_3 [218] qui induit plus de contrainte de compression dans le plan par rapport à la couche de SRO. L'évolution de la P_r avec la température est tracée dans la Figure 4.19 (b). Le coefficient pyroélectrique issu de ces mesures varie entre $-207 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ (entre 80 K et 200 K) et $-86 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ (entre 200 K et 300 K) comparable (et un peu inférieure pour $-86 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) aux valeurs reportés dans la littérature [40]. Un changement de pente est observé entre 200 et 240 K. Ceci laisse penser à un changement de phase FE-FE dans le BTO surtout que la même constatation est faite sur la courbe de changement de la constante diélectrique avec la température (Figure 4.20). D'après le diagramme de phase du BTO massif [115], celui-ci passe de la phase rhomboédrique à la phase orthorhombique vers 180 K et de la phase orthorhombique à la phase quadratique vers 270 K. Toutefois l'augmentation du coefficient pyroélectrique qui est censé accompagner une transition de phase n'est pas observée ici.

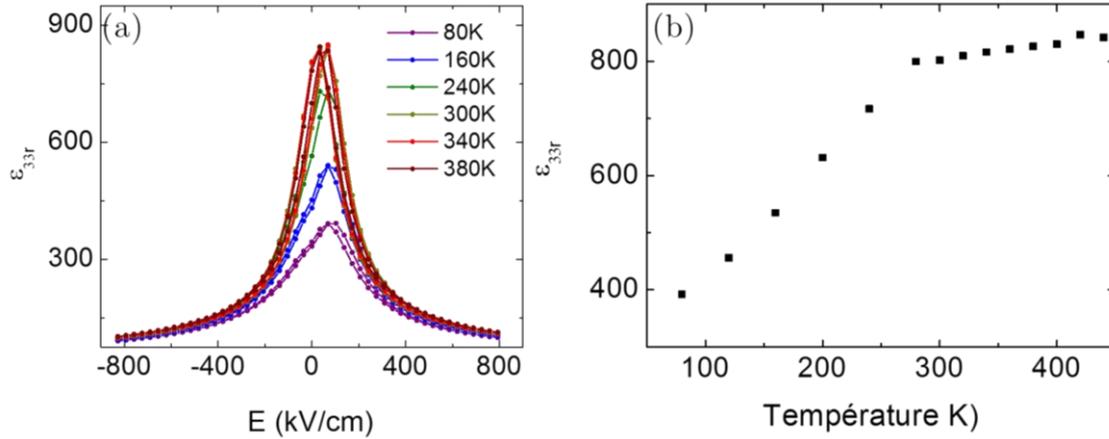


Figure 4.20 : Permittivité relative extraite à partir des mesures C-V mesurées à différentes températures sur SRO/BTO/SRO/STO/Si(001). (b) Variation de ϵ_r (à champ nul) en fonction de la température.

4.6 Effet des lacunes d'oxygène sur les propriétés du BTO

4.6.1 Caractérisations macroscopiques

Les couches de BaTiO_3 élaborées par MBE montrent un niveau de courant de conduction traversant les couches très important ne permettant pas de discerner les autres courants possibles. Un exemple des signaux mesurés sur une capacité de Pt/BTO/Nb:STO est présenté dans la Figure 4.21 (a). Ce résultat peut être attendu puisque les couches faites en MBE sont généralement lacunaires en oxygène. La sous-oxydation des couches se manifeste généralement par la dégradation des propriétés diélectriques et l'augmentation de la conductivité [219]–[223]. Pour cela les recuits post-dépôt sont faits [221] et une amélioration du caractère diélectrique dans la couche est observée. Dans la Figure 4.21 (b), on remarque que le passage d'un caractère conducteur ohmique (IV linéaire à la sortie de la MBE) à un diélectrique avec un seuil différent de zéro. Cependant le courant de changement de polarisation reste toujours non discernable. Pintilie [214] a aussi observé des courants de conduction très élevés et pouvant masquer la ferroélectricité dans une couche de PZT épitaxiée de très haute qualité comparée à une couche de PZT présentant des défauts. Il explique cela par la faible résistivité et plus grande mobilité et densité des charges dans la couche PZT de haute qualité cristalline. Les défauts de structure, en particulier les joints de grains, dans les couches de qualité cristalline inférieure, ont une incidence sur le transport de charge soit par piégeage des porteurs donc réduction de leur concentration ou par la diffusion qui réduit leur mobilité. Ceci est la cause d'une aug-

mentation significative de la résistivité dans la couche se traduisant par une densité de courant plus faible par rapport aux couches épitaxiées de haute qualité.

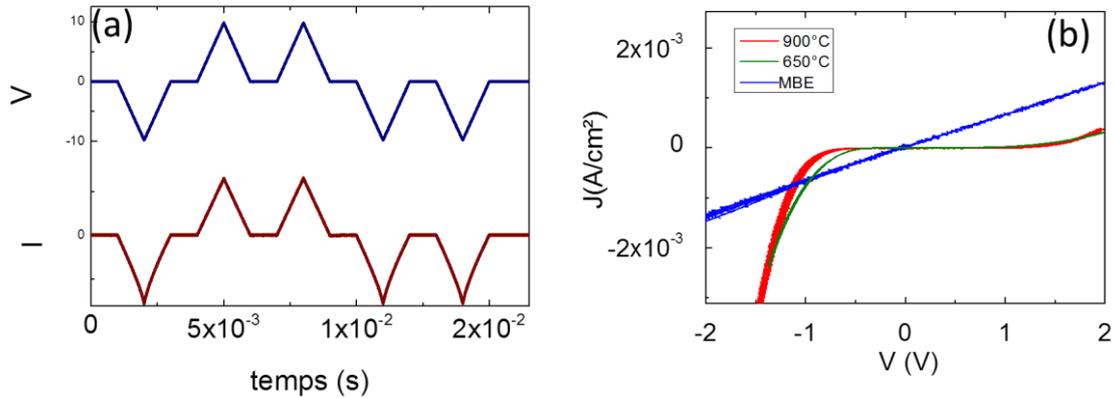


Figure 4.21: Chronogrammes de la tension appliquée et du courant mesuré sur Pt/BTO/Nb:STO (a) I-V mesuré après recuits à différentes températures.

Vu la très haute qualité cristalline des couches de BTO faites en MBE, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la démonstration de Pintilie est susceptible d'expliquer les niveaux élevés des courants de conduction observés dans ces couches de BTO. D'un autre côté, les conditions de mesure utilisées ne sont pas encore optimales surtout l'utilisation d'électrode en Pt semble ne pas être le meilleur choix d'après les résultats sur le BTO par PLD.

Dans le cadre de la thèse de S. Martin [224], se déroulant en parallèle avec cette thèse et portant sur la caractérisation ferroélectrique multi-échelle, des caractérisations de PFM sont faites sur ces couches de BTO réalisées par MBE.

4.6.2 Caractérisation à l'échelle nanométrique

A plus petite échelle, trois motifs carrés sont successivement réalisés par une pointe PFM sur une couche de 30 nm de BTO/Nb:STO (élaborée à 500 °C sous une pression d'oxygène de 1.10^{-7} Torr): un carré externe de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ est écrit en appliquant une tension de +3 V, à l'intérieure duquel est écrit un domaine de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ avec une tension opposée (-3 V), et enfin un carré interne de $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ est de nouveau polarisé sous +3 V. Les domaines écrits par PFM sont visualisés à travers des images d'amplitude et de phase de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ montrées dans la Figure 4.22 (b), (c) où un contraste entre les domaines écrits et retournés est observé. Ce contraste des domaines sur la phase signifie dans la théorie de PFM que les domaines possèdent des états de polarisation opposés. En outre, l'évolution des domaines PFM (à

travers les images de phase) dans le temps est exposée dans la Figure 4.23. Une disparition progressive des motifs écrits due à la diffusion des domaines est observée. Après environ 1h, le contraste entre les domaines n'est plus observable.

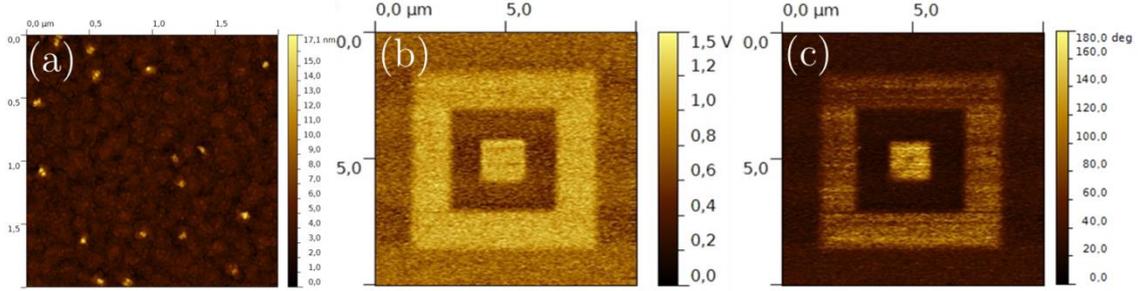


Figure 4.22 : Image de (a) la topographie de surface, (b) l'amplitude et (c) la phase des domaines écrits par PFM sur une couche de BaTiO₃. [réalisées par S.Martin]

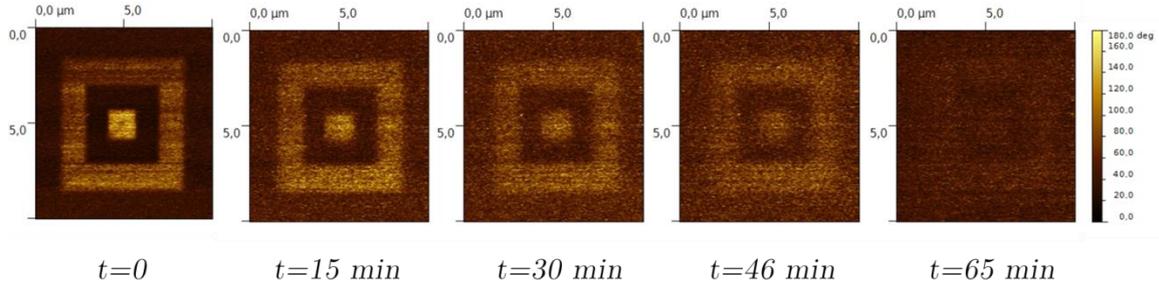


Figure 4.23: Evolution des images de phase de PFM dans le temps [réalisées par S.Martin]

Les parois de domaines abruptes au début deviennent indiscernables avec le temps jusqu'à disparaître après ~1h aussi. La disparition des domaines met en question leur origine ferroélectrique. La présence des lacunes d'oxygène dans la couche de BaTiO₃ fait par MBE est due aux faibles pressions d'oxygène dans la chambre de croissance. La diffusion des domaines peut être associée à la migration de ces lacunes d'oxygène sous la pointe. L'injection des espèces ioniques ou lacunaires dans les oxydes notamment l'injection des lacunes d'oxygène ou inversement la réduction provoquant le pompage ou l'annihilation des lacunes d'oxygène en surface grâce à l'oxygène de l'air sont possibles selon l'équation d'oxydo/réduction [223], [225] :



Où O_O^X est l'ion d'oxygène de valence 2 dans son site oxygène habituel, $V_X^{\bullet\bullet}$ est la lacune en oxygène doublement chargée positivement, O_2 l'oxygène gazeux et e' un électron.

La couche d'eau en surface de l'échantillon due à l'atmosphère ambiante constitue un électrolyte permettant un échange ionique ou lacunaire avec la couche de BTO et assiste probablement cette réaction électrochimique [226], [227]. La présence d'un ménisque d'eau entre la pointe et la couche favorise ces échanges ioniques [226]. Les lacunes d'oxygène en surface sont comblées par l'oxygène du milieu ambiant. Les réactions électrochimiques modifient localement les propriétés du matériau. Ces effets électrochimiques sont absents sous ultra vide. Une comparaison entre cette mesure et celle faite sous ultra vide permet de distinguer les différents origines de signaux et est montrée avec une étude plus approfondie sur les phénomènes d'origines non-ferroélectriques observés sur BTO dans la thèse de S. Martin [224].

Par ailleurs, Q. Liu [156] a montré la présence d'un contraste de domaines qui persiste sur un échantillon de PZT de 30 nm qui était fuitteux à l'échelle de la caractérisation macroscopique (conduction importante). Les deux mesures nano et macroscopique et semblent être complémentaires pour prouver la ferroélectricité d'un matériau.

En perspective de l'amélioration des propriétés macroscopique du BTO réalisé par MBE, l'utilisation d'autres électrodes supérieures (en SRO au lieu du Pt par exemple), d'une couche conductrice pour l'électrode inférieure et les post recuits des hétérostructures seraient envisageables. Des mesures des propriétés ferroélectriques à basses températures permettraient éventuellement de mieux les discerner les différentes contributions existantes dans la couche.

4.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à des études générales des propriétés diélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques sur des couches épitaxiées de PZT et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Dans une première partie l'anisotropie des propriétés a été montrée sur des couches de PZT réalisées sur substrat de STO et de Si. En comparant deux couches de 500 nm d'épaisseur de PZT, les mesures hors plan ont montré que la P_r est deux fois plus grande sur STO où la couche est majoritairement orientée c que sur Si où la couche est majoritairement orientée a . La constante diélectrique, qui a son maximum dans la direction perpendiculaire à la polarisation spontanée, est plus que deux fois supérieur sur Si que sur STO. Pour cette raison, le coefficient pyroélectrique mesuré en statique est aussi supérieur sur STO ($-680 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$) que sur Si ($-450 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$). Des mesures dans le plan *via* des peignes interdigités ont confirmé cette constatation. La P_r dans le plan est deux fois supérieure sur Si que sur STO. La permittivité relative

dans le plan sur STO est trois fois plus élevée que hors plan. Un coefficient pyroélectrique mesuré dans le plan de $-285 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ sur Si est inférieur à celui hors plan et à celui sur STO. Ceci est en accord avec les mesures XRD en fonction de la température qui ont montré une augmentation des domaines a avec la température. La décroissance de la P_r dans le plan devient donc moins importante.

Une différence drastique a été ensuite observée sur les mesures pyroélectriques directe entre une couche de PZT épitaxiée sur Si et une autre polycristalline, où la variation des polarisations spontanées hors plan en fonction de la température (mesures pyroélectriques indirectes) était similaire. Le courant pyroélectrique mesuré directement pendant une variation de température était ~ 10 fois plus grand sur un échantillon épitaxié, mettant en évidence l'importance de la contribution extrinsèque liée au mouvement des parois des domaines.

Ensuite, la forte influence de la configuration de mesure et d'asymétrie des électrodes sur les propriétés électriques a été montrée dans le cas des couches de PZT et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ élaborées par PLD. La configuration de mesure "top-top" ne change pas les propriétés ferroélectriques d'un matériau bien isolant (PZT) mais impacte fortement celles d'un échantillon ayant une conduction électrique non négligeable. D'un autre côté, l'asymétrie des interfaces des capacités MIM a aussi montré un effet important. En utilisant le Pt comme électrode supérieure, les courants de conduction étaient trop importants et masquaient les propriétés ferroélectriques des hétérostructures de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3/\text{SRO}/\text{STO}(/Si)$. Toutefois, avec les électrodes supérieures en SRO, la ferroélectricité et la pyroélectricité ont pu être mesurées mais ces effets restent faibles comparés à d'autres travaux.

Enfin, une caractérisation à deux échelles: nanométrique et macroscopique met en avant l'effet des lacunes d'oxygène dans les couches de BTO faites par MBE.

Chapitre 5 : Détails des mesures pyroélectriques et effet électrocalorique

5.1	Introduction	148
5.2	Mesures indirectes du coefficient pyroélectrique dans le PZT	148
5.2.1	Extraction du coefficient pyroélectrique à partir des cycles P-E.....	148
5.2.2	Influence de la relaxation ferroélectrique.....	151
5.3	Mesures pyroélectriques dynamiques à champ électrique nul	154
5.3.1	Mesure directe du courant pyroélectrique.....	154
5.3.2	Influence du mouvement des parois des domaines.....	157
5.3.3	Mesures pyroélectriques par des oscillations de températures.....	161
5.4	Mesures Dynamiques sous champ électrique	163
5.5	Discussion	167
5.6	Evaluation de l'effet électro-calorique dans le PZT	168
5.7	Conclusion	171

5.1 Introduction

Les propriétés pyroélectriques et spécifiquement l'extraction des coefficients pyroélectriques ont été étudiées dans le chapitre précédent d'une manière statique, celle de l'évaluation de la variation de la P_r en fonction de la température, dans le but de comparer des hétérostructures équivalentes ou différents matériaux. Il s'avère que cette méthode indirecte peut ignorer certaines contributions à la pyroélectricité dans la couche. Ce chapitre est donc consacré, en un premier lieu, à une étude détaillée des différentes contributions à l'effet pyroélectrique liées aux différentes techniques de mesures et d'extraction. En un second lieu, une évaluation de l'effet électrocalorique, à travers l'étude de l'aptitude de ces couches à un refroidissement suite à l'application ou la suppression d'un champ électrique, est présentée.

Les méthodes de détermination du coefficient pyroélectrique sont divisées en deux catégories: statique et dynamique et ont été présentées dans le chapitre 2. La méthode statique repose sur plusieurs mesures à des températures discrètes. La méthode de mesure dynamique implique une variation continue de la température et une mesure simultanée du courant pyroélectrique généré sans champ électrique appliqué. Le principe de la première méthode ne tient pas compte des effets (dynamiques) pouvant surgir pendant la variation de la température et dans la deuxième méthode, la détection d'autres courants non pyroélectriques pendant la mesure est possible. Une combinaison et corrélation des deux méthodes permet de distinguer les différents effets qui peuvent coexister.

5.2 Mesures indirectes du coefficient pyroélectrique dans le PZT

5.2.1 Extraction du coefficient pyroélectrique à partir des cycles P-E

Les mesures statiques indirectes du coefficient pyroélectrique sont basées sur une extraction à partir d'un autre paramètre qui peut être la polarisation rémanente (spontanée) [228] ou de saturation [229]. Nous montrons ici dans un premier temps la différence entre ces deux résultats et son origine. La Figure 5.1 (c) montre la variation des polarisations rémanentes et de saturation en fonction de la température mesurées sur un échantillon de 500 nm de PZT sur SRO/STO/Si(001). Les polarisations rémanentes à différentes températures sont facilement relevées par la méthode PUND (Figure 5.1 (a)). Les polarisations de saturation sont celles mesurées à fort champ

électrique (800 kV/cm) sur les cycles PN à chaque température (Figure 5.1 (b)). Les coefficients pyroélectriques sont de -480 et -320 $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ extraits respectivement à partir de la polarisation rémanente et de saturation, montrant que cette dernière varie moins que la rémanente avec l'augmentation de la température. En revenant aux origines de ces deux polarisations qui sont les courants I_P et I_U mesurés respectivement suite à l'excitation par les impulsions P et U du train PUND, des déductions peuvent en être faites.

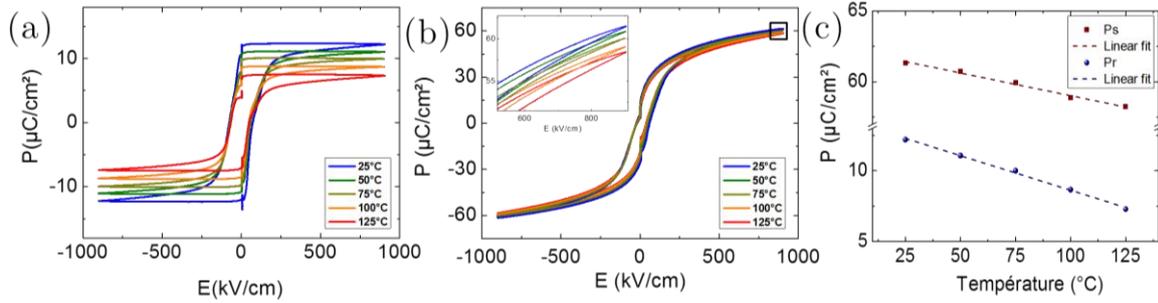


Figure 5.1 : Cycles d'hystérésis P(E) (a) PUND et (b) PN mesurés à différentes températures stabilisées pour l'heterostructure de PZT/SRO/STO/Si. (c) Variation des polarisations rémanente et de saturation en fonction de la température.

D'après les équations (2.8) et (2.9), la variation de la P_r en fonction de la température est une conséquence de la variation du courant I_{FE}^P uniquement (mesuré à partir de $I_P - I_U$) tandis que la variation de P_s est due à la variation de I_P qui comporte les courants de retournement des domaines, de déplacement et de conduction. Cette différence entre les deux coefficients pyroélectriques extraits est donc probablement liée à la variation des courants de déplacement et de conduction avec le changement de la température. Un suivi du courant I_{U_+} en fonction de la température doit permettre de confirmer cette hypothèse. La Figure 5.2 (b) montre la variation en fonction de la température de la polarisation P_{U_+} calculée à partir du courant I_{U_+} (courant de montée) mesurés à différentes températures. P_{U_+} est définie par $\frac{1}{A} \int_{t_0}^{t_{V_{Max}}} I_{U_+} dt$. C'est l'intégrale du courant dans le cadran vert de la Figure 5.2 (a). Un comportement linéaire croissant de P_{U_+} est observé entre 25 et 125 °C permettant d'extraire une pente de $\sim 170 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Comme déjà mentionné P_{U_+} désigne la polarisation non-ferroélectrique dans la couche, donc son évolution avec la température décrit celle de la contribution diélectrique et de conduction. L'augmentation de P_{U_+} et la décroissance de P_r avec la température explique le fait que la variation de P_s est inférieure à celle de P_r quand T augmente.

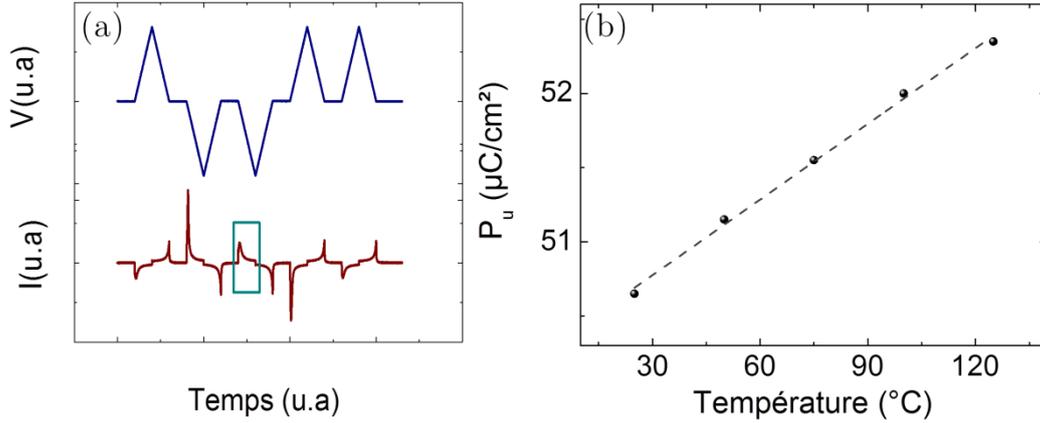


Figure 5.2: (a) Chronogrammes de courant et tension (b) Polarisation calculée à partir du courant mesuré suite à l'excitation par l'impulsion U (encadré en vert sur (a))

Vu les faibles courants de conduction traversant la couche de PZT, l'origine de cette variation est plutôt diélectrique. Une vérification peut être faite en calculant dP_ε/dT à partir des mesures directes de capacité. En effet :

$$P_\varepsilon = \frac{1}{A} \int_{V=0}^{V_{Max}} C(V) dV \quad (5.1)$$

La Figure 5.3 (a) montre les mesures directes de C-E (à 100 kHz) à différentes températures. L'augmentation de la capacité diélectrique observée avec l'augmentation de la température corrobore le fait que l'origine de la baisse en valeur absolue du coefficient pyroélectrique extrait à partir des P_s correspond à la contribution diélectrique dans la couche. L'évolution de P_ε , définie dans l'équation 5.1, avec la température est représentée dans la Figure 5.3 (b). L'égalité $dP_\varepsilon/dT = dP_{U+}/dT$ n'est pas vérifiée.

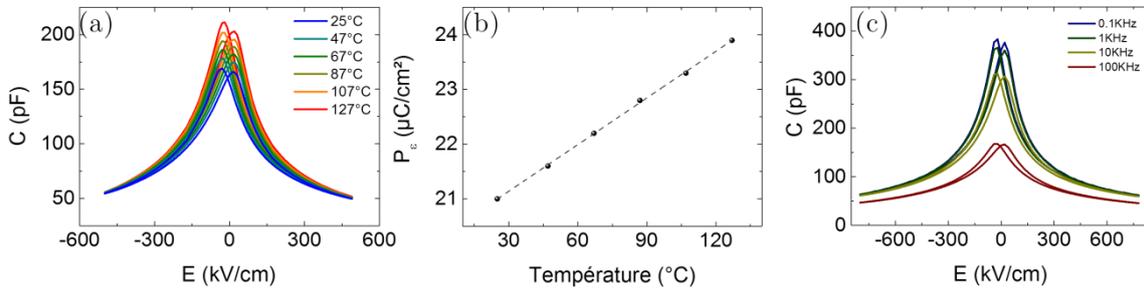


Figure 5.3: (a) Capacités C-E mesurées à différentes températures sur Pt/PZT/SRO/STO/Si(001). (b) Variation de P_ε en fonction de la température. (c) Capacités C-E mesurées à différentes fréquences.

Toutefois ceci n'est pas rédhibitoire puisque la Figure 5.3 (c) montre que le maximum de capacité est drastiquement dépendant de la fréquence de mesure donc la valeur

de $\int_{V=0}^{V_{Max}} C V dV$ n'est pas univoque mais c'est son sens d'évolution avec la température, à une même fréquence, qui est intéressant. L'augmentation linéaire de P_e avec la température est en bon accord avec l'hypothèse posée au début. Cette même démarche a été menée aussi sur l'échantillon de PZT/SRO/STO(001) où le coefficient pyroélectrique extrait de la variation de P_r est de $-680 \mu\text{C.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, celui extrait des P_s est de $-450 \mu\text{C.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et la variation dP_{U_+}/dT est de $200 \mu\text{C.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Ce résultat est également en accord avec l'explication proposée.

L'adoption d'une méthode ou de l'autre pour l'extraction du coefficient pyroélectrique à partir des mesures indirectes des cycles d'hystérésis $P(E)$ dépend donc de l'hypothèse qu'on pose au début. Si on suppose que l'effet pyroélectrique est dû uniquement à la variation du courant de renversement des domaines ferroélectriques avec le changement de la température, c'est de la variation de la P_r qu'il faut tenir compte, comme cela a été fait dans le chapitre précédent et suivant la définition du coefficient intrinsèque. Si on suppose que l'effet pyroélectrique englobe tous les changements surgissant dans le matériau après le changement de la température, il faut alors tenir compte de la P_s .

5.2.2 Influence de la relaxation ferroélectrique

Dans le paragraphe précédent le coefficient pyroélectrique a été calculé à partir des évolutions de la polarisation en fonction de la température, il est important donc de connaître l'état de stabilité de la polarisation initiale ainsi que son évolution avec le temps et avec le changement de la température. Pour cela nous étudions dans ce paragraphe le phénomène de relaxation ferroélectrique (perte de polarisation rémanente) dans les couches de 500 nm de PZT sur SRO/STO et sur SRO/STO/Si mesuré dans la direction normale au plan.

Nous proposons ici une méthode pour quantifier l'éventuelle perte de polarisation due à la relaxation. Celle-ci repose sur l'utilisation de deux signaux PUND (avec leur «setting pulse») séparés par un temps t_r (Figure 5.4 (a)). Suite à l'excitation du premier train, les domaines acquièrent une polarisation donnée qui doit rester stable et constante si mesurée après un certain temps dans un cas idéal. S'il y a une différence entre les courants mesurés pendant la dernière impulsion du premier train et la première impulsion du deuxième train celle-ci correspond à la polarisation perdue en relaxation ΔP_r pendant le temps t_r .

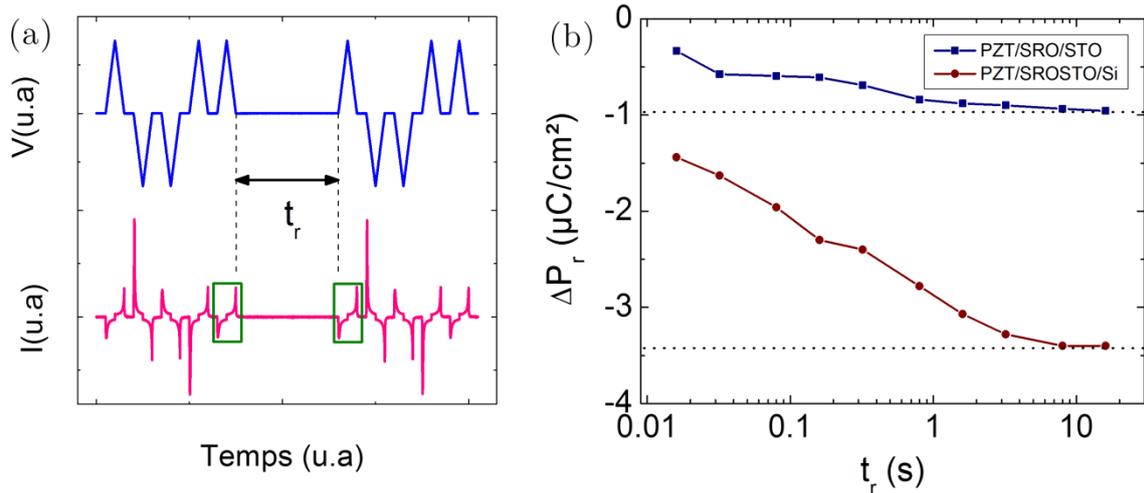


Figure 5.4 : (a) Principe de la mesure de la relaxation ferroélectrique des domaines polarisés (b) variation de la polarisation perdue en relaxation ΔP_r en fonction de t_r mesurée pour Pt/PZT/SRO sur STO et sur STO/Si.

De multiples mesures à différents t_r renseignent donc sur la cinétique de cette relaxation. La durée de t_r est alors fixée à différentes valeurs entre 16 ms (qui est la durée d'un train PUND) et 16 s. Au cours de ces mesures les temps de montée des impulsions de tension (de 50V V) et les temps entre les impulsions d'un même train sont gardés constants à $t_{\text{mon}} = 1$ ms. La Figure 5.4 (b) montre la variation de ΔP_r en fonction de t_r mesurée sur les deux hétérostructures PZT/SRO/STO et PZT/SRO/STO/Si. La relaxation est nettement plus importante pour la couche de PZT sur Si que pour celle sur STO. Les ΔP_r totales correspondantes sont respectivement de -3.4 et -0.95 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci correspond à une perte de 25 % et de 4.2 % par rapport aux polarisations initiales respectives de 13.2 et 22.5 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur Si et sur STO. L'impact de la différence de la structure cristalline entre les deux couches de PZT se manifeste encore une fois sur leurs propriétés ferroélectriques. Sur STO, quand t_r augmente de 16 ms à 0.8 s, ΔP_r décroît de -0.33 à -0.84 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et après ~ 1.6 s se stabilise à -0.95 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ qui correspond à une P_r relaxée de 21.55 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sur Si, après 16 ms la P_r a déjà perdu 1.44 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (soit 11% de la P_r initiale). La décroissance de ΔP_r est moins rapide que celle sur STO. Elle passe de -1.44 à -3.28 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ quand t_r passe de 16 ms à 3.2 s puis se stabilise au bout de ~ 5 s à -3.4 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondant à une P_r relaxée de 9.8 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Comparée aux variations de la P_r en fonction d'une variation de température due à l'effet pyroélectrique, la relaxation est loin d'être négligeable. A titre d'exemple, la P_r de la couche de PZT sur Si a baissé de 3.4 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ par relaxation. Une telle variation pourrait être obtenue quand la température de l'échantillon change de 25 °C à

~ 100 °C (soit $\Delta T = 75$ °C). Pour cela il faut connaître la dépendance de cet effet en température et en tenir compte pour les mesures de l'effet pyroélectrique. La relaxation est donc suivie en fonction de la température avec toujours $t_r = 16$ s (pour être certain que la relaxation soit complète et la P_r stable). Dans un premier temps, la Figure 5.5 (a) montre une comparaison de l'évolution de P_r avant et après la relaxation en fonction de la température sur la structure PZT/SRO/STO/Si. En valeur absolue, les P_r initiales sont bien supérieures à celles relaxées pour toutes les températures mais la différence est constante par rapport à la température donc il n'y a pas de différence notable entre les deux pentes. L'écart est quasi-constant entre les deux droites, et donc les relaxations absolues sont indépendantes de la température. Les coefficients pyroélectriques extraits sont de -450 et -420 $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivement avant et après relaxation. Par contre, si on s'intéresse à la polarisation relativement perdue, $\Delta P_r / T$ par rapport à la polarisation initiale P_r / T à chaque température (Figure 5.5 (b)), une tendance différente apparaît. Une augmentation de la relaxation relative en fonction de la température est observée en passant d'une perte de 14% à 80 K à 30.5% à 400 K. La relaxation relative est donc un phénomène thermiquement stimulé.

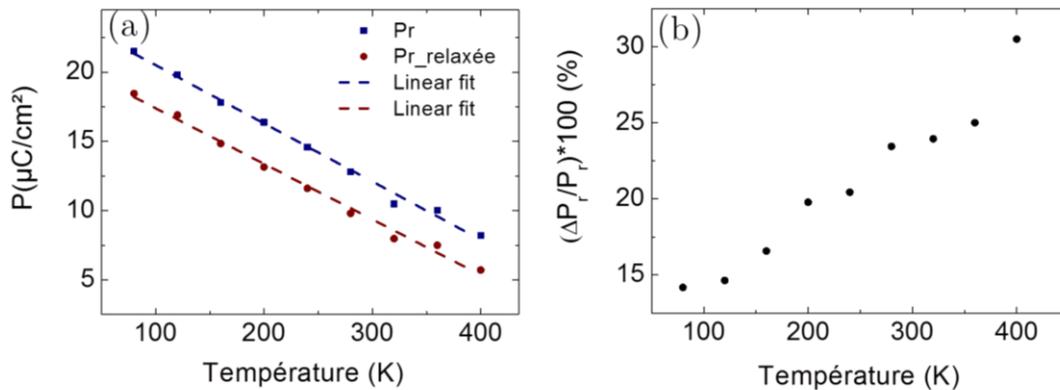


Figure 5.5: (a)Variation de la polarisation rémanente avant et après relaxation en fonction de la température (b) variation de la polarisation perdue en relaxation $\Delta P_r / T$ par rapport à la polarisation initiale P_r / T en fonction de la température mesurée pour Pt/PZT/SRO/STO/Si.

Vu la forte dépendance de la relaxation relative de la P_r à la température, il paraît donc indispensable d'en tenir compte lors des mesures des différentes caractérisations pyroélectriques (en température).

5.3 Mesures pyroélectriques dynamiques à champ électrique nul

Les méthodes de mesures dynamiques directes sont normalement plus utilisées dans la littérature pour étudier les propriétés pyroélectriques [37], [38] que celles statiques indirectes. Cependant de multiples phénomènes peuvent coexister dans ce type de mesures que nous essayons d'élucider ici.

5.3.1 Mesure directe du courant pyroélectrique

Avant de commencer les mesures dynamiques en fonction de la température et juste après avoir polarisé (étape de "poling") la capacité Pt/PZT/SRO sur STO/Si de taille $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ (afin d'orienter les domaines ferroélectriques vers le haut suite à l'application du train d'impulsion de tension NDPU), un courant est détecté à température constante, comme le montre la Figure 5.6. L'apparition de ce courant signifie une variation de la polarisation rémanente quand le champ électrique appliqué pour polariser l'échantillon s'est annulé, comme montré dans le paragraphe précédent. Ce courant correspond à une mesure directe de la relaxation. Le courant s'annule au bout d'environ 2 s qui est considéré comme suffisant au regard du phénomène de la relaxation ($t > 1\text{s}$) [230].

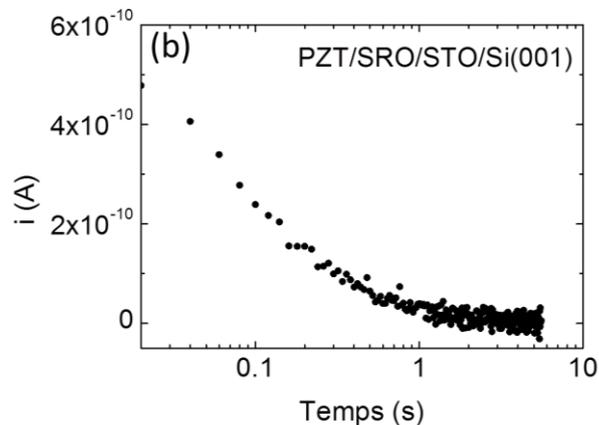


Figure 5.6 : Courant de relaxation mesuré après polarisation du condensateur Pt/PZT/SRO sur Si

Cette mesure est une confirmation des mesures de relaxation présentées précédemment, cependant une quantification exacte de la polarisation perdue n'est pas possible avec cette mesure puisqu' il s'écoule un temps difficilement contrôlable entre le moment de mesure et le moment où le champ s'annule (le début de la courbe manque pour des raisons expérimentales, il faut juste le prendre en considération dans les mesures dynamiques aussi).

Les mesures utilisant des rampes monotones de température, sont utilisées ici. Ce type de mesure est généralement désigné comme étant la technique de Byer-Roundy [125]. Dans ce cas, il peut être difficile de distinguer et de séparer le vrai courant pyroélectrique de toute dérive superposée ou courants stimulés thermiquement d'origine non pyroélectrique. La précision de cette mesure peut être améliorée en utilisant des rampes de température opposées. Etant donné que l'effet pyroélectrique est un processus réversible, le courant pyroélectrique généré par le chauffage doit être égal et de signe opposé à celui du refroidissement complémentaire. Ce qui pourrait permettre la séparation de la vraie réponse pyroélectrique des autres phénomènes. Pour cela nous montrons des mesures dynamiques faites en chauffage et en refroidissement sur une gamme de température relativement large de 280 à 440 K avec un ΔT de 40K à chaque fois. Ces mesures sont faites sur une capacité Pt/PZT/SRO sur STO/Si de taille $300 \times 300 \mu\text{m}^2$.

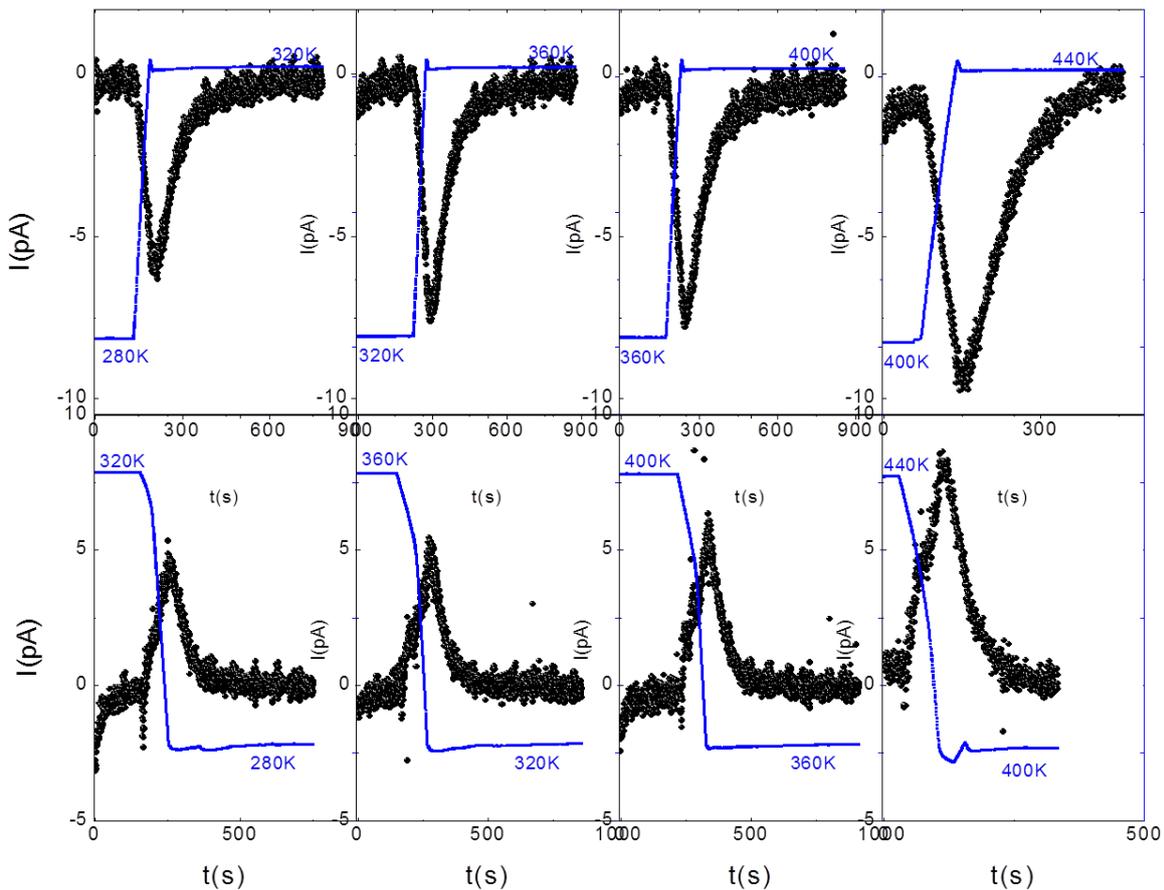


Figure 5.7 : Mesures dynamiques de courant pyroélectrique entre 280 et 440 K avec des ΔT de 40 °C en chauffage et en refroidissement. Les rampes de température appliquées sont en bleu, La température exacte de l'échantillon était expérimentalement non mesurable.

La Figure 5.7 montre les huit mesures dynamiques entre 280 K et 440 K, en bleu sont représentées les variations de température mesurées sur le capteur (l'évolution est différente de celles de l'échantillon). Nous pouvons observer sur les débuts des courbes un courant négatif à température constante, qui est celui de la relaxation décrit précédemment. Ce courant est toujours de même signe et ne dépend pas du sens de la variation de la température (chauffage ou refroidissement) ce qui est cohérent avec le fait qu'il soit défini toujours par une perte de la polarisation. Toutefois il doit être moins important en refroidissement qu'en chauffage puisque la relaxation augmente avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, ce courant est non négligeable par rapport au courant pyroélectrique, comme l'on peut observer par exemple sur le signal mesuré lors de la rampe de refroidissement de 320 à 280 K. Le courant pyroélectrique, lui, est réversible et dépendant du sens de la variation de la température. Une perte de la polarisation engendre un courant négatif et un gain de la polarisation signifie l'apparition d'un courant positif ou inversement (ceci dépend de la configuration de mesure et du sens de la polarisation initiale).

La stabilisation du courant à zéro avant d'appliquer la rampe de température est vérifiée, pour s'assurer qu'uniquement le courant dû à la variation de température est mesuré. Bien que non exactement égales, les rampes de chauffage étaient similaires et reproductibles facilitant la comparaison des résultats. A partir de ces mesures, des coefficients pyroélectriques sont calculés, comme étant :

$$p = \frac{1}{A \Delta T} \int i dt \quad (5.2)$$

Les résultats sont résumés dans la Figure 5.8. En comparant la première ligne (de chauffage) de la Figure 5.7, il est bien visible que l'intensité du courant mesuré augmente avec la température. Ceci se traduit par une augmentation continue du coefficient pyroélectrique extrait (en valeur absolue) quand la température augmente (Figure 5.8), bien que les mesures indirectes précédentes aient montré un coefficient pyroélectrique constant sur cette gamme de température. Par ailleurs, dans le paragraphe précédent la dépendance de la relaxation à la température était étudiée sur cet échantillon et a montré que cet effet augmente avec la température. Ceci pourrait expliquer, dans l'hypothèse d'un coefficient pyroélectrique constant sur cette plage de température, l'augmentation du courant avec la température puisque les deux courants (pyroélectrique et de relaxation) sont du même signe et donc les deux s'additionnent pendant le chauffage.

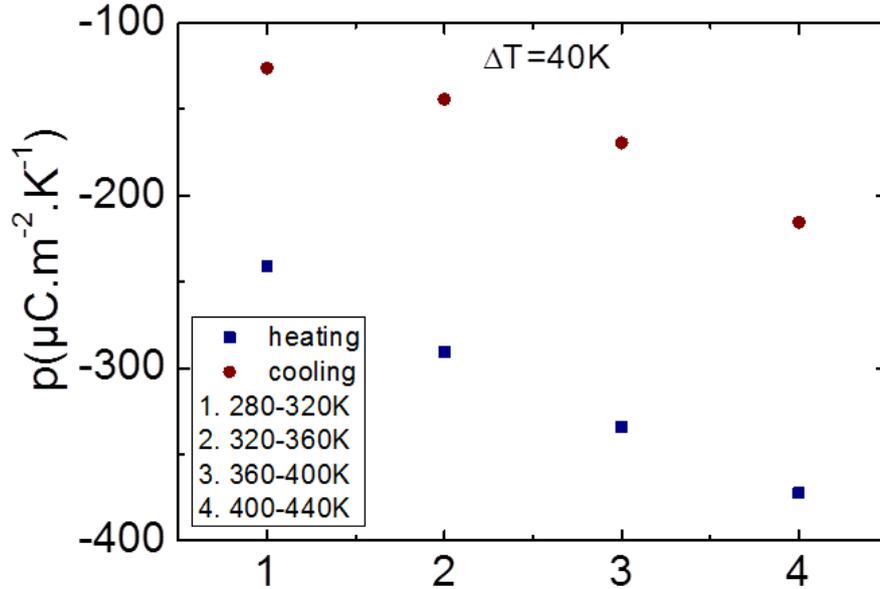


Figure 5.8 : Coefficients pyroélectriques extraits des mesures dans la figure précédente

Le courant total mesuré est donc d'autant plus important quand la température est plus élevée. Par contre, en refroidissement les deux courants sont de signes opposés. Donc le courant de relaxation vient s'opposer à celui pyroélectrique. Pour les mêmes températures, le courant mesuré en chauffant l'échantillon est plus important que celui mesuré en le refroidissant. Pendant le refroidissement le courant mesuré est aussi plus important à haute température (deuxième ligne de la Figure 5.8) mais l'augmentation est moins importante qu'en chauffage bien que le courant de relaxation doit être plus important à plus haute température et de signe opposé à celui du pyroélectrique, ce qui met en doute l'hypothèse que le coefficient pyroélectrique est constant sur cette plage de température, comme observé par les mesures indirectes.

5.3.2 Influence du mouvement des parois des domaines

Si la méthode indirecte permet de mesurer les effets pyroélectriques intrinsèque et secondaire, et la méthode dynamique permet de mesurer toutes les contributions, la différence entre les deux devrait être principalement due à l'effet pyroélectrique extrinsèque. L'effet extrinsèque provenant du mouvement des parois des domaines sous l'influence de la température est difficilement dissocié du reste des contributions. Nous proposons dans ce paragraphe de comprendre son éventuel impact. Cela commence par l'observation d'une décroissance du champ coercitif E_c avec l'augmentation de la température, sur les cycles ferroélectriques P-E, comme le montre par exemple la Figure 5.9 des cycles mesurés sur PZT/SRO/STO/Si.

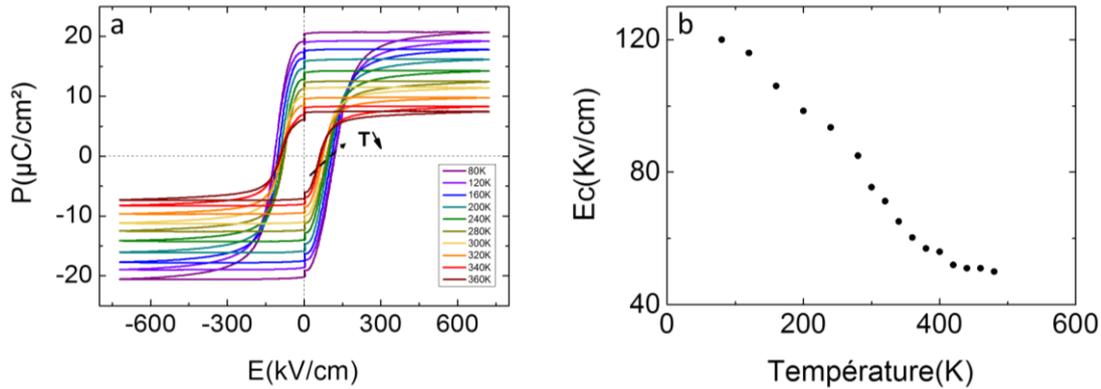


Figure 5.9: (a) Cycles d'hystérésis PUND mesurés à différentes températures stabilisées pour l'hétérostructure sur substrat de Si. (b) Variation du champ coercitif en fonction de la température.

Par ailleurs, la mobilité des parois de domaines est aussi dépendante du champ électrique appliqué [231]. A une température constante, un changement de polarisation induit aussi un mouvement des parois des domaines [232]. Afin de suivre les caractéristiques de la dynamique des domaines dans les couches de PZT, nous étudions l'analogie de la dépendance du champ coercitif E_c de la température et de la fréquence du champ appliqué. Pour ce faire, des mesures PUND sont utilisées pour profiter de la possibilité de séparer la partie de retournement de polarisation du flux total de charge. La fréquence d'une mesure PUND est définie dans la Figure 5.10, un cycle contient les deux impulsions P et N sans les parties de tension nulle et est caractérisé par un temps de montée t_{mon} égal au temps de descente t_{des} , donc la fréquence du signal est $f = 1/4t_{\text{mon}}$. Les cycles d'hystérésis sont régulièrement mesurés avec un temps de montée de 1 ms équivalent à une fréquence de 250Hz.

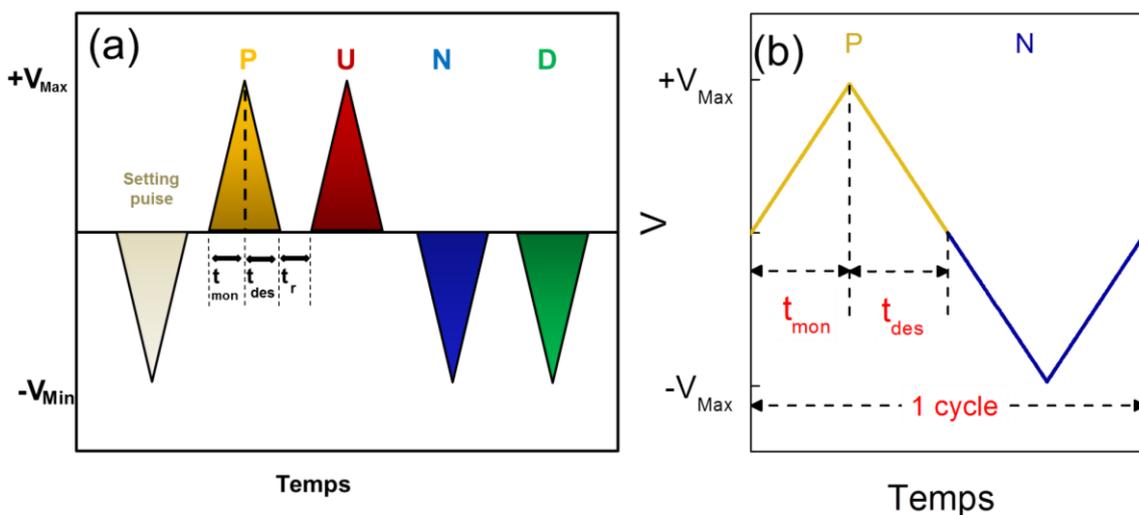


Figure 5.10: Définition de la fréquence pour la mesure PUND. (a) le train d'impulsions de tension complet d'un signal PUND. (b) définition d'un cycle du signal

A la température ambiante, des cycles d'hystérésis PUND sont réalisés à différentes fréquences entre 12.5 Hz et 37.5 KHz (t_{mon} entre 20 ms et 6.6 μ s). Les résultats présentés dans la Figure 5.11 montrent que le champ coercitif et la polarisation rémanente sont bien dépendants de la fréquence du signal appliqué ; P_r et E_c augmentent avec l'augmentation de la fréquence.

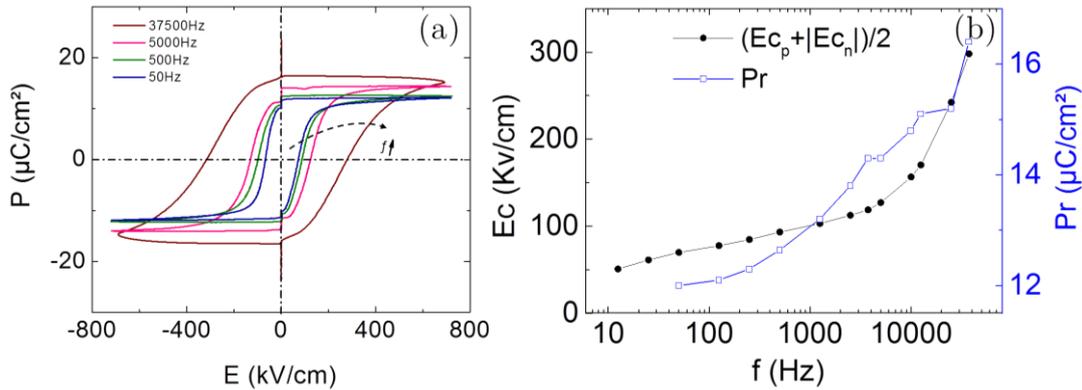


Figure 5.11 : (a) Cycles d'hystérésis PUND mesurés à différentes fréquences sur le condensateur Pt/PZT/SRO sur STO/Si. (b) Variation du champ coercitif moyen et de la polarisation rémanente en fonction de la fréquence du signal appliqué.

La décroissance de la P_r avec la diminution de la fréquence est due à la relaxation (dépoléarisation) des domaines ferroélectriques étudiée avant. La raison pour laquelle E_c dépend de la fréquence est que le changement d'état de polarisation prend une courte durée pour s'établir. Lorsque la fréquence du signal d'entrée est trop élevée, le court temps de montée de la tension t_{mon} est insuffisant pour que les domaines puissent changer d'état de polarisation. Ainsi, une période plus longue est nécessaire pour accomplir le basculement. Le mouvement des domaines rencontre une certaine résistance ou de la viscosité qui augmente avec la fréquence. Pour les basses fréquences, E_c varie faiblement mais quand la fréquence augmente E_c augmente exponentiellement.

En théorie, suite à l'application du champ électrique (supérieur à E_c), la polarisation ne bascule pas instantanément dans tout le volume soumis mais via la formation de multiples domaines qui croissent, pour éventuellement fusionner jusqu'à inverser tout le volume. Shur [233] décrit le processus de basculement se déroulant en trois étapes comme le montre la Figure 5.12.

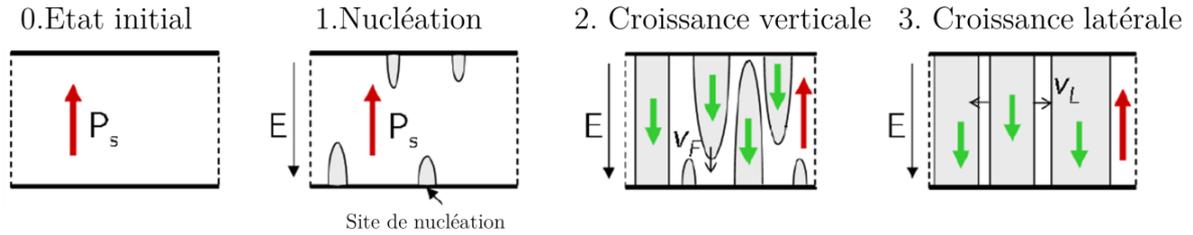


Figure 5.12 : Etapes de basculement de la polarisation d'une couche ferroélectrique sous champ électrique constant. Inspiré de [232].

La formation d'un domaine commence par l'apparition d'un nuclei à l'interface entre le PZT et l'électrode et souvent les défauts diminuent l'énergie d'activation et peuvent ainsi initier la nucléation d'un domaine [233], [234]. Ces inhomogénéités sont indispensables puisque Landauer montre que la nucléation d'un domaine en surface d'un cristal parfait est théoriquement impossible, au vu de la valeur calculée pour l'énergie d'activation, $10^8 k_B T$ [235]. Après sa formation en surface, le domaine croît selon son axe polaire. Pendant cette phase, le champ dépolarisant est très important puisque la polarisation s'oppose de part et d'autre de la paroi du domaine. La forme d'aiguille, observée aussi expérimentalement [236], permet de minimiser le champ dépolarisant [237]. L'extension latérale du domaine i.e. perpendiculaire à l'axe polaire constitue la troisième étape. La croissance latérale est plus lente puisque le domaine cherche à s'étendre au-delà de son site de nucléation i.e. là où le champ dépolarisant n'est plus minimisé. Une quatrième étape peut s'ajouter, où les domaines fusionnent [233].

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire la dépendance de E_c en fréquence et la lier à la différence de l'importance des étapes de formation des domaines [238]–[241]. Q.Liu [156] a montré dans sa thèse que le modèle L-Y-D (R. Landauer, D. R. Young and M. E. Drougard)[241] offre un meilleur ajustement de la variation de E_c en fonction de la fréquence sur un condensateur Pt/PZT/SRO sur STO(001), comparable au notre. Dans ce modèle, la nucléation est considérée comme extrêmement peu importante, car les domaines ne contribuent pas au courant de déplacement jusqu'à ce qu'ils soient créés. Toutefois il accorde une grande importance au mouvement de paroi des domaines.

A 80 K, des cycles PUND ont également été mesurés à différentes fréquences du signal appliqué. La variation de E_c en fonction de la fréquence est comparée à celle extraites des cycles à la température ambiante (Figure 5.13). L'évolution de E_c est

semblable pour les deux températures avec un décalage de ΔE vers les forts champs électriques à la basse température.

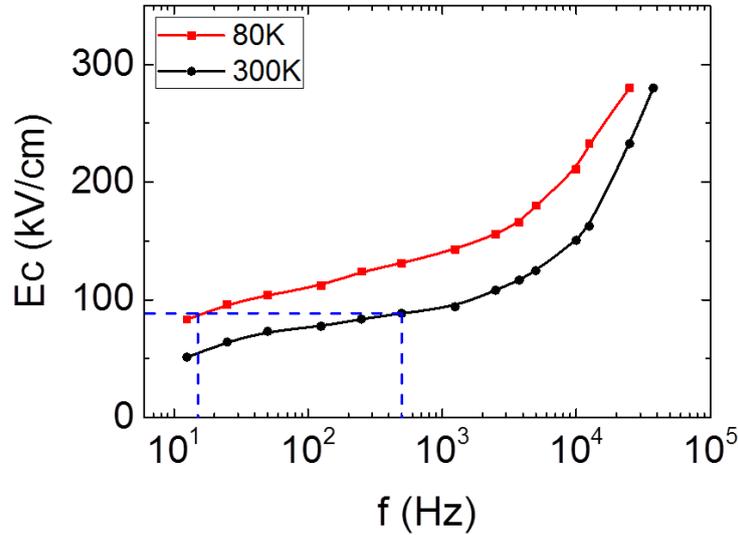


Figure 5.13 : Variation du champ coercitif en fonction de la fréquence du signal appliqué mesurés à 80 et 300K sur PZT/SRO/STO/Si.

A 80 K, pour retrouver le même champ qu'à la température ambiante à la fréquence habituelle de 250 Hz, il a été nécessaire d'appliquer un signal de fréquence 100 fois plus petite, soit $t_{\text{mon}} = 20$ ms au lieu de 1 ms. Ceci est expliqué par le fait que la mobilité des domaines ferroélectriques est d'autant plus élevée que la température est plus haute. A basse température, les domaines et leurs parois sont plus stables, leur énergie d'activation est donc plus élevée. Cela confirme que les parois de domaines sont d'autant plus mobiles que la température est plus élevée. Cette affirmation pourrait se traduire par une augmentation du coefficient pyroélectriques extrinsèque, qui est principalement lié aux mouvements des parois des domaines, avec l'augmentation de la température. En revenant aux observations de la Figure 5.7, l'origine de l'augmentation de l'intensité du courant pyroélectrique mesuré (et donc du coefficient pyroélectrique extraits) avec l'augmentation de la température en refroidissement, qui est restée inconnue, pourrait provenir de l'augmentation de l'effet extrinsèque la température.

5.3.3 Mesures pyroélectriques par des oscillations de températures

Une deuxième méthode de mesure dynamique que nous proposons, est celle des oscillations périodiques [121], [127], [128]. La précision de cette méthode devrait être meilleure en faisant osciller périodiquement la température avec différentes amplitudes de variation de températures (ΔT), la réversibilité de l'effet pyroélectrique doit

être vérifiée. Notamment en utilisant des signaux de températures de faibles amplitudes qui sont très intéressants du point de vue applicatif. En effet, seulement de faibles variations de températures sont généralement rencontrées dans les micro-dispositifs [37]. Pour ce faire, différentes amplitudes ΔT sont utilisées dans la même mesure : une rampe de 20 K entre 280 et 300 K puis des oscillations d'amplitude ΔT de 6 K puis de 2 K, comme le montre la Figure 5.14 (a). Ces mesures sont faites sur une capacité de taille $400 \times 400 \mu\text{m}^2$. La proportionnalité de l'intensité du courant généré avec le ΔT appliqué est bien observée. Il est important de noter la sensibilité de cette mesure due aux faibles courants absolus mesurés (quelque pico-Ampère) vu la petite surface utilisée comparée à d'autres travaux où la surface est de quelques mm^2 voir $\sim 1 \text{ cm}^2$ [121].

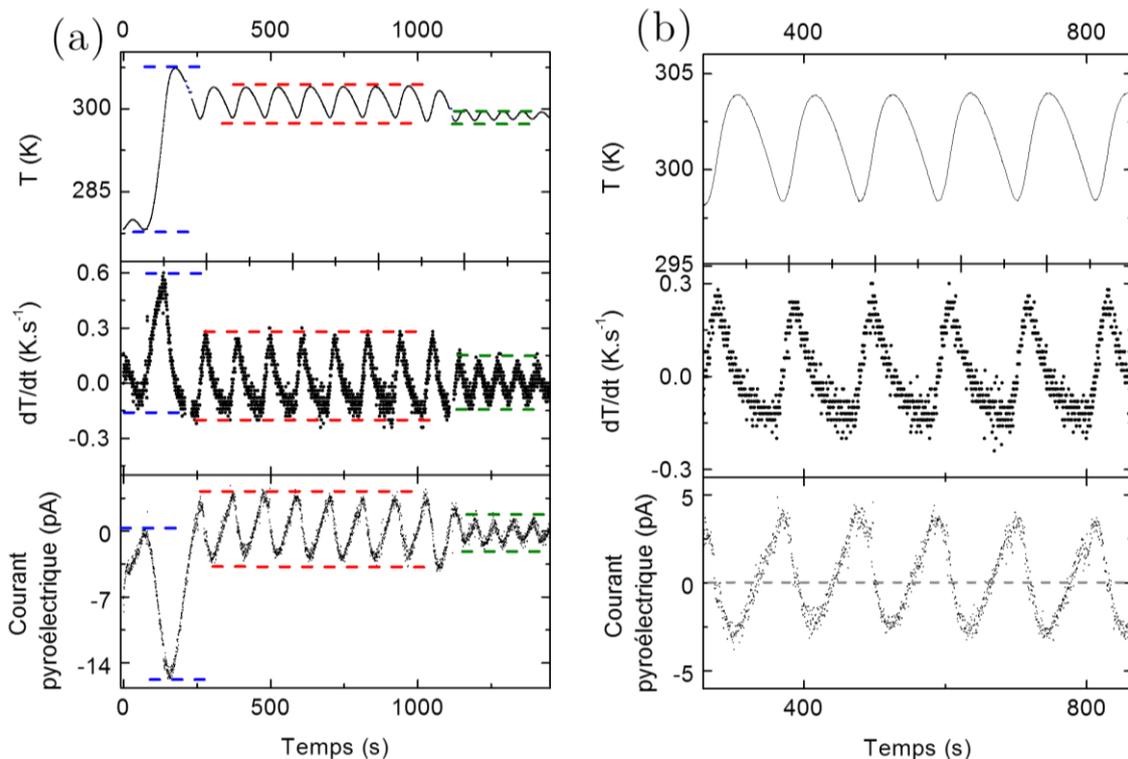


Figure 5.14 : Mesures dynamiques de courant pyroélectrique aux alentours de la température ambiante avec des ΔT de 20 K, 6 K et 2 K. (b) Zoom sur la zone de $\Delta T = 6\text{K}$. Du haut en bas sont représentées les variations de température, le dT/dt déduit et le courant généré.

Karthik *et al.* [37] mesurent le courant pyroélectrique sur une surface du même ordre de grandeur que la nôtre et définissent le coefficient pyroélectrique dans le cas des mesures avec des oscillations sinusoïdales de température comme étant $p = \frac{i_0 \sin\theta}{A \Delta T \omega}$ tel que i_0 est l'amplitude des oscillations de courant, θ la différence de phase mesurée entre les oscillations de température et celles du courant et ω la fréquence angulaire.

Cependant, les oscillations générées par notre système de chauffage ne sont pas exactement sinusoïdales, ce qu'on voit sur dT/dt , les vitesses de variation de température en montée sont supérieures à celles en descente (Figure 5.14 (b)). Nous pouvons toutefois estimer le coefficient pyroélectrique moyen comme étant :

$$p = \frac{1}{A (dT/dt)} i_0 \quad (5.1)$$

Où i_0 est l'amplitude moyenne du courant mesuré. Le coefficient pyroélectrique calculé est de $-130 \mu\text{C.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Avec des petits signaux l'effet de la relaxation est négligeable. On peut observer sur le zoom de la Figure 5.14 (b) que les courants négatifs sont légèrement plus faibles que ceux positifs, tandis que les vitesses de la montée en température sont supérieures à celles de la descente. Si les rampes de températures mesurées sur le capteur étaient bien synchronisées avec les mesures de courant c'est l'inverse qu'on devait observer, c'est-à-dire les courants négatifs légèrement supérieurs par rapport aux positifs. Donc le fait que la vraie température instantanée de l'échantillon soit inconnue est contraignant pour la quantification dans cette mesure, toutefois celle-ci reste une bonne démonstration de l'effet pyroélectrique réversible avec de très faibles variations de température.

5.4 Mesures Dynamiques sous champ électrique

La récupération d'énergie pyroélectrique est théoriquement possible seulement en cyclant à la fois en température et en champ électrique (Figure 1.5). Pour cela, il serait important d'évaluer les propriétés pyroélectriques quand un champ électrique est appliqué sur la capacité. Comme déjà montré par la méthode de mesure indirecte, le coefficient pyroélectrique extrait de la polarisation à fort champ est différent de celui mesuré à champs nul. Pour cela, la même capacité caractérisée dans le paragraphe précédent à champ nul à différentes températures est utilisée. Les mêmes rampes de températures sont utilisées cette fois en chauffage avec application simultanée de tensions électriques de 5 V puis 10 V correspondant aux champs électriques respectifs de 100 et 200 kV/cm. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.15. Sur le graphe du chauffage de 280 à 320 K sous 5 V, on peut observer les courants de conduction constants de 3.9 pA qui apparaissent avant le début de chauffage. Une fois la rampe de température appliquée un pic de courant pyroélectrique apparaît mais reste de signe positif puis le niveau de courant remonte et se restabilise à 12 pA quand la température devient constante à 320 K. Les courants de conduction qui

traverse la couche sont généralement thermiquement stimulés sous champ électrique et sont d'autant plus important que le champ électrique est grand. C'est ce que montre une extraction de ces courants en fonction de la température et du champ électrique appliqué, présentée dans la Figure 5.16.

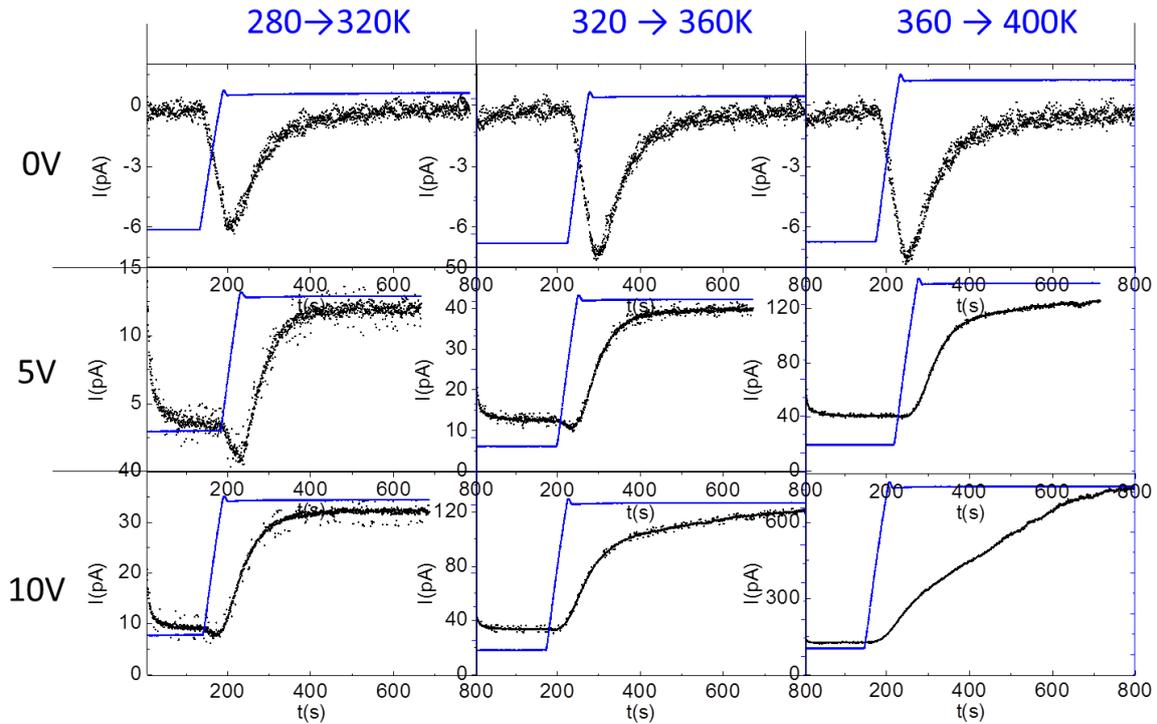


Figure 5.15 : Mesures dynamiques du courant généré suite à l'application de rampes de température entre 280 et 400 K avec des ΔT de 40 °C sous 0 V, 5 V et 10 V appliquée. Les rampes de température appliquées sont en bleu, La température exacte de l'échantillon était expérimentalement non mesurable.

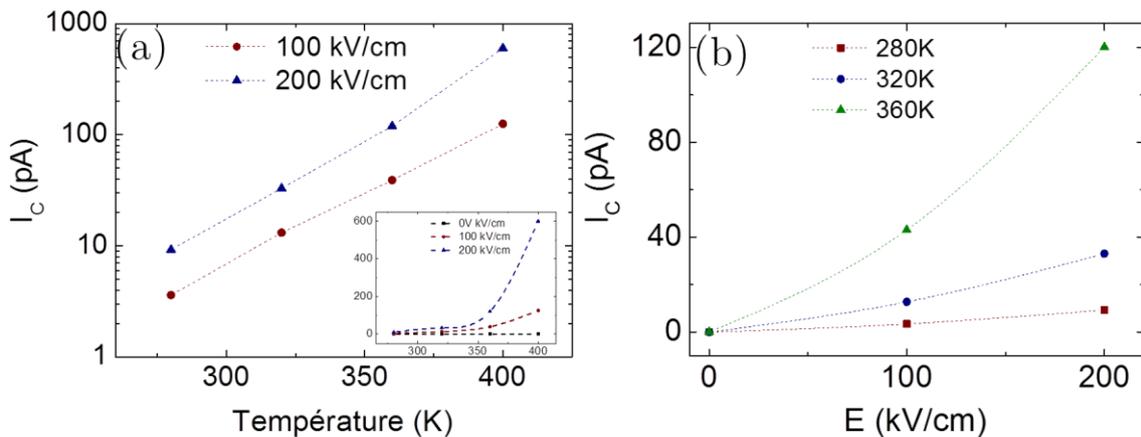


Figure 5.16 : Variation du courant de conduction extrait de la Figure 5.15 en fonction (a) de la température (sous 100 et 200 kV/cm), l'insert une présentation en échelle linéaire et (b) du champ électrique appliqué (à différentes température).

Ce phénomène de conduction l'emporte de plus en plus sur l'effet pyroélectrique. Il est bien remarquable que le pic de courant pyroélectrique est de moins en moins visible en passant aux plus hautes températures et à 10 V. Pour la mesure entre 400 et 440 K sous 5 et 10 V (non montrée ici), le pic de courant pyroélectrique n'est plus distinguable. Ces courants de fuite condamnent à priori l'évaluation de la pyroélectricité sous champ et rendront inefficace un dispositif réel de récupération d'énergie pyroélectrique. Afin de surmonter cet effet, il est nécessaire de soustraire le courant de fuite du signal mesuré pour déterminer les variations dues à l'effet pyroélectrique (au moins sur l'une des plages de température). Le modèle le plus simple est de soustraire une fonction linéaire du courant de conduction en fonction du temps, les résultats de cette extraction sont très peu précis à cause des niveaux des courants de conduction beaucoup plus important que le courant pyroélectrique (cette extraction est non montrée ici). La dépendance du courant de conduction de la température (sous champs constant) montre que celui-ci augmente d'une façon exponentielle avec la température entre 280 et 400 K (Figure 5.16 (a)). Toutefois on remarque aussi que sur une plage réduite de température, notamment entre 280 K et 320 K, les courants de conduction peuvent être exprimés comme étant une fonction linéaire de la température à un champ électrique constant. Ce courant i_C s'écrit donc sous la forme de :

$$i_C = i_0 T + i_b \quad (5.2)$$

Où i_0 et i_b sont des constantes.

Pour ce faire, il est donc nécessaire de connaître la température de l'échantillon qui est expérimentalement non mesurable, seule la température du capteur est mesurée. D'après l'expression du courant pyroélectrique $i_p = -A p \frac{dT}{dt}$, celui-ci est proportionnel à dT/dt . Nous avons donc développé ainsi une procédure permettant de simuler la température et donc soustraire les courants de conduction. Si on suppose que le coefficient pyroélectrique est constant entre les deux températures de mesure et que la vitesse de chauffage est la même pendant les mesures sous et sans champ électrique, la température instantanée de l'échantillon peut être déduite à partir du courant mesuré à champ nul telle que :

$$T = \frac{1}{A p} \int -i dt \quad (5.3)$$

En appliquant cela à la mesure à champ nul entre 280 et 320 K, la variation de la température instantanée de l'échantillon est ainsi extraite à partir du courant détecté et est représentée dans la Figure 5.17 (a).

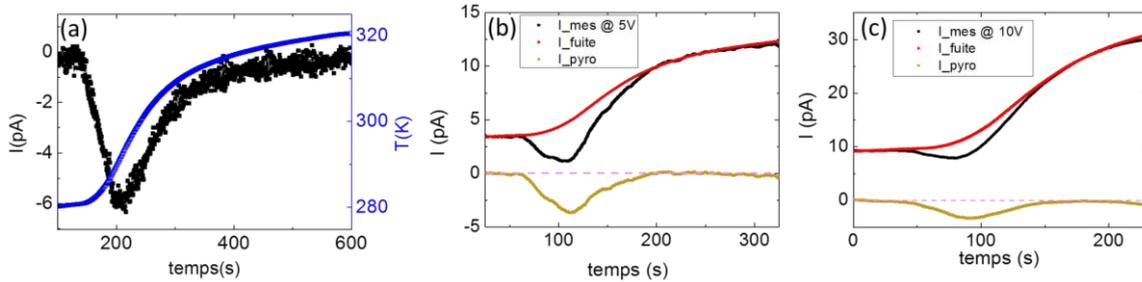


Figure 5.17 : (a) Courant mesuré pendant le chauffage de l'échantillon de 280 à 320K, en bleu sa température extraite de cette mesure. Soustraction des courant de fuite à (b) 5V et (c) 10V

Cette évolution de température est donc utilisée dans l'équation (5.2) et permet de simuler le courant de conduction au cours des mesures à 5 V et 10 V en fonction du temps tout en connaissant ses valeurs à 280 et 320 K. Ce courant simulé est ensuite soustrait des signaux bruts détectés. Les résultats sont montrés dans la Figure 5.17 (b-c). Après la soustraction, deux pics de courants négatifs sont donc obtenus. Vu l'ordre de grandeur du courant pyroélectrique (quelques pA) cherché, cette opération devient plus délicate à plus haute température où les courants de conduction deviennent encore plus importants.

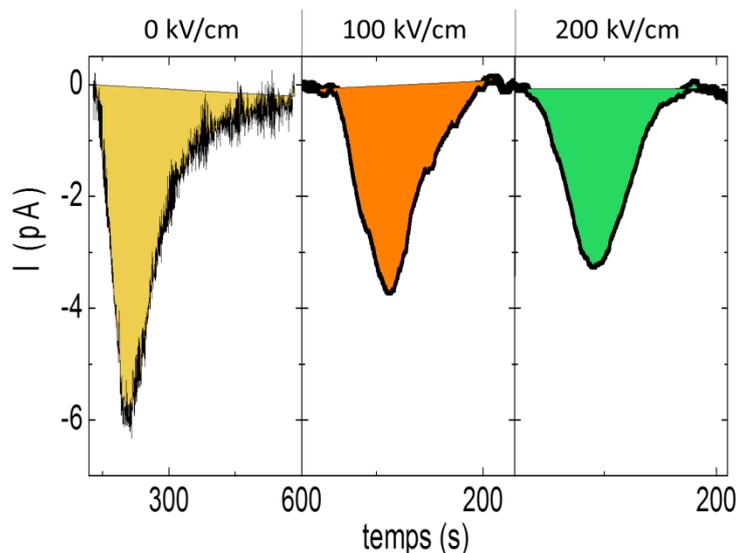


Figure 5.18 : Courant pyroélectrique mesuré à 0V courants et extraits des mesures faites sous 5V et 10 V (correspondants respectivement à 100 kV/cm et 200 kV/cm).

Pour comparer alors les résultats après ces traitements, l'ensemble des courbes de courant mesuré à 0 V, 5 V et 10 V sont présentés dans la Figure 5.18. L'amplitude du courant pyroélectrique est plus importante à champ électrique nul, et elle diminue quand le champ électrique augmente. Les coefficients pyroélectriques calculés à partir de ces courants sont de 241, 63 et 53 $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ respectivement à 0 V, 100 kV/cm et 200 kV/cm. Cette tendance de diminution de p à fort champ électrique a été aussi observée sur les mesures statiques indirectes (§ 5.2.1) et expliquée par l'augmentation du courant de déplacement de la couche pendant le chauffage.

5.5 Discussion

Pour résumer, avec la méthode statique, des effets liés à la pyroélectricité pouvant exister pendant la variation de température sont ignorés. Ce sont surtout les effets extrinsèques dus aux mouvements des parois de domaines avec la température. Quant à la méthode dynamique, elle peut inclure des effets non pyroélectriques comme la conduction (seulement sous champ électrique) ou la relaxation. Avec la méthode des petits signaux, la relaxation est négligeable. En plus les oscillations de température aident à séparer le vrai courant pyroélectrique des autres phénomènes.

Essayons maintenant de récapituler les différentes contributions à la mesure pyroélectrique en tenant compte de ces deux mesures dynamique et statique sur l'échantillon de PZT/SRO/STO/Si. Les coefficients pyroélectriques extraits des mesures statiques sont $-480 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ à partir de la variation de la polarisation rémanente et $-320 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ à partir de celle de la polarisation de saturation. La différence entre les deux est due au changement des propriétés diélectriques avec la température qui a été vérifié par les mesures directe de C-V. Le coefficient pyroélectrique calculé à partir des mesures dynamiques à champ électrique nul est d'une part croissant, en valeur absolue, avec l'augmentation de la température et d'autre part différents en chauffage et en refroidissement. En moyenne, celui-ci varie entre -126 et $-380 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et est inférieur à celui mesuré en statique. Karthik *et al.* [36] montrent que théoriquement quand une couche mince est en tension dans le plan sur le substrat, le coefficient pyroélectrique total est supérieur à celui intrinsèque. Ceci n'a pas été vérifié ici vu la différence de dilatation thermique entre le Si et le PZT qui l'emporte sur les contraintes mécaniques d'une part et l'épaisseur relativement importante de la couche (500 nm), où les effets des contraintes mécaniques sont moins présents d'autre part comme discuté dans 4.2. L'augmentation de p avec la température est expliquée,

pendant le chauffage, par *i*) la superposition de l'effet de relaxation qui est thermiquement sollicité et *ii*) l'augmentation de l'effet extrinsèque dû aux mouvements des parois de domaines qui sont plus mobiles à haute température. Un coefficient pyroélectrique plus faible en refroidissement qu'en chauffage est aussi une cause de la relaxation qui est moins importante en refroidissement et est de sens opposée par rapport à la pyroélectricité. Toutefois, le fait que p augmente avec l'augmentation de la gamme de température en refroidissement est probablement due à l'effet du mouvement des parois de domaines. Sous un champ électrique non nul, l'effet pyroélectrique est difficilement distingué à cause des courants de conduction stimulés. Grâce au développement d'une méthode d'extraction, il a été montré que le coefficient pyroélectrique décroît avec l'augmentation du champ électrique. Ce qui a été prouvé avec les mesures indirectes et expliqué par l'augmentation de la contribution diélectrique sous champ électrique appliqué.

En conclusion, les deux contributions intrinsèque due à un changement de la polarisation dans les domaines dépendant de la température et secondaire découlant d'un effet piézoélectrique qui résulte de la dilatation thermique et qui est généralement définie par le choix du substrat utilisé sont mesurées statiquement. La différence entre la mesure dynamique (à $E = 0$) et statique indirecte (à partir des P_r à $E = 0$) devrait donc correspondre à la contribution extrinsèque due uniquement à la dépendance en température des mouvements des parois de domaines dans un cas idéal et mesurée seulement en dynamique, mais celle-ci contient des contributions non pyroélectriques aussi telles que la relaxation et la conduction. Cette contribution extrinsèque peut quand même changer les réponses en courants électriques générés par la couche de manière significative sous sollicitations thermiques comme montré dans 4.3.

5.6 Evaluation de l'effet électro-calorique dans le PZT

L'effet électro-calorique (ECE) est la réponse thermique d'un matériau associée à un changement d'ordre dû à l'action d'un champ électrique dans des conditions adiabatiques. L'ECE est particulièrement important à proximité d'une transition de phase où le matériau subit un changement entre un état ordonné et un état désordonné (ou moins ordonné). Il est particulièrement attrayant pour des applications de refroidissement de dispositifs de la micro-optoélectronique [64], [72], [242]. Le principe de l'effet électro-calorique est la variation d'entropie associée à la polarisa-

tion dans un matériau diélectrique, induite par un champ électrique externe. Dans les conditions isothermes, le matériau libère une quantité de chaleur $Q = T \cdot \Delta S$. Afin de maintenir l'entropie totale constante, la température du diélectrique doit augmenter de ΔT , et on aura alors $Q = c \Delta T$. À l'inverse, lorsque le champ électrique appliqué revient à zéro, les dipôles reviennent à l'état de désordre, une augmentation de l'entropie du système dipolaire se produit et sous une condition isotherme, le diélectrique absorbe la chaleur environnante. Il permettrait donc ainsi de refroidir localement. Une efficacité importante de l'activité électro-calorique a été rapportée dans certains diélectriques céramiques et polymères [65], [66]. Toutefois cet effet n'est pas encore très bien étudié sur les couches minces. Les évaluations dans ce cas sont encore issues de mesures indirectes. Ces mesures indirectes utilisent l'hypothèse de la réciprocité entre l'activité électro-calorique et pyroélectrique. Les propriétés diélectriques/ferroélectriques sont caractérisées à différentes températures. L'ECE est ensuite déduit à partir du coefficient pyroélectrique calculé. Un phénomène EC géant a été observé sur des couches minces ferroélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ à partir de ce type de mesures indirectes [65]. Un ΔT de 12 K a été estimé sous application d'un champ électrique de ~ 500 kV/cm. Les mesures directes du changement de la température adiabatique par des capteurs infrarouges ont été réalisées sur des matériaux massifs ou "capacités multicouches" [243], [244] et sur des couches épaisses (50 μm d'épaisseurs) [67]. Comme pour toutes les applications de mémoires MEMS etc., les couches minces suscitent aussi l'intérêt pour les applications électrocaloriques. Puisque les couches minces peuvent être réalisées uniformément et de haute qualité et avec un minimum de défauts, elles peuvent dans ce cas supporter des champs électriques beaucoup plus élevés par rapport aux matériaux massifs, poussant ainsi la tension de claquage à des valeurs très élevées (pouvant atteindre des MV/cm). Les difficultés expérimentales pour réaliser ces mesures sur les couches minces simples sont conséquentes. Jusqu'à maintenant très peu de résultats sont obtenus par des mesures directes sur couches minces [245], la grande majorité des études des propriétés électro-caloriques sont faites par déduction de la variation de la polarisation avec la température. Le problème avec les mesures directes est lié à la relaxation rapide de la chaleur électro calorique $\Delta S \cdot T$ au substrat relativement épais. Par exemple une couche de 0.5 μm de PLZT sur un substrat de Si de 0.5 mm perd 50% de sa chaleur EC en moins de 1 μs [231]. L'ensemble revient à l'équilibre en ~ 10 ms mais pendant ce temps moins de 0.1% de la chaleur EC reste dans la couche et par conséquence la ΔT diminue de 1/1000 de la valeur d'origine. Donc si le champ électrique induit un

changement de $\Delta T \approx 10\text{K}$, après ~ 10 ms uniquement quelques mK sont détectées en surface. Un tel échange de chaleur EC rapide avec le substrat complique significativement la mesure directe de l'ECE dans les couches minces [231].

Nous montrons alors ici une estimation du changement de la température adiabatique à l'aide des cycles d'hystérésis mesurés précédemment à différentes températures sur l'échantillon de PZT/SRO/STO(001). Entre la température ambiante et $450\text{ }^\circ\text{C}$, le PZT « massif » peut passer par quatre phases, la monoclinique, rhomboédrique, quadratique et cubique (Figure 1.9). Les transitions entre ces phases devraient se manifester par des pics de ΔT en fonction de la température. ΔT est définie par l'équation (1.39) Les $(\partial P/\partial T)_E$ sont obtenus à partir d'un ajustement polynomial d'ordre cinq de $P(T)$ pour avoir un suivi plus précis de l'évolution de P en fonction de T sous différents champs électriques (Figure 5.19 (a)).

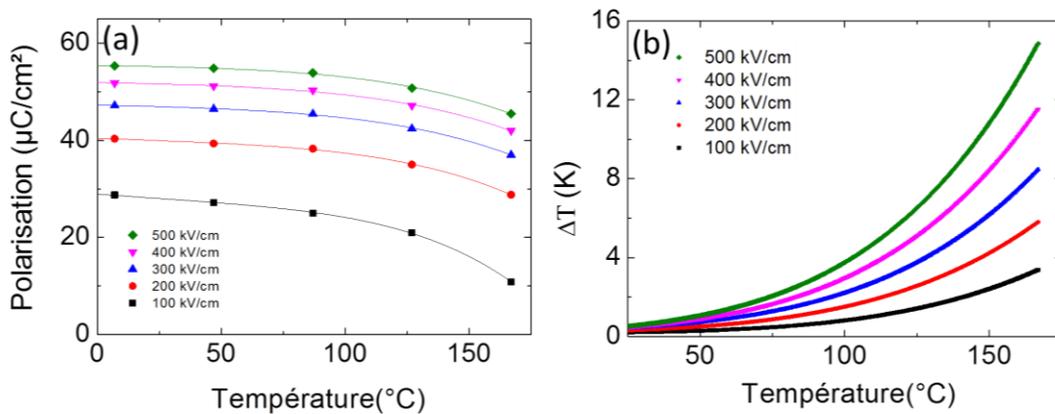


Figure 5.19 : (a) variations de la polarisation en fonction de la température ajustées avec des polynômes d'ordre cinq. (b) Variation de la température adiabatique ΔT en fonction de la température à différent champ électrique.

Les mesures des cycles $P(E)$ à des températures supérieures à $175\text{ }^\circ\text{C}$ n'étaient pas possibles à causes de l'apparition des courants de conduction stimulés par l'augmentation de la température. Les variations de ΔT en fonction de la température de l'échantillon sont représentées dans la Figure 5.19 (b). Une augmentation importante de ΔT est observée avec la température, toutefois le pic de ΔT n'apparaît pas dans la plage de température de mesure. Les ΔT sont déjà importants à des températures d'utilisation dans des dispositifs micro-optoélectroniques (par exemple, $4\text{ }^\circ\text{C}$ peuvent être atteints autour de $100\text{ }^\circ\text{C}$ à champ modéré de $500\text{ kV}/\text{cm}$).

5.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude détaillée des différentes contributions à l'effet pyroélectrique liées aux différentes techniques de mesures et d'extraction. La mesure statique indirecte a montré une différence entre les coefficients pyroélectriques extraits à partir de la variation de la polarisation rémanente ($-450 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$) et de celle de la polarisation de saturation ($-320 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$). L'augmentation de la capacité avec la température qui s'oppose à la décroissance de la P_r , a expliqué cette différence. Les mesures pyroélectriques dynamiques avec des rampes de température monotones ont montré que la valeur absolue du coefficient pyroélectrique augmente avec l'augmentation de la gamme de température. p passe de -241 à $-372 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ quand la température augmente de 280 et 400 K. Pendant le refroidissement de 400 à 280K, p passe de -169 à $-126 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$. La relaxation ferroélectrique étudiée séparément a expliqué cette augmentation et cette différence entre le chauffage et le refroidissement. Le courant de relaxation augmente avec la température. Comme il est dans le même sens que le courant pyroélectrique pendant le chauffage, le courant total augmente aussi. Toutefois, ceci pourrait être contradictoire avec l'augmentation de p avec la remontée de la gamme de température pendant le refroidissement, mais est trouvé lié probablement à l'effet extrinsèque. La dynamique des parois des domaines à la fois dépendante de la température et du changement de polarisation a été étudiée. Il a été montré qu'à 80 K, les parois des domaines ont besoin de 20 fois plus de temps qu'à 300 K pour atteindre le même état. Ceci met en évidence l'augmentation avec la température de la contribution extrinsèque directement liée au mouvement des parois des domaines par excitation thermique. L'augmentation de p avec la température pendant le refroidissement pourrait ainsi être possible. Sous un champ électrique non nul, les extractions étaient moins évidentes à cause des courants de conduction i_C électriquement et thermiquement stimulés qui passent de 13 à 33 pA en allant de 100 kV à 200 kV, à 320K. Sous 100 kV/cm, i_C augmente de 13 à 125 pA en passant de 320 à 400 K. Grâce à la soustraction de i_C , il a été montré que $|p|$ décroît de 241 (à champ nul) à $53 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ sous 200 kV/cm. Ceci est en accord avec la même observation sur les mesures indirectes et expliqué par l'augmentation de la contribution diélectrique sous champ électrique appliqué. Enfin, l'évaluation indirecte de l'effet électro-calorique, à travers la mesure de la variation de température suite à l'application ou la suppression d'un champ électrique a ouvert une perspective pour une étude plus approfondie de l'aptitude de ces couches au refroidissement.

Conclusion et perspectives

L'intégration des oxydes fonctionnels, combinant diverses propriétés (diélectricité, piézoélectricité, ferroélectricité, pyroélectricité, électro-optique, ferromagnétisme,...), sur silicium est un défi pour le développement des dispositifs intégrés à fonctions multiples comme des capteurs, des actionneurs, des convertisseurs d'énergie, ... L'objectif de cette thèse portait essentiellement sur l'étude des oxydes pyroélectriques de structure pérovskite, i.e. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT), BaTiO_3 (BTO) et $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BSTO) intégrés sur Si en couches minces hétéroépitaxiées en vue de la conversion de l'énergie thermique en électricité. La stratégie de l'intégration est basée sur l'épitaxie d'une couche tampon et d'une électrode inférieure de la même structure pérovskite sur Si permettant l'épitaxie ultérieure de la couche pyroélectrique fonctionnelle. Une première partie a été consacrée à la réalisation et l'optimisation structurale des empilements d'oxydes des hétérostructures étudiées. Différents types de mesures ferroélectriques, diélectriques et pyroélectriques ont été ensuite effectuées sur une sélection d'échantillon, afin d'étudier différents effets liés à la réponse pyroélectrique (qualité cristalline, structure, conditions et méthodes de mesures, effets pyroélectriques secondaires et extrinsèques,...).

Pour l'intégration monolithique des oxydes sur silicium, ce travail a commencé par la fabrication d'une couche tampon de SrTiO_3 (STO) indispensable pour le lien entre leur structure pérovskite et la structure diamant du Si. L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) offre cette possibilité grâce aux conditions d'UHV. L'électrode inférieure de SrRuO_3 (SRO) dont les conditions de croissance ont été déjà optimisées par pulvérisation cathodique sur substrats de STO a été intégrée sur le template STO/Si en ajustant les conditions de croissance. Une couche monolithique de SRO sur STO/Si a été obtenue même si la qualité cristalline reste un peu inférieure à celle déposée sur substrat de STO. Une bonne qualité cristalline de la couche STO sur Si puis de SRO sur STO/Si, crucial pour réussir l'intégration d'un empilement monolithique, a été cependant obtenue. Des couches de PZT de différentes épaisseurs (entre 60 à 500 nm) ont été ensuite déposées par voie sol-gel sur les deux empilements SRO/STO(001) et SRO/STO/Si(001). Des couches de PZT de très bonnes qualités (homogènes et continues, très planes et épitaxiées) ont pu être réalisées. La relation d'épitaxie à 45° a

été vérifiée entre le Si et l'empilement d'oxyde et est définie comme suit: [100] PZT (001) // [100] SRO (001) // [100] STO (001) // [110] Si (001). La tétragonalité (c/a) des couches de PZT réalisées sur substrat de STO est supérieure à 1 (PZT orienté c) quelle que soit l'épaisseur. Par contre, sur Si la tétragonalité (c/a) est inférieure à 1 (PZT orienté a) pour des épaisseurs au-delà de ~ 100 nm. Ainsi se manifeste l'effet du désaccord des coefficients de dilatation thermique entre les oxydes et le silicium (facteur 4). Ce grand désaccord thermique favorise des contraintes de tension dans le plan des couches de PZT sur Si, d'autant plus que la technique sol-gel implique plusieurs cycles thermiques successifs de recuit pour la cristallisation de la couche. L'impact de cet effet a été directement constaté sur les propriétés fonctionnelles des couches hétéroépitaxiées de PZT. Ainsi des propriétés fonctionnelles anisotropes ont pu être mises en évidence. En comparant les deux couches de 500 nm d'épaisseur de PZT, où celle sur STO est majoritairement orientée c et celle sur Si orientée a , les mesures verticales (hors plan) ont montré que la polarisation rémanente (P_r) est deux fois plus grande sur STO que sur Si, et la constante diélectrique, qui a son maximum dans la direction perpendiculaire à la polarisation spontanée, est plus que deux fois supérieur sur Si que sur STO. Le coefficient pyroélectrique mesuré en statique est aussi supérieur sur STO ($-680 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$) que sur Si ($-450 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$) pour la même raison. En faisant des mesures dans le plan à l'aide de peignes interdigités, cette constatation a été confirmée. La P_r dans le plan est deux fois supérieure sur Si que sur STO. La permittivité relative dans le plan sur STO est trois fois plus élevée sur STO que hors plan. Le coefficient pyroélectrique de $-285 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ sur Si est inférieur à celui hors plan et à celui sur STO. Cela est cohérent avec les observations de la diffraction des rayons X (XRD) en fonction de la température où l'intensité des domaines a augmente quand la température augmente. La formation des domaines a vient s'opposer à la décroissance de la P_r avec la température. La décroissance finale de la P_r est donc finalement moins importante dans le plan.

Les différentes méthodes de mesures du coefficient pyroélectrique sur PZT permettent une meilleure compréhension du phénomène et la distinction des diverses contributions existantes. La mesure statique indirecte issue de la variation de la polarisation rémanente en fonction de la température renseigne sur l'effet pyroélectrique intrinsèque (et secondaire). Sur la même mesure, la polarisation de saturation (sous

champ électrique) varie moins avec la température, ce qui donne un coefficient pyroélectrique plus faible. Celle-ci contient la contribution diélectrique du matériau qui évolue en sens opposé de celle de la P_r , avec la température. Ce type de mesure statique exclut l'effet extrinsèque dû au mouvement des parois de domaines avec la température. Cependant les mesures dynamiques du courant pyroélectrique pendant un changement de la température contiennent toutes les contributions pyroélectriques et non pyroélectriques, comme les effets extrinsèques et le courant de relaxation. L'importance de l'effet extrinsèque a été particulièrement révélé dans la comparaison entre une couche PZT épitaxiée et une couche polycristalline (texturée) où les polarisations spontanées hors plan à différentes températures étaient similaires, mais le courant pyroélectrique mesuré directement pendant une variation de température est ~ 10 fois plus grand sur un échantillon épitaxié.

D'un autre côté, la configuration de mesure et l'asymétrie des capacités MIM et interfaces (électrode inférieure / couche et couche / électrode supérieure) montrent un grand effet sur des couches de BTO et de BSTO (faits par PLD) qui présentent une conduction plus élevée que le PZT. La ferroélectricité et la pyroélectricité ont pu être mesurées mais les valeurs trouvées restent faibles par rapport à la littérature.

L'intégration du BTO par MBE sur SRO/STO/Si est moins triviale à cause de l'apparition d'une phase non pérovskite due probablement à l'instabilité du SRO sous ultra vide en contact avec les titanates et à une possible inter-diffusion entre les deux matériaux. En utilisant des substrats conducteurs de STO:Nb, les couches de BTO sont sous contrainte de compression dans le plan et relaxe progressivement avec l'épaisseur mais restent orientées c jusqu'à 200 nm. La stratégie des super-réseaux $[\text{BTO}_n/\text{STO}_m]_p$ permet de maintenir une contrainte dans le plan (même sur Si) et donc de contrôler l'axe c de la maille sur de plus grandes épaisseurs ou d'accroître la tétragonalité c/a à épaisseur constante. Toutefois les courants de conduction sont élevés dans ces couches issues de la MBE certainement à cause des basses pressions partielles d'oxygène utilisées pendant la croissance favorisant des lacunes d'oxygène dans les couches. Bien que la tétragonalité des couches soit améliorées par rapport aux matériaux massifs, les courants de conduction masquent toutes autres contributions ferroélectriques possibles lors des mesures électriques. Des post-recuits amélio-

rent l'isolation des couches mais le niveau de conduction reste trop élevé pour évaluer la ferroélectricité. L'augmentation de la pression d'oxygène lors de la croissance, l'utilisation d'autres métaux comme électrodes supérieures au lieu du Pt, d'une couche conductrice pour l'électrode inférieure et les post recuits des hétérostructures peuvent être des premières perspectives pour améliorer les propriétés électriques des couches de BTO réalisées en MBE.

Des mesures dynamiques de courants pyroélectriques pendant des variations de température, se rapprochant des conditions de cycles de récupération d'énergie thermique, ont permis de montrer que des courants de fuite apparaissaient sous champ électrique même pour des bonnes couches de PZT diélectriques épaisses. Ces courants de fuites masquent les courants pyroélectriques et rendent l'application de générateur électrique par cycles thermodynamiques sous champ électrique rédhibitoire. Des composants passifs n'utilisant pas ou peu de champs électriques tels que des capteurs devront plutôt être envisagées.

Bibliographie

- [1] M. Koppe, “Les défis de l’Internet des objets,” 2016. [Online]. Available: <https://lejournel.cnr.fr/articles/les-defis-de-linternet-des-objets>.
- [2] P. Glynne-Jones and N. M. White, “Sensor Review Emerald Article : Self-powered systems : a review of energy sources Tutorial Self-powered systems : a review of energy sources,” *Sens. Rev.*, vol. 21, no. 2, pp. 91–98, 2001.
- [3] H. A. Sodano, D. J. Inman, and G. Park, “A review of power harvesting from vibration using piezoelectric materials,” *Shock Vib. Dig.*, vol. 36, no. 3, pp. 197–205, 2004.
- [4] M. A. Qidwai, J. P. Thomas, J. C. Kellogg, and J. Baucom, “Energy harvesting concepts for small electric unmanned systems,” *Proc. SPIE*, vol. 5387, pp. 84–95, 2004.
- [5] L. Mateu and F. Moll, “Review of energy harvesting techniques and applications for microelectronics,” in *Proceedings of SPIE*, 2011, vol. 5837, pp. 359–373.
- [6] B. A. Warneke, M. D. Scott, B. S. Leibowitz, L. Zhou, C. L. Bellew, J. a. Chediak, J. M. Kahn, B. E. Boser, and K. S. J. Pister, “An autonomous 16 mm³ solar-powered node for distributed wireless sensor networks,” *Proc. IEEE Sensors*, vol. 2, pp. 1510–1515, 2002.
- [7] C. Alippi and C. Galperti, “An Adaptive System for Optimal Solar Energy Harvesting in Wireless Sensor Network Nodes,” *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, vol. 55, no. 6, pp. 1742–1750, 2008.
- [8] Z. L. Wang and W. Wu, “Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 47, pp. 11700–11721, 2012.
- [9] N. S. Lewis, “Solar Energy Use,” *Science*, vol. 315, no. 2007, pp. 798–801, 2010.
- [10] L. Zhu, A. P. Raman, and S. Fan, “Radiative cooling of solar absorbers using a visibly transparent photonic crystal thermal blackbody,” in *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, vol. 112, no. 40, pp. 12282–12287.
- [11] H. A. Sodano, G. E. Simmers, R. Dereux, and D. J. Inman, “Recharging Batteries using Energy Harvested from Thermal Gradients,” *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 18, no. 1, pp. 3–10, 2007.
- [12] O. M. Nielsen, L. R. Arana, C. D. Baertsch, K. F. Jensen, and M. A. Schmidt, “A thermophotovoltaic micro-generator for portable power applications,” in *12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, 2003,

- vol. 1, pp. 714–717.
- [13] W. Wang, F. Jia, Q. Huang, and J. Zhang, “A new type of low power thermoelectric micro-generator fabricated by nanowire array thermoelectric material,” *Microelectron. Eng.*, vol. 77, no. 3–4, pp. 223–229, 2005.
 - [14] O. Puscasu, “Dispositifs innovants pour la récupération de l’énergie thermique,” INSA de Lyon, PhD thesis, 2014.
 - [15] S. Monfray, “Technologies innovantes de récupération d’énergies pour les capteurs autonomes,” *ST. Microelectron.*
 - [16] G. Sebald, E. Lefeuvre, and D. Guyomar, “Pyroelectric energy conversion: Optimization principles,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 55, no. 3, pp. 538–551, 2008.
 - [17] S. P. Beeby, M. J. Tudor, and N. M. White, “Energy harvesting vibration sources for microsystems applications,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 12, p. R175, 2006.
 - [18] Z. L. Wang, “Towards self-powered nanosystems: From nanogenerators to nanopiezotronics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 22, pp. 3553–3567, 2008.
 - [19] Y. Zi, L. Lin, J. Wang, S. Wang, J. Chen, X. Fan, P. K. Yang, F. Yi, and Z. L. Wang, “Triboelectric-pyroelectric-piezoelectric hybrid cell for high-efficiency energy-harvesting and self-powered sensing,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 14, pp. 2340–2347, 2015.
 - [20] Z. L. Wang, “Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors - Principles, problems and perspectives.,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 9533–9557, 2013.
 - [21] R. J. M. Vullers, R. van Schaijk, I. Doms, C. Van Hoof, and R. Mertens, “Micropower energy harvesting,” *Solid. State. Electron.*, vol. 53, no. 7, pp. 684–693, 2009.
 - [22] S. P. Alpay, J. Mantese, S. Trolier-McKinstry, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, “Next-generation electrocaloric and pyroelectric materials for solid-state electrothermal energy interconversion,” *MRS Bull.*, vol. 39, no. 12, pp. 1099–1111, 2014.
 - [23] J. D. Childress, “Application of a Ferroelectric Material in an Energy Conversion Device,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 5, pp. 1793–1798, 1962.
 - [24] E. Fatuzzo, H. Kiess, and R. Nitsche, “Theoretical efficiency of pyroelectric power converters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 2, pp. 510–516, 1966.
 - [25] W. H. Clingman and R. G. Moore, “Application of ferroelectricity to energy conversion processes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 4, pp. 675–681, 1961.
 - [26] T. Douseki, Y. Yoshida, F. Utsumomiya, N. Itoh, and N. Hama, “A Batteryless

- Wireless System Uses Ambient Heat with a Reversible-Power-Source Compatible CMOS/SOI DC-DC Converter,” in *Solid-State Circuits Conference 2003, IEEE International*, 2003.
- [27] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 105–114, 2008.
- [28] S. B. Lang, “Pyroelectricity : From Ancient Changes in the net dipole moment of certain materials form,” *Phys. Today*, vol. 58, pp. 31–36, 2005.
- [29] R. W. Whatmore and R. Watton, “Pyroelectric ceramics and thin films for uncooled thermal imaging,” *Ferroelectrics*, vol. 236, no. 1, pp. 259–279, 2000.
- [30] G. Sebald, D. Guyomar, and A. Agbossou, “On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 18, no. 12, p. 125006, 2009.
- [31] L. B. Kong, T. Li, H. H. Hng, F. Boey, T. Zhang, and S. Li, *Waste Energy Harvesting Mechanical and Thermal Energies*, vol. 24. Berlin Heidelberg: Springer, 2014.
- [32] J. Valasek, “Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 4, pp. 475–481, 1921.
- [33] J. R. G. Keyston, J. D. Macpherson, and E. W. Guptill, “Coefficient of thermal expansion of barium titanate,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 4, pp. 246–248, 1959.
- [34] J. Cooper, “A fast-response pyroelectric thermal detector,” *J. Sci. Instrum.*, vol. 39, no. 9, pp. 467–472, 1962.
- [35] R. W. Whatmore, “Pyroelectric Devices and Materials,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 49, no. 12, pp. 1335–1386, 1986.
- [36] J. Karthik and L. Martin, “Pyroelectric properties of polydomain epitaxial Pb(Zr1-x,Tix)O3 thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 2, p. 24102, 2011.
- [37] J. Karthik, J. C. Agar, a. R. Damodaran, and L. W. Martin, “Effect of 90° Domain Walls and Thermal Expansion Mismatch on the Pyroelectric Properties of Epitaxial PbZr0.2Ti0.8O3 Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 25, p. 257602, 2012.
- [38] Y. Yang, S. Wang, Y. Zhang, and Z. L. Wang, “Pyroelectric nanogenerators for driving wireless sensors,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 6408–6413, 2012.
- [39] D. Lingam, A. R. Parikh, J. Huang, A. Jain, and M. Minary-Jolandan, “Nano/microscale pyroelectric energy harvesting: challenges and opportunities,” *Int. J. Smart Nano Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 229–245, 2013.
- [40] C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, and R. Vaish, “Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 3836–3856, 2014.

Bibliographie

- [41] S. B. Lang and D. K. Das-Gupta, "Pyroelectricity: Fundamentals and Applications," in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa, Ed. Academic Press, Vol.4, 2001, pp. 1–54.
- [42] G. Sebald, L. Seveyrat, D. Guyomar, L. Lebrun, B. Guiffard, and S. Pruvost, "Electrocaloric and pyroelectric properties of $0.75\text{Pb}(\text{Mg } 1/3\text{Nb}2/3)\text{O}3\text{-}0.25\text{PbTiO}3$ single crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 12, pp. 1–6, 2006.
- [43] S.-G. Kim, S. Priya, and I. Kanno, "Piezoelectric MEMS for energy harvesting," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 11, pp. 1039–1050, 2012.
- [44] F. Y. Lee, S. Goljahi, I. M. McKinley, C. S. Lynch, and L. Pilon, "Pyroelectric waste heat energy harvesting using relaxor ferroelectric 8/65/35 PLZT and the Olsen cycle," *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, no. 2, p. 25021, 2012.
- [45] D. Guyomar, G. Sebald, S. Pruvost, M. Lallart, A. Khodayari, and C. Richard, "Energy Harvesting from Ambient Vibrations and Heat," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 20, pp. 609–624, 2009.
- [46] G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, 1999.
- [47] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics," *Reports Prog. Phys.*, vol. 61, no. 9, pp. 1267–1324, 1998.
- [48] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, and F. Boey, "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 207–322, 2008.
- [49] A. D. Hilton and B. W. Ricketts, "Dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 1321–1325, 1996.
- [50] A. Navid and L. Pilon, "Pyroelectric energy harvesting using Olsen cycles in purified and porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] thin films," *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, no. 2, p. 25012, 2011.
- [51] B. Noheda, D. Cox, G. Shirane, J. Gonzalo, L. Cross, and S. Park, "A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ solid solution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 14, p. 2059, 1999.
- [52] B. Noheda, J. A. Gonzalo, R. Guo, S.-E. Park, L. E. Cross, D. E. Cox, and G. Shirane, "The monoclinic phase in PZT: new light on morphotropic phase boundaries," *AIP Conf. Proc.*, vol. 535, pp. 304–313, 2000.
- [53] H. Zhu, S. Pruvost, D. Guyomar, and A. Khodayari, "Thermal energy harvesting from $\text{Pb}(\text{Zn}1/3\text{Nb}2/3)0.955\text{Ti}0.045\text{O}3$ single crystals phase transitions," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 124102, 2009.
- [54] A. Khodayari, S. Pruvost, G. Sebald, D. Guyomar, and S. Mohammadi, "Nonlinear

- pyroelectric energy harvesting from relaxor single crystals,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 56, no. 4, pp. 693–698, 2009.
- [55] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, a K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom, “Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃,” *Nature*, vol. 430, no. 7001, pp. 758–761, 2004.
- [56] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom, “Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films,” *Science*, vol. 306, pp. 1005–1009, 2004.
- [57] V. G. Kukhar, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt, and R. Waser, “Polarization states of polydomain epitaxial Pb (Zr_{1-x} Ti_x) O₃ thin films and their dielectric properties,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 21, p. 214103, 2006.
- [58] R. Moalla, B. Vilquin, G. Saint-Girons, G. Sebald, N. Baboux, and R. Bachelet, “Dramatic effect of thermal expansion mismatch on the structural, dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties of low-cost epitaxial PZT films on SrTiO₃ and Si,” *CrystEngComm*, vol. 18, pp. 1887–1891, 2016.
- [59] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Tagansev, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, “Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, p. 51606, 2006.
- [60] R. a. Wolf and S. Trolier-McKinstry, “Temperature dependence of the piezoelectric response in lead zirconate titanate films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, pp. 1397–1406, 2004.
- [61] V. G. Koukhar, N. A. Pertsev, and R. Waser, “Thermodynamic theory of epitaxial ferroelectric thin films with dense domain structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 21, p. 214103, 2001.
- [62] V. F. Kosorotov, L. S. Kremenchugskij, L. V. Levash, and L. V. Shchedrina, “Tertiary pyroelectric effect in lithium niobate and lithium tantalate crystals,” *Ferroelectrics*, vol. 70, no. 1, pp. 27–37, 1986.
- [63] J. F. Scott, “Electrocaloric Materials,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, pp. 229–240, 2011.
- [64] X. Moya, E. Defay, V. Heine, and N. D. Mathur, “Too cool to work,” *Nat. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 202–205, 2015.
- [65] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, “Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr(0.95)Ti(0.05)O₃,” *Science.*, vol. 311, pp. 1270–1271, 2006.

- [66] A. S. Mischenko, Q. Zhang, R. W. Whatmore, J. F. Scott, and N. D. Mathur, "Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric $0.9\text{PbMg}(1/3)\text{Nb}(2/3)\text{O}_3 - 0.1\text{PbTiO}_3$ near room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 242912, 2006.
- [67] G. Sebald, L. Seveyrat, J. Capsal, P. Cottinet, and D. Guyomar, "Differential scanning calorimeter and infrared imaging for electrocaloric characterization of poly (vinylidene fluoride- trifluoroethylene- chlorofluoroethylene) terpolymer Differential scanning calorimeter and infrared imaging for electrocaloric charact," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 22907, 2012.
- [68] S. Kar-Narayan and N. D. Mathur, "Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 3, p. 32002, 2010.
- [69] J. Zhang, A. A. Heitmann, S. P. Alpay, and G. A. Rossetti, "Electrothermal properties of perovskite ferroelectric films," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 5263–5273, 2009.
- [70] G. Akcay, S. P. Alpay, G. A. Rossetti, and J. F. Scott, "Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 24104, 2008.
- [71] G. Akcay, S. P. Alpay, J. V. Mantese, and G. A. Rossetti, "Magnitude of the intrinsic electrocaloric effect in ferroelectric perovskite thin films at high electric fields," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 252909, 2007.
- [72] E. Defay, S. Crossley, S. Kar-Narayan, X. Moya, and N. D. Mathur, "The electrocaloric efficiency of ceramic and polymer films," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 3337–3342, 2013.
- [73] R. McKee, F. Walker, and M. Chisholm, "Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 14, pp. 3014–3017, 1998.
- [74] G. Niu, B. Vilquin, J. Penuelas, C. Botella, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, "Heteroepitaxy of SrTiO_3 thin films on Si (001) using different growth strategies: Toward substratelike quality," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 29, no. 4, p. 41207, 2011.
- [75] G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J. L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, and G. Hollinger, "Molecular beam epitaxy of SrTiO_3 on Si (001): Early stages of the growth and strain relaxation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 6, pp. 109–111, 2009.
- [76] L. W. Martin, Y. Chu, and R. Ramesh, "Advances in the growth and characterization of magnetic , ferroelectric , and multiferroic oxide thin films," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 68, pp. 89–133, 2010.
- [77] J. Narayan and B. C. Larson, "Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 278–285, 2003.
- [78] A. Sambri, S. Gariglio, A. Torres Pardo, J.-M. Triscone, O. Stéphan, J. W. Reiner,

- and C. H. Ahn, “Enhanced critical temperature in epitaxial ferroelectric PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ thin films on silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 12903, 2011.
- [79] N. a. Pertsev, a. G. Zembilgotov, and a. K. Tagantsev, “Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 9, pp. 1988–1991, 1998.
- [80] S. Yin, G. Niu, B. Vilquin, B. Gautier, G. Le Rhun, E. Defay, and Y. Robach, “Epitaxial growth and electrical measurement of single crystalline Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film on Si(001) for micro-electromechanical systems,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4572–4575, 2012.
- [81] L. Mazet, R. Bachelet, L. Louahadj, D. Albertini, B. Gautier, R. Cours, S. Schamm-Chardon, G. Saint-Girons, and C. Dubourdieu, “Structural study and ferroelectricity of epitaxial BaTiO₃ films on silicon grown by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 21, p. 214102, 2014.
- [82] D. M. Kim, C. B. Eom, V. Nagarajan, J. Ouyang, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, and D. G. Schlom, “Thickness dependence of structural and piezoelectric properties of epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ films on Si and SrTiO₃ substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 14, p. 142904, 2006.
- [83] S. H. Baek and C. B. Eom, “Epitaxial integration of perovskite-based multifunctional oxides on silicon,” *Acta Mater.*, vol. 61, pp. 2734–2750, 2013.
- [84] M. Henini, *Molecular beam epitaxy; from research to mass-production*. Elsevier, 2013.
- [85] D. G. Schlom, J. H. Haeni, J. Lettieri, C. D. Theis, W. Tian, J. C. Jiang, and X. Q. Pan, “Oxide nano-engineering using MBE,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 87, pp. 282–291, 2001.
- [86] D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, “A thin film approach to engineering functionality into oxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 2429–2454, 2008.
- [87] S. A. Chambers, “Epitaxial Growth and Properties of Doped Transition Metal and Complex Oxide Films,” *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 219–248, 2010.
- [88] P. J. J. Kelly and R. D. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [89] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010.
- [90] R. W. Schwartz, “Chemical solution deposition of perovskite thin films,” *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 2325–2340, 1997.
- [91] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc. Elsevier, 1990.

Bibliographie

- [92] F. F. Lange, “Chemical solution routes to single-crystal thin films,” *Science.*, vol. 273, pp. 903–909, 1996.
- [93] X. Obradors, T. Puig, M. Gibert, A. Queralto, J. Zabaletaac, and N. Mestres, “Chemical solution route to self-assembled epitaxial oxide nanostructures,” *chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 2200–2225, 2014.
- [94] R. W. Schwartz, T. Schneller, and R. Waser, “Chemical solution deposition of electronic oxide films,” *C. R. Chim.*, vol. 7, pp. 433–461, 2004.
- [95] R. Bachelet, S. Cottrino, G. Nahelou, V. Coudert, A. Boulle, B. Soulestin, F. Rossignol, R. Guinebretiere, and D. A., “Self-patterned oxide nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 15301, 2007.
- [96] Wolfgang Braun, *Applied RHEED Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*. Springer, 1999.
- [97] A. P. Kajdos and S. Stemmer, “Surface reconstructions in molecular beam epitaxy of SrTiO₃ Surface reconstructions in molecular beam epitaxy of SrTiO₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 191901, 2014.
- [98] C. M. Brooks, L. F. Kourkoutis, T. Heeg, J. Schubert, D. A. Muller, and D. G. Schlom, “Growth of homoepitaxial SrTiO₃ thin films by molecular-beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 162905, 2009.
- [99] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, 1956.
- [100] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. New York: Addison-Wesley, 1969.
- [101] V. Holy, U. Pietsch, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, vol. 247. Springer, 1998.
- [102] M. El-Kazzi, “Etude par photoémission (xps & xpd) d’heterostructures d’oxydes fonction,” PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2007.
- [103] D. Ferrah, “Etude des propriétés physio-chimiques d’interfaces par photoémission,” PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2013.
- [104] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 1, pp. 57–61, 1982.
- [105] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita, and O. Custance, “Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy,” *Nature*, vol. 446, pp. 64–67, 2007.
- [106] R. García, R. Magerle, and R. Perez, “Nanoscale compositional mapping with gentle forces,” *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 405–411, 2007.

Bibliographie

- [107] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-herrero, and A. M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, p. 13705, 2007.
- [108] M. Alexe and A. Gruverman, *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2004.
- [109] L. B. Valdes, “Resistivity Measurements on Germanium for Transistors,” *Proc. IRE*, vol. 42, no. 2, pp. 420–427, 1954.
- [110] F. M. Smits, “Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe,” *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 37, no. 3, pp. 711–718, 1958.
- [111] N. D. Zakharov, K. M. Satyalakshmi, G. Koren, and D. Hesse, “Substrate temperature dependence of structure and resistivity of SrRuO₃ thin films grown by pulsed laser deposition on (001) SrTiO₃,” *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 11, pp. 4385–4394, 1999.
- [112] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C. B. Eom, D. H. a Blank, and M. R. Beasley, “Structure, physical properties, and applications of SrRuO₃ thin films,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, no. 1, pp. 253–298, 2012.
- [113] B. Jalan and S. Stemmer, “Large Seebeck coefficients and thermoelectric power factor of La-doped SrTiO₃ thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 4, pp. 2008–2011, 2010.
- [114] Semiconductor Wafer, “Semiwafer.com,” 2015. .
- [115] R. Waser, U. Böttger, and S. Tiedke, *Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging*. Wiley-VCH, 2005.
- [116] E. Defaÿ, *Ferroelectric Dielectrics Integrated on Silicon*. Wiley, 2011.
- [117] C. B. Sawyer and C. H. Tower, “Rochelle salt as a dielectric,” *Phys. Rev.*, vol. 35, p. 269, 1930.
- [118] I. Fina, L. Fábrega, E. Langenberg, X. Mart, F. Sánchez, M. Varela, and J. Fontcuberta, “Nonferroelectric contributions to the hysteresis cycles in manganite thin films: A comparative study of measurement techniques,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 74105, 2011.
- [119] Aixact, “TF Analyzer Hysteresis Software Version 2.1,” 2000.
- [120] J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, and W. F. Oliver, “Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 2, pp. 787–792, 1988.
- [121] M. Daglish, “Dynamic method for determining the pyroelectric response of thin films,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 22, pp. 473–488, 1998.

- [122] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier, 2004.
- [123] W. Ackermann, “Beobachtungen uber pyroelektrizitat in ihrer abhangigkeit von der temperatur,” *Am. Phys.*, vol. 46, p. 197, 1915.
- [124] I. Lubomirsky and O. Stafsudd, “Invited review article: Practical guide for pyroelectric measurements,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 5, p. 51101, 2012.
- [125] R. L. Byer and C. B. Roundy, “Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Application To a Nsec Response Time Detector,” *Ferroelectrics*, vol. 3, pp. 333–338, 1972.
- [126] A. G. Chynoweth, “Dynamic Method for Measuring the Pyroelectric Effect with Special Reference to Barium Titanate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 1, pp. 78–84, 1956.
- [127] C. Dias, M. Simon, R. Quad, and D. K. Das-Gupta, “Measurement of the pyroelectric coefficient in composites using a temperature-modulated excitation,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 26, pp. 106–110, 1999.
- [128] M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, “Pyroelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ and $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystals measured using a dynamic method,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 5, p. 2811, 2004.
- [129] N. P. Hartley, P. T. Squire, and E. H. Putley, “A new method of measuring pyroelectric coefficients,” *J. Phys. E.*, vol. 5, pp. 787–789, 1972.
- [130] R. Bachelet, “Oxide Single-Crystal Surfaces: A Playground for Self-assembled Oxide Nanostructures,” *Front. Phys.*, vol. 4, p. 36, 2016.
- [131] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, “Atomic Control of the SrTiO_3 Crystal Surface,” *Science*, vol. 266, pp. 1540–1542, 1994.
- [132] G. Koster, G. Rijnders, D. H. a. Blank, and H. Rogalla, “Surface morphology determined by (001) single-crystal SrTiO_3 termination,” *Phys. C Supercond.*, vol. 339, no. 4, pp. 215–230, 2000.
- [133] J. W. Reiner, A. M. Kolpak, Y. Segal, K. F. Garrity, S. Ismail-Beigi, C. H. Ahn, and F. J. Walker, “Crystalline oxides on silicon,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 26–27, pp. 2919–2938, 2010.
- [134] H. Proksche, G. Nagorsen, and D. Ross, “The influence of NH_4F on the etch rates of undoped SiO_2 in buffered oxide etch,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 2, p. 521, 1992.
- [135] Y. Wei, X. Hu, Y. Liang, D. C. Jordan, B. Craigo, R. Droopad, Z. Yu, A. Demkov, J. L. Edwards, and W. J. Ooms, “Mechanism of cleaning $\text{Si}(100)$ surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO_3 films,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, no. 4, p.

- 1402, 2002.
- [136] X. Zhang, A. A. Demkov, H. Li, X. Hu, and Y. Wei, “Atomic and electronic structure of the Si/SrTiO₃ interface,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 3, p. 125323, 2003.
- [137] G. Niu, “Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon,” PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2010.
- [138] L. Louahadj, “Développement de l’épitanie par jet moléculaire d’oxydes fonctionnels sur silicium,” PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2014.
- [139] J. C. Woicik, H. Li, P. Zschack, E. Karapetrova, P. Ryan, C. R. Ashman, and C. S. Hellberg, “Anomalous lattice expansion of coherently strained SrTiO₃ thin films grown on Si(001) by kinetically controlled sequential deposition,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 24112, 2006.
- [140] H. Li, X. Hu, Y. Wei, Z. Yu, X. Zhang, R. Droopad, A. A. Demkov, J. Edwards, K. Moore, W. Ooms, J. Kulik, and P. Fejes, “Two-dimensional growth of high-quality strontium titanate thin films on Si,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 8, pp. 4521–4525, 2003.
- [141] G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, L. Largeau, and G. Patriarche, “Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by molecular beam epitaxy on Si(001),” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 12, p. 124109, 2006.
- [142] G. Delhaye, M. El Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger, and Y. Robach, “Hetero-epitaxy of SrTiO₃ on Si and control of the interface,” *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 6332–6336, 2007.
- [143] G. Saint-Girons, R. Bachelet, R. Moalla, B. Meunier, L. Louahadj, B. Canut, A. Carretero-Genevriar, J. Gazquez, P. Regreny, C. Botella, J. Penuelas, M. G. Silly, F. Sirrotti, and G. Grenet, “Epitaxy of SrTiO₃ on Silicon: The Knitting Machine Strategy,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 15, pp. 5347–5355, 2016.
- [144] Y. S. Kim, J. Y. Jo, D. J. Kim, Y. J. Chang, J. H. Lee, T. W. Noh, T. K. Song, J.-G. Yoon, J.-S. Chung, S. I. Baik, Y.-W. Kim, and C. U. Chung, “Ferroelectric properties of SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ ultrathin film capacitors free from passive layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 72909, 2006.
- [145] H. N. Lee, S. M. Nakhmanson, M. F. Chisholm, H. M. Christen, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, “Suppressed dependence of polarization on epitaxial strain in highly polar ferroelectrics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 21, pp. 98–101, 2007.
- [146] M. Dekkers, M. D. Nguyen, R. Steenwelle, P. M. Te Riele, D. H. A. Blank, and G. Rijnders, “Ferroelectric properties of epitaxial Pb(Zr, Ti)O₃ thin films on silicon by control of crystal orientation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 12902, 2009.

- [147] R. A. Rao, Q. Gan, and C. B. Eom, “Growth mechanisms of epitaxial metallic oxide SrRuO₃ thin films studied by scanning tunneling microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 9, p. 1171, 1997.
- [148] K. Takahashi, T. Oikawa, K. Saito, H. Fujisawa, M. Shimizu, and H. Funakubo, “Thermal stability of SrRuO₃ bottom electrode and electric property of Pb(Zr, Ti)O₃ thin film deposited on SrRuO₃,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 41, no. 11 B, pp. 6873–6876, 2002.
- [149] H. M. Christen and G. Eres, “Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides,” *J. Phys. Condens. Mat.*, vol. 20, no. 26, p. 264005, 2008.
- [150] C. B. Eom, R. B. Van Dover, J. M. Phillips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava, R. M. Fleming, and D. K. Fork, “Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SrRuO₃) isotropic metallic oxide electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 18, pp. 2570–2572, 1993.
- [151] X. D. Wu, S. R. Foltyn, R. C. Dye, Y. Coulter, and R. E. Muenchausen, “Properties of epitaxial SrRuO₃ thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 19, pp. 2434–2436, 1993.
- [152] L. Klein, J. Dodge, C. Ahn, G. Snyder, T. Geballe, M. Beasley, and a. Kapitulnik, “Anomalous Spin Scattering Effects in the Badly Metallic Itinerant Ferromagnet SrRuO₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 13, pp. 2774–2777, 1996.
- [153] P. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, and G. Santi, “Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 8, pp. 4393–4398, 1996.
- [154] R. Bachelet, F. Sanchez, F. J. Palomares, C. Ocal, and J. Fontcuberta, “Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃ (001) substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, pp. 2007–2010, 2009.
- [155] R. Bachelet, F. Sánchez, J. Santiso, C. Munuera, C. Ocal, and J. Fontcuberta, “Self-assembly of srtio₃(001) chemical-terminations: A route for oxide-nanostructure fabrication by selective growth,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2494–2498, 2009.
- [156] Q. Liu, “Optimization of Epitaxial Ferroelectric Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin-Film Capacitor Properties,” PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2014.
- [157] I. Vrejoiu, G. Le Rhun, L. Pintilie, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, “Intrinsic ferroelectric properties of strained tetragonal PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ obtained on layer-by-layer grown, defect-free single-crystalline films,” *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 1657–1661, 2006.
- [158] W. Lee, H. Han, A. Lotnyk, M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, and U. Gösele, “Individually addressable epitaxial ferroelectric nanocapacitor arrays with near Tb inch⁻² density,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 402–407, 2008.

- [159] B. M. Melnick, J. D. Cuchiaro, L. D. Mcmillian, C. A. P. de Araujo, and J. F. Scott, "Process Optimization and Characterization of Device Worthy Sol-Gel Based PZT for Ferroelectric Memories," *Ferroelectrics*, vol. 112, no. 1, pp. 329–351, 1990.
- [160] G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 2717–2724, 1988.
- [161] Y. Shi, M. Cuff, G. Niu, G. Le Rhun, B. Vilquin, G. Saint Girons, R. Bachelet, B. Gautier, Y. Robach, P. Gemeiner, N. Guiblin, E. Defay, and B. Dkhil, "Phase transitions in [001]-oriented morphotropic PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ thin film deposited onto SrTiO₃-buffered Si substrate," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 21, p. 214108, 2014.
- [162] S. Pelloquin, G. Le Rhun, E. Defay, P. Renaux, E. Nolot, J. Abergel, and H. Sibuet, "Improvement of Capacitive Behavior on Gradient-Free PZT Thin Films," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 157, no. 1, pp. 132–138, 2014.
- [163] R. Moalla, G. Le Rhun, E. Defay, N. Baboux, G. Sebald, and R. Bachelet, "Pyroelectricity of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ films grown by sol-gel process on silicon," *Thin Solid Films*, vol. 601, pp. 80–83, 2016.
- [164] Q. Liu, O. Marconot, M. Piquemal, C. Eypert, a. S. Borowiak, N. Baboux, B. Gautier, a. Benamrouche, P. Rojo-Romeo, Y. Robach, J. Penuelas, and B. Vilquin, "Phase transition in ferroelectric Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ epitaxial thin films," *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 85–88, 2014.
- [165] S. Yin, "Integration of epitaxial piezoelectric thin films on silicon," PhD Thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2013.
- [166] R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara, and T. Ishida, "Effect of substrate temperature on the crystallization of Pb(Zr,Ti)O₃ films on Pt/Ti/Si substrates prepared by radio frequency magnetron sputtering with a stoichiometric oxide target," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 95, no. 1, pp. 36–42, 2002.
- [167] F. Calame and P. Muralt, "Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 6, pp. 1–4, 2007.
- [168] R. V. K. Mangalam, J. Karthik, A. R. Damodaran, J. C. Agar, and L. W. Martin, "Unexpected crystal and domain structures and properties in compositionally graded PbZr_{1-x}Ti_xO₃ thin films," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 1761–1767, 2013.
- [169] S. Gariglio, N. Stucki, J.-M. Triscone, and G. Triscone, "Strain relaxation and critical temperature in epitaxial ferroelectric Pb(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 20, p. 202905, 2007.
- [170] L. Feigl, P. Yudin, I. Stolichnov, T. Sluka, K. Shapovalov, M. Mtebwa, C. S. Sandu, X.-K. Wei, A. K. Tagantsev, and N. Setter, "Controlled stripes of ultrafine ferroelectric domains," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4677, 2014.

Bibliographie

- [171] P. Janolin, F. Le Marrec, J. Chevreul, and B. Dkhil, "Temperature evolution of the structural properties of monodomain ferroelectric thin film," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 19, p. 192910, 2007.
- [172] N. A. Pertsev, V. G. Kukhar, H. Kohlstedt, and R. Waser, "Phase diagrams and physical properties of single-domain epitaxial $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin film," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 54107, 2003.
- [173] L. V. Goncharova, D. G. Starodub, E. Garfunkel, T. Gustafsson, V. Vaithyanathan, J. Lettieri, and D. G. Schlom, "Interface structure and thermal stability of epitaxial SrTiO_3 thin films on Si (001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 1, pp. 1–7, 2006.
- [174] P. Paruch and J.-M. Triscone, "High-temperature ferroelectric domain stability in epitaxial $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, p. 162907, 2006.
- [175] M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, and F. Sanchez, "Ultra-flat BaTiO_3 epitaxial films on Si (001) with large out-of-plane polarization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 112905, 2013.
- [176] P. C. Van Buskirk, R. Gardiner, and P. S. Kirlin, "Plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition of BaTiO_3 films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 10, no. 4, p. 1578, 1992.
- [177] S. Abel, M. Sousa, C. Rossel, D. Caimi, M. D. Rossell, R. Erni, J. Fompeyrine, and C. Marchiori, "Controlling tetragonality and crystalline orientation in BaTiO_3 nanolayers grown on Si," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 28, p. 285701, 2013.
- [178] S. Abel, T. Stöferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, "A strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1671, 2013.
- [179] G. Niu, B. Gautier, S. Yin, G. Saint-Girons, P. Lecoer, V. Pillard, G. Hollinger, and B. Vilquin, "Molecular beam epitaxy growth of BaTiO_3 thin films and crucial impact of oxygen content conditions on the electrical characteristics," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4595–4599, 2012.
- [180] L. Mazet, S. M. Yang, S. V. Kalinin, S. Schamm-Chardon, and C. Dubourdieu, "A review of molecular beam epitaxy of ferroelectric BaTiO_3 films on Si, Ge and GaAs substrates and their applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, p. 36005, 2015.
- [181] Y. He, "Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics," *Thermochim. Acta*, vol. 419, pp. 135–141, 2004.
- [182] J. Shin, S. V. Kalinin, H. N. Lee, H. M. Christen, R. G. Moore, E. W. Plummer, and a. P. Baddorf, "Surface stability of epitaxial SrRuO_3 films," *Surf. Sci.*, vol. 581, no. 2–

- 3, pp. 118–132, 2005.
- [183] D. Halley, C. Rossel, D. Widmer, H. Wolf, and S. Gariglio, “Thermal stability of SrRuO₃ epitaxial layers under forming-gas anneal,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 113–116, 2004.
- [184] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes, “Thermal stability of epitaxial SrRuO₃ films as a function of oxygen pressure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 20, pp. 4107–4109, 2004.
- [185] J. Shin, S. V. Kalinin, H. N. Lee, H. M. Christen, R. G. Moore, E. W. Plummer, and A. P. Baddorf, “Surface stability of epitaxial SrRuO₃ films,” *Surf. Sci.*, vol. 581, no. 2–3, pp. 118–132, 2005.
- [186] a D. Hilton and B. W. Ricketts, “Dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 1321–1325, 1996.
- [187] T. Yamada, T. Kamo, H. Funakubo, D. Su, and T. Iijima, “Strong growth orientation dependence of strain relaxation in epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ films and the resulting dielectric properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 91605, 2011.
- [188] H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, “Formation of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 15, pp. 1970–1972, 1994.
- [189] A. Soukiassian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J. H. Haeni, L. Q. Chen, X. X. Xi, D. G. Schlom, D. a. Tenne, H. P. Sun, X. Q. Pan, K. J. Choi, C. B. Eom, Y. L. Li, Q. X. Jia, C. Constantin, R. M. Feenstra, M. Bernhagen, P. Reiche, and R. Uecker, “Growth of nanoscale BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices by molecular-beam epitaxy,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 5, pp. 1417–1432, 2008.
- [190] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, and J.-M. Triscone, “Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 589–626, 2007.
- [191] M. Chentir, H. Morioka, Y. Ehara, K. Saito, S. Yokoyama, T. Oikawa, and H. Funakubo, “Changes of Crystal Structure and Electrical Properties with Film Thickness and Zr/(Zr+Ti) Ratio for Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ films Grown on (100)cSrRuO₃//(100)SrTiO₃ Substrates,” *Ferroelectr. - Charact. Model.*, p. 229, 2011.
- [192] 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.*, vol. 36, no. 6, pp. 5580–5587, 1997.
- [193] M. T. Kesim, J. Zhang, S. Trolier-Mckinstry, J. V. Mantese, R. W. Whatmore, and S. P. Alpay, “Pyroelectric response of lead zirconate titanate thin films on silicon: Effect of thermal stresses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 20, 2013.

- [194] G. D. ALLEY, “Interdigital capacitors and their application to lumped-element microwave integrated circuits,” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 18, p. 1028–1033., 1970.
- [195] O. G. Vendik, S. P. Zubko, and M. a. Nikol’skii, “Modeling and calculation of the capacitance of a planar capacitor containing a ferroelectric thin film,” *Tech. Phys.*, vol. 44, no. 4, pp. 349–355, 1999.
- [196] R. M. White and F. W. Voltmer, “Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 314–316, 1965.
- [197] T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, and M. Oudich, “Surface acoustic wave devices based on AlN/sapphire structure for high temperature applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, pp. 10–13, 2010.
- [198] J. S. Wei, “Distributed Capacitance of and Acoustic Surfac,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 13, no. 4, pp. 152–158, 1977.
- [199] R. Zhou, A. Hierlemann, U. Weimar, and W. Göpel, “Gravimetric, dielectric and calorimetric methods for the detection of organic solvent vapours using poly(ether urethane) coatings,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 34, pp. 356–360, 1996.
- [200] H. E. Endres and S. Drost, “Optimization of the geometry of gas-sensitive interdigital capacitors,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 95–98, 1991.
- [201] Y. L. Cheng, Y. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, “Preparation and characterization of (Ba, Sr)TiO₃ thin films using interdigital electrodes,” *Microelectron. Eng.*, vol. 66, no. 1–4, pp. 872–879, 2003.
- [202] Y. Wang, Y. L. Cheng, K. C. Cheng, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and Z. R. Liu, “In-plane dielectric properties of epitaxial 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ – 0.35PbTiO₃ thin films in a very wide frequency range,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 9, p. 1580, 2004.
- [203] P. Gao, W. Wang, Z. Wei, and Y. Sun, “Epitaxial growth and in-plane dielectric properties of orthorhombic HoMnO₃ films,” *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, vol. 57, no. 10, pp. 1875–1878, 2014.
- [204] X. Y. Zhang, P. Wang, S. Sheng, F. Xu, and C. K. Ong, “Ferroelectric Bax Sr_{1-x}TiO₃ thin-film varactors with parallel plate and interdigital electrodes for microwave applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 12, pp. 0–6, 2008.
- [205] X. Y. Zhou, D. Y. Wang, R. K. Zheng, H. Y. Tian, J. Q. Qi, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and Y. Wang, “Thickness dependence of in-plane dielectric and ferroelectric properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films epitaxially grown on LaAlO₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 2007, p. 132902, 2007.
- [206] X. Y. Zhou, T. Heindl, G. K. H. Pang, J. Miao, R. K. Zheng, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and Y. Wang, “Microstructure and enhanced in-plane ferroelectricity of

- Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films grown on MgAl₂O₄ (001) single-crystal substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 23, p. 232906, 2006.
- [207] D. Y. Wang, Y. Wang, X. Y. Zhou, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, “Enhanced in-plane ferroelectricity in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films grown on MgO (001) single-crystal substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 21, pp. 1–3, 2005.
- [208] V. Koval, G. Viola, and Y. Tan, “Biasing Effects in Ferroic Materials,” in *Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization*, INTECH, 2015, pp. 205–245.
- [209] A. Klein, “Interface Properties of Dielectric Oxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 2, pp. 369–387, 2016.
- [210] I. Pintilie, C. M. Teodorescu, C. Ghica, C. Chirila, A. G. Boni, L. Hrib, I. Pasuk, R. Negrea, N. Apostol, and L. Pintilie, “Polarization-control of the potential barrier at the electrode interfaces in epitaxial ferroelectric thin films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2929–2939, 2014.
- [211] S. M. Rhim, S. Hong, H. Bak, and O. K. Kim, “Effects of B₂O₃ Addition on the Dielectric and Ferroelectric Properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 5, pp. 1145–1148, 2004.
- [212] T. Yamada, T. Kamo, D. Su, T. Iijima, and H. Funakubo, “Influence of Epitaxial Growth Orientation on Residual Strain and Dielectric Properties of (Ba_{0.3}Sr_{0.7})TiO₃ Films Grown on In-Plane Compressive Substrates,” *Ferroelectrics*, vol. 405, no. 1, pp. 262–267, 2010.
- [213] L. Pintilie, I. Pasuk, R. Negrea, L. D. Filip, and I. Pintilie, “The effect of the top electrode interface on the hysteretic behavior of epitaxial ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with bottom SrRuO₃ electrode,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 6, p. 64116, 2012.
- [214] L. Pintilie, “Charge Transport in Ferroelectric Thin Films,” in *Ferroelectrics: Physical Effects*, M. Lallart, Ed. InTech, 2011, pp. 101–134.
- [215] Z. G. Ban and S. P. Alpay, “Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 11, pp. 9288–9296, 2002.
- [216] H.-X. Cao, V. C. Lo, and Z.-Y. Li, “Impact of in-plane anisotropic strains on the dielectric and pyroelectric properties of Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 1, p. 14113, 2007.
- [217] L. C. Sengupta, S. Sengupta, D. A. Rees, J. Synowczynski, S. Stowell, E. H. Ngo, and L. H. Chiu, “Pyroelectric and electronic properties of thick film and thin film Ba_{1-x}Sr_xTiO₃,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 22, pp. 393–404, 1998.
- [218] M. Scigaj, C. H. Chao, J. Gázquez, I. Fina, R. Moalla, G. Saint-Girons, M. F.

Bibliographie

- Chisholm, G. Herranz, J. Fontcuberta, R. Bachelet, and F. Sánchez, “High ferroelectric polarization in c-oriented BaTiO₃ epitaxial thin films on SrTiO₃/Si(001),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 12, p. 122903, 2016.
- [219] D. M. Smyth, M. P. Harmer, and P. Peng, “Defect Chemistry of Relaxor Ferroelectrics and the Implications for Dielectric Degradation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 12, pp. 2276–2278, 1989.
- [220] Y. Fukuda, H. Haneda, I. Sankaguchi, K. Numata, K. Aoki, and A. Nishimura, “Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films and their correlation with oxygen vacancy density,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 11B, pp. 1514–1516, 1997.
- [221] T. Tambo, K. Maeda, A. Shimizu, and C. Tatsuyama, “Improvement of electrical properties of epitaxial SrTiO₃ films on Si(001)-2×1 by in situ annealing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 6, p. 3213, 1999.
- [222] T. Zhao, F. Chen, H. Lu, G. Yang, and Z. Chen, “Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of BaTiO₃ thin films grown by laser molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 10, p. 7442, 2000.
- [223] B. W. Veal, S. K. Kim, P. Zapol, H. Iddir, P. M. Baldo, and J. A. Eastman, “Interfacial control of oxygen vacancy doping and electrical conduction in thin film oxide heterostructures,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May, p. 11892, 2016.
- [224] S. Martin, “Caractérisation électrique multi-échelle d’oxydes minces ferroélectriques,” PhD Thesis, INSA de Lyon, 2016.
- [225] S. V. Kalinin, S. Jesse, A. Tselev, A. P. Baddorf, and N. Balke, “The role of electrochemical phenomena in scanning probe microscopy of ferroelectric thin films,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5683–5691, 2011.
- [226] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. Balke, S. V Kalinin, A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, N. Balke, and S. V Kalinin, “Local probing of ionic diffusion by electrochemical strain microscopy: Spatial resolution and signal formation mechanisms,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, p. 53712, 2010.
- [227] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, A. K. Tagantsev, S. L. Bravina, L. Q. Chen, and S. V. Kalinin, “Thermodynamics of electromechanically coupled mixed ionic-electronic conductors: Deformation potential, Vegard strains, and flexoelectric effect,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 195313, 2011.
- [228] E. Yamaka, H. Watanabe, H. Kimura, H. Kanaya, and H. Ohkuma, “Structural, ferroelectric, and pyroelectric properties of highly c-axis oriented Pb_{1-x}CaxTiO₃ thin film grown by radiofrequency magnetron sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, no. 5, p. 2921, 1988.
- [229] H. Maiwa and S. H. Kim, “Electrocaloric and pyroelectric properties of PZT and PMN-PNN-PZT thin films,” *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. S497–S500, 2013.

- [230] B. S. Kang, J. G. Yoon, T. W. Noh, T. K. Song, S. Seo, Y. K. Lee, and J. K. Lee, "Polarization dynamics and retention loss in fatigued $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ ferroelectric capacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 2, pp. 248–250, 2003.
- [231] T. Correia and Q. Zhang, *Electrocaloric Materials, New generation of coolers*, vol. 34. Springer, 2014.
- [232] J. F. Scott, *Ferroelectric memories*. Springer, 2000.
- [233] V. Y. Shur, "Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO_3 and LiTaO_3 ," *Front. Ferroelectr. A Spec. Issue J. Mater. Sci.*, vol. 41, pp. 199–210, 2006.
- [234] W. J. Merz, "Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO_3 single crystals," *Phys. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 690–698, 1954.
- [235] R. Landauer, "Electrostatic considerations in BaTiO_3 domain formation during polarization reversal," *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 2, pp. 227–234, 1957.
- [236] V. Y. Shur, E. L. Rumyantsev, E. V Nikolaeva, E. I. Shishkin, R. G. Batchko, G. D. Miller, M. M. Fejer, and R. L. Byer, "Regular ferroelectric domain array in lithium niobate crystals for nonlinear optic applications," *Ferroelectrics*, vol. 236, pp. 129–144, 2000.
- [237] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, Y. Li, S. V. Svechnikov, P. Maksymovych, V. Y. Shur, V. Gopalan, L. Q. Chen, and S. V. Kalinin, "Thermodynamics of nanodomain formation and breakdown in scanning probe microscopy: Landau-Ginzburg-Devonshire approach," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 214110, 2009.
- [238] X. Du and I. Chen, "Frequency Spectra of Fatigue of PZT and other Ferroelectric Thin Films," *MRS Proc.*, vol. 493, p. 311, 1998.
- [239] Y. Ishibashi and H. Orihara, "A theory of D-E hysteresis loop Application of avrami model," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 9, pp. 57–61, 1995.
- [240] C. F. Pulvari and W. Kuebler, "Phenomenological theory of polarization reversal in BaTiO_3 single crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 9, pp. 1315–1321, 1958.
- [241] R. Landauer, D. R. Young, and M. E. Drougard, "Polarization reversal in the barium titanate hysteresis loop," *J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 7, pp. 752–758, 1956.
- [242] Y. Liu, J. F. Scott, and B. Dkhil, "Some strategies for improving caloric responses with ferroelectrics," *APL Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 1–9, 2016.
- [243] D. Q. Xiao, Y. C. Wang, R. L. Zhang, S. Q. Peng, J. G. Zhu, and B. Yang, "Electrocaloric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics near room temperature," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 2, pp. 182–185, 1998.

- [244] S. Kar-Narayan, S. Crossley, X. Moya, V. Kovacova, J. Abergel, A. Bontempi, N. Baier, E. Defay, and N. D. Mathur, “Direct electrocaloric measurements of a multilayer capacitor using scanning thermal microscopy and infra-red imaging,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 3, 2013.
- [245] S. G. Lu, B. Rožič, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, X. Li, E. Furman, L. J. Gorny, M. Lin, B. Malič, M. Kosec, R. Blinc, and R. Pirc, “Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 16, p. 162904, 2010.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur C. SEASSAL

et les rapports de

Mme M. GUILLOUX-VIRY

Professeur - Université de Rennes - Institut des sciences chimiques de Rennes
UMR CNRS 6226 - 263 avenue Général Leclerc - Campus de Beaulieu - Bâtiment 10B
35042 Rennes cedex

et de

M. H. KHEMAKHEM

Professeur - Université de Sfax - Faculté des sciences
Laboratoire des matériaux ferroélectriques - route de la Soukra km 3,5 - BP 1171 - Sfax 3000
Tunisie

Madame MOALLA Rahma

est autorisée à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE

Fait à Ecully, le 29 novembre 2016

P/Le directeur de l'E.C.L.

La directrice des Etudes



M-A. GALLAND

Epitaxial pyroelectric oxide thin films on Si for thermal energy harvesting

Abstract

Due to the wasted heat in ever more compact microelectronic devices, the harvesting of thermal energy has become interesting for self-powering small devices. Consequently, pyroelectric materials which couple a change in temperature to a change in electrical polarization may be used for the conversion of the thermal energy to an electric energy without necessity of maintaining thermal gradients that is a main drawback in compact devices with thermoelectric materials.

In this thesis, $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) and $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 1$ and $x = 0.7$), with high pyroelectric coefficients are chosen, elaborated in thin epitaxial layers, characterized structurally and electrically to study their potential for thermal energy harvesting. This work has two aspects: the first consists in the development and optimization of the growth conditions of epitaxial heterostructures integrated on Si. The second one focuses on the study of the functional properties (ferroelectric, dielectric and pyroelectric) and the estimation of the energy harvesting efficiency mainly of PZT layers. A correlation between these two aspects is then done. A change in the crystal structure is shown on the Si-integrated stacks in comparison with equivalent structures grown on STO substrate. This structural behavior impacts directly the functional properties of the heteroepitaxial layers of PZT. Thus, an important anisotropy of these properties was demonstrated and completed by a study of the in plane properties using measurements by interdigital capacitors. These observations were consistent with measurements of X - ray diffraction as a function of temperature. Otherwise, different methods and configurations of pyroelectric coefficient measurements on PZT have allowed a better understanding of the phenomenon and the distinction of the various existing contributions. The indirect static measurement resulting from the variation of the remnant polarization as a function of the temperature gives the intrinsic (and secondary) pyroelectric contributions. However, the dynamic measurements of the pyroelectric current during a change of the temperature contain all the pyroelectric and non-pyroelectric contributions, such as the extrinsic effects and the relaxation current. Dynamic pyroelectric measurements under an electric field are near to the conditions of thermal energy harvesting cycles. Conduction currents appeared, even for good layers of thick dielectric PZT, and mask the pyroelectric currents. This makes the application of electric generator by thermodynamic cycles under electric field prohibitive. Passive components using low or no electrical field such as sensors should be considered.

Keywords

Pyroelectric oxides, Crystalline oxides, functional oxides, heteroepitaxy, heterostructures, PZT, BSTO, capacity, hysteresis loops, sol-gel, Molecular Beam Epitaxy (MBE), XRD, Pyroelectric measurements, Thermal energy harvesting

Couches minces d'oxydes pyroélectriques épitaxiées sur Si pour la récupération d'énergie thermique

Résumé

Les systèmes de récupération d'énergie sont prometteurs pour l'auto-alimentation des dispositifs intégrés. Les matériaux pyroélectriques couplant un changement de température à un changement de polarisation électrique peuvent être utilisés pour la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique sans nécessité de maintien de gradients thermiques qui constitue un inconvénient majeur dans les modules thermoélectriques compacts. Dans cette thèse, le $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) et le $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 1$ et $x = 0.7$) à fort coefficients pyroélectriques, sont choisis, élaborés en couches minces épitaxiées, caractérisés pour étudier leur potentiel de récupération d'énergie thermique.

Ce travail comporte deux aspects : le premier consiste au développement et l'optimisation des conditions de croissance des hétérostructures intégrées et épitaxiées sur silicium. Le deuxième est focalisé sur l'étude des propriétés fonctionnelles (ferroélectriques, diélectriques et pyroélectriques) et à l'estimation du pouvoir de récupération d'énergie principalement des couches de PZT. Une corrélation entre ces deux aspects est ainsi présente. Un changement de la structure cristalline est montré sur les empilements intégrés sur Si, en comparaison avec des structures équivalentes réalisées sur substrat de STO. L'impact de ceci a été directement constaté sur les propriétés fonctionnelles des couches hétéroépitaxiées de PZT. Ainsi une anisotropie importante de ces propriétés a pu être mise en évidence, en complétant cette étude par des mesures dans le plan à l'aide de peignes interdigités. Ces observations ont été cohérentes avec les mesures de la diffraction des rayons X en fonction de la température. Par ailleurs, les différentes méthodes et configurations de mesures du coefficient pyroélectrique sur PZT ont permis une meilleure compréhension du phénomène et la distinction des diverses contributions existantes. La mesure statique indirecte issue de la variation de la polarisation rémanente en fonction de la température renseigne sur l'effet pyroélectrique intrinsèque (et secondaire). Cependant les mesures dynamiques du courant pyroélectrique pendant un changement de la température contiennent toutes les contributions pyroélectriques et non pyroélectriques, comme les effets extrinsèques et le courant de relaxation. Des mesures pyroélectriques dynamiques sous champ électrique, se rapprochant des conditions de cycles de récupération d'énergie thermique, ont permis de montrer que des courants de conduction apparaissaient même pour des bonnes couches de PZT diélectriques épaisses. Ces courants masquent les courants pyroélectriques et rendent l'application de générateur électrique par cycles thermodynamiques sous champ électrique rédhibitoire. Des composants passifs n'utilisant pas ou peu de champs électriques tels que des capteurs devront plutôt être envisagées.

Mots Clés

Oxydes pyroélectriques, oxydes cristallins, Oxydes fonctionnels, hétéroépitaxie, hétérostructures, PZT, BSTO, capacité, cycle d'hystérésis, Sol-gel, Epitaxie par jets moléculaires (MBE), XRD, Mesures pyroélectriques, Récupération de l'énergie thermique.