



HAL
open science

Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques

Simon Martin

► **To cite this version:**

Simon Martin. Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques. Electronique. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEI145 . tel-01698817

HAL Id: tel-01698817

<https://theses.hal.science/tel-01698817>

Submitted on 1 Feb 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.



N° ordre NNT : 2016LYSEI145

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Ecole Doctorale N°160 :

Electronique, Electrotechnique et Automatique

Spécialité : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Soutenue publiquement le 12/12/2016, par :

Simon MARTIN

Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques

Devant le jury composé de :

M. MAGLIONE Mario	Directeur de recherche CNRS	Président / Examineur
Mme LEMEE Nathalie	Maître de conférences - HDR	Rapporteur
M. REMIENS Denis	Professeur	Rapporteur
M. FUSIL Stéphane	Maître de conférences	Examineur
M. BABOUX Nicolas	Maître de conférences	Co-encadrant
M. GAUTIER Brice	Professeur	Directeur de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p>CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr</p> <p>Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3^e etage secretariat@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Equipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr</p> <p>Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr</p> <p>Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Fabrice CORDEY CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode 2 rue Raphaël Dubois 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 cordey@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE http://www.ediss-lyon.fr</p> <p>Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</p>	<p>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr</p> <p>Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3^e etage infomaths@univ-lyon1.fr</p>	<p>Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</p>
Matériaux	<p>MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr</p> <p>Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p>MECANIQUE,ENERGETIQUE,GENIE CIVIL,ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr</p> <p>Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p>ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</p> <p>Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04 78 69 72 76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</p>	<p>M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Christian.montes@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie
 Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2016LYSE1145/these.pdf>

Remerciements

Je voudrais dans un premier temps remercier les membres du jury d'avoir évalué mon travail ainsi que d'avoir participé à ma soutenance de thèse.

J'aimerais chaleureusement remercier ceux qui m'ont accompagné durant ces trois années de travail. Notamment Brice Gautier, le « pro de la nano » que je suis chanceux d'avoir eu comme directeur de thèse. Nicolas Baboux, « le roi de la macro », pour tout ce temps passé au lab6 et ces discussions passionnées sur la macro. Enfin David Albertini, « le 1337 de la topo » de m'avoir formé et accompagné sur les nombreuses manip AFM au cours de ma thèse. Un grand merci à eux de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions durant ma thèse.

Je veux aussi remercier l'ensemble de l'équipe « Dispositifs Electroniques » de m'avoir accueilli.

J'aimerais aussi remercier les personnes qui m'ont autorisé à maltraiter leurs échantillons si chers à leurs yeux : Bertrand Vilquin, Qiang Liu, Baba Wague et Rahma Moalla (dont les conversations scientifiques vont me manquer, le PUND vaincra :D).

Je remercie aussi le staff administratif de l'équipe notamment Annie Suslec et Cindy Besoussan pour m'avoir accompagné dans de nombreuses démarches administratives.

Merci aux thésards du 6ème étage pour les bons moments passés ensemble.

Enfin, je voudrais remercier Lucie de m'avoir supporté durant cette dure période qu'est la rédaction de thèse. Merci à mes parents et ma sœur de m'avoir soutenu.

Bonne lecture à tous.

Résumé

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui possèdent une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique, leur conférant plusieurs propriétés intéressantes du point de vue des applications possibles. La réduction de l'épaisseur des couches ferroélectriques vers des films minces et ultra-minces s'est avérée nécessaire notamment en vue de leur intégration dans les dispositifs de la micro et nano-électronique. Cependant, cette diminution a fait apparaître certains phénomènes indésirables au sein des couches minces tels que les courants de fuite. La caractérisation électrique de ces matériaux reste donc un défi afin de comprendre les mécanismes physiques en jeu dans ces films, d'autant qu'une information à l'échelle très locale est maintenant requise. Il est donc nécessaire de faire progresser les techniques de mesure électrique pour atteindre ces objectifs.

Durant cette thèse, nous mesurons la polarisation diélectrique de l'échelle mésoscopique jusqu'à l'échelle nanométrique en utilisant des caractérisations purement électriques constituées de mesures Polarisation-Tension, Capacité-Tension et Courant-Tension mais aussi des mesures électromécaniques assurées par une technique dérivée de la microscopie à force atomique et nommée *Piezoresponse Force Microscopy*. Au cours de nos travaux, nous montrons la limite de certaines techniques de caractérisation classiques ainsi que les artéfacts affectant la mesure électrique ou électromécanique et pouvant mener à une mauvaise interprétation des résultats de mesure. Afin de pousser nos investigations plus loin, nous avons développé de nouvelles techniques de mesure pour s'affranchir de certains signaux parasites dont nous exposerons le principe de fonctionnement. Nous présentons les premières mesures directes de polarisation rémanente à l'échelle du nanomètre grâce à une technique que nous nommons nano-PUND. Ces techniques et méthodes sont appliquées à une variété importante de matériaux tels que $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, GaFeO_3 ou BaTiO_3 dont, pour certains, la ferroélectricité n'a jamais été démontrée expérimentalement sans ambiguïté.

Abstract

Ferroelectric materials show a spontaneous dielectric polarisation even in the absence of applied electric field, which confers them interesting possibilities of applications. The reduction of the thickness of ferroelectric layers towards ultra-thin values has been necessary in view of their integration in micro and nano-electronic devices. However, the reduction of thickness has been accompanied by unwanted phenomena in thin layers such as tunneling currents and more generally leakage currents. The electrical characterization of these materials remains a challenge which aims at better understanding the physical mechanisms at play, and requires now a nanometric spatial resolution. To do so, it is thus mandatory to enhance the techniques of electrical measurement.

In this work, we measure the dielectric polarisation of ferroelectric films from mesoscopic scale down to the nanometric scale using purely electric characterisation techniques (Polarisation vs Voltage, Capacitance vs Voltage, Current vs Voltage), but also electro-mechanical techniques like Piezoresponse Force Microscopy which derives from Atomic Force Microscopy. We show the limits of several classical techniques as well as the artefacts which affect electrical or electro-mechanical measurement and may lead to an incorrect interpretation of the data. In order to push the investigation further, we have developed and we describe new measurement techniques which aim at avoiding some parasitic signals. We present the first direct measurement of the remnent polarisation at the nanoscale thanks to a technique which we call « nano-PUND ». These techniques and methods are applied to a large variety of materials like $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, GaFeO_3 or BaTiO_3 which (for some of them), ferroelectricity has not been measured experimentally.

Table des matières

Introduction	1
1 Les couches minces ferroélectriques	3
1.1 La ferroélectricité	5
1.1.1 Définition	5
1.1.2 Classes non-centrosymétriques	7
1.1.3 Polarisation diélectrique	8
1.1.3.1 Mécanismes de polarisation diélectrique	8
1.1.3.2 Définition	9
1.1.4 Domaines ferroélectriques	13
1.1.4.1 Création et croissance de domaines	13
1.1.4.2 Frontière ou paroi de domaine	14
1.1.5 Champ dépolarisant	16
1.1.5.1 Définition	16
1.1.5.2 Mécanismes de compensation	17
1.1.6 Applications	18
1.1.6.1 Les microsystèmes électromécaniques (MEMS) et capteurs	18
1.1.6.2 La récupération d'énergie thermique	19
1.1.6.3 La photonique	20
1.1.6.4 La micro-nanoélectronique	21
1.2 Techniques de croissance	22
1.2.1 La technique sol-gel	23
1.2.2 La pulvérisation cathodique	23
1.2.3 L'ablation par laser pulsé	24
1.2.4 L'épitaxie par jets moléculaires	26
1.2.5 La lithographie d'électrodes supérieures	27
1.3 Couches minces étudiées	27
1.3.1 Titanio-zirconate de plomb : $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	28
1.3.2 Titanate de baryum : BaTiO_3	29

1.3.3	Ferrite de gallium : GaFeO_3	29
1.3.4	Aluminate de lanthane : LaAlO_3	30
1.4	Conclusion	30
2	Etat de l'art des caractérisations électriques sur les matériaux ferroélectriques	33
2.1	Caractérisations macroscopiques	35
2.1.1	Capacité plan-plan	35
2.1.2	Caractéristique courant-tension (I-V)	37
2.1.3	Caractéristique capacité-tension (C-V)	38
2.1.4	Cycle d'hystérésis polarisation-tension (P-V)	42
2.1.4.1	Méthodes de mesure	42
2.1.4.2	Mesures en courant et extraction du cycle P-V	44
2.1.4.3	Mise en œuvre de la mesure P-V à l'INL	49
2.2	Caractérisations nanoscopiques	50
2.2.1	Microscopie à force atomique ou AFM	50
2.2.1.1	Principe de fonctionnement	50
2.2.1.2	Les forces en microscopie à force atomique	50
2.2.1.3	Les modes classiques	51
2.2.2	Microscopie à force piézoélectrique ou PFM	53
2.2.2.1	PFM verticale	53
2.2.2.2	PFM latérale	54
2.2.2.3	Le rôle important de la détection synchrone	55
2.2.2.4	Les artéfacts	57
2.2.2.5	Mode imagerie	59
2.2.2.6	Mode spectroscopique	60
2.2.2.7	La Dual Frequency Resonance Tracking - PFM	61
2.2.2.8	La Band-Excitation PFM	63
2.2.2.9	Mise en place de la PFM à l'INL	64
2.2.3	Electrochemical Strain Microscopy	65
2.2.4	Conductive-AFM et Tunneling-AFM	66
2.3	Conclusion	67
3	Mise en évidence de la limitation des caractérisations électriques classiques : le cas du GaFeO_3	69
3.1	GaFeO_3 : un matériau prometteur	71
3.2	Mesure électrique sur structure Métal-Oxyde-Métal	74
3.2.1	Cas idéal du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	74
3.2.2	Cas du GaFeO_3	76

3.2.3	Etude en fréquence	77
3.2.3.1	Etude sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	77
3.2.3.2	Etude sur GaFeO_3	80
3.3	Mesure électromécanique par AFM	81
3.3.1	Etude PFM sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	82
3.3.2	Etude électromécanique sur GaFeO_3	84
3.4	Conclusion	86
4	Influence des conditions expérimentales sur la mesure PFM	89
4.1	Influence des conditions expérimentales	91
4.1.1	Influence de la pointe	91
4.1.2	Influence de l'atmosphère	94
4.1.2.1	Milieu ambiant : le problème de l'eau	94
4.1.2.2	Atmosphère d'azote	97
4.1.2.3	L'Ultravide	97
4.1.2.4	Conclusion	98
4.1.3	Influence des paramètres de mesures	98
4.1.3.1	Temps de relaxation	98
4.1.3.2	Tension excitatrice	98
4.2	Résultats	100
4.2.1	$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$: un ferroélectrique en toutes circonstances	100
4.2.1.1	Atmosphère ambiante et pointe à faible raideur	101
4.2.1.2	Atmosphère ambiante et pointe à forte raideur	102
4.2.1.3	Atmosphère d'azote et pointe à forte raideur	104
4.2.1.4	Atmosphère contrôlée et pointe à faible raideur	105
4.2.2	LaAlO_3 : prédominance des contributions électrostatique et électrochimique	112
4.3	Conclusion	119
5	Continuité des propriétés ferroélectriques de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	121
5.1	De l'échelle macroscopique à microscopique	123
5.1.1	Caractéristique C-V	123
5.1.2	Cycles d'hystérésis P-V	127
5.1.3	Conclusion	129
5.2	De l'échelle microscopique à l'échelle nanométrique	130
5.2.1	Etat de l'art de la compensation de la capacité parasite	130
5.2.2	Dispositif expérimental	131
5.2.3	Résultats	135

5.2.4	Comparaison entre le nano-PUND et les cycles de SS-PFM	140
5.3	Compensation dynamique in-situ du courant de fuite en PUND	142
5.3.1	Etat de l'art de la compensation du courant de fuite	142
5.3.2	Dispositif expérimental et preuve de concept	145
5.3.3	Influence de la synchronisation des signaux	148
5.3.4	Résultats	149
5.4	Conclusion	151
6	Etude de cas sur BaTiO₃ épitaxié par jets moléculaires	153
6.1	Caractérisation sur structure Métal-Oxyde-Métal	155
6.1.1	Mesure PUND macroscopique	155
6.1.2	Caractéristique I-V statique	157
6.2	Caractérisation par pointe AFM conductrice	160
6.2.1	Nano-PUND	161
6.2.2	Caractéristiques I-V nanoscopiques : influence du ménisque d'eau	162
6.2.2.1	Caractéristique I-V en milieu ambiant	162
6.2.2.2	Caractéristique I-V sous ultravide	163
6.2.2.3	Interprétation	166
6.2.3	Etude électromécanique	168
6.2.3.1	Imagerie	168
6.2.3.2	Spectroscopie	170
6.3	Conclusion	172
	Conclusion et perspectives	175
	Bibliographie	179

Introduction

Les matériaux ferroélectriques sont largement étudiés car ils bénéficient de nombreuses propriétés (électriques, mécaniques ou optiques) liées à leur caractère polaire. En particulier, leur polarisation spontanée rendent ces matériaux attractifs dans de nombreux domaines d'applications, notamment dans le secteur de la micro et nanotechnologie. Ces matériaux élaborés en couches minces revêtent un intérêt particulier pour la conception de mémoires non-volatiles ou de transistors basse consommation. Dans ce contexte, l'amélioration des procédés de fabrication ainsi que l'avancement des techniques de caractérisation électrique constituent des points essentiels dans un souci d'amélioration de la qualité des matériaux mais aussi de la compréhension physique des phénomènes opérant dans ces matériaux.

Dans cette thèse expérimentale, nous nous intéresserons plus particulièrement aux techniques de caractérisation électrique des oxydes ferroélectriques. L'avènement des films minces a entraîné l'apparition de nouveaux phénomènes tels que les courants de fuite, qui étaient largement négligeables dans les matériaux massifs. Ces phénomènes indésirables peuvent rendre obsolètes les techniques de caractérisation électrique et provoquer l'apparition d'artéfacts de mesure importants pouvant mener à une mauvaise interprétation des mesures.

L'objectif de cette thèse est d'avoir une meilleure compréhension des signaux mesurés issus des différentes techniques de caractérisation et de déterminer les différentes contributions parasites qui les influencent. Le développement de nouvelles techniques de mesure pour s'affranchir de certaines contributions indésirables sera aussi réalisé.

Cette thèse s'articule en six chapitres :

Le premier chapitre sera dédié à la présentation de la ferroélectricité de manière générale ainsi qu'aux phénomènes induits par cette propriété de la matière tels que le champ dépolarisant et les mécanismes de compensation de la polarisation diélectrique. Ce chapitre introduira aussi les différentes méthodes de croissance qui ont été utilisées pour la fabrication des oxydes minces. Les matériaux étudiés au cours de thèse seront présentés en dernière partie de ce chapitre.

Le chapitre 2 constitue un état de l'art des techniques de caractérisation électrique servant à

mettre en évidence la nature ferroélectrique d'un matériau. Ces techniques sont variées et permettent de sonder la matière à différents niveaux, de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique, et de façon différente, par une mesure purement électrique ou par couplage électromécanique.

Les techniques de caractérisation dites macroscopiques consistent en des mesures Capacité-Tension (C-V) ou de cycles d'hystérésis Polarisation-Tension (P-V) pour lesquelles la forme spécifique des courbes obtenues permet souvent de trancher sur la nature ferroélectrique d'un matériau. Concernant la caractérisation à l'échelle nanoscopique, une technique dérivée de la microscopie à force atomique (ou *Atomic Force Microscopy*) appelée *Piezoresponse Force Microscopy* sera introduite.

Les quatre chapitres suivants seront dédiés à la présentation des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre a pour but de mettre en exergue la limite des techniques de caractérisation avec des conditions de mesure classiques. Ces limitations sont montrées sur une couche mince de ferrite de gallium (GaFeO_3) qui est potentiellement multiferroïque à température ambiante (ferroélectrique et ferrimagnétique).

Dans le chapitre 4, nous nous intéresserons uniquement à la caractérisation électromécanique par *Piezoresponse Force Microscopy*. Nous discuterons de l'impact des conditions expérimentales sur la mesure et plus précisément de l'influence de la pointe AFM ainsi que de l'atmosphère de mesure sur le signal mesuré. Nous verrons qu'en dépit de conditions expérimentales contrôlées, un signal de piézoréponse peut être mesuré sur une couche mince amorphe.

Une étude multi-échelle visant à démontrer la continuité des propriétés ferroélectriques sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ sera développée dans le cinquième chapitre. Afin de réaliser cette étude, la méthode PUND utilisée pour la réalisation de cycles d'hystérésis P-V sera améliorée afin de détecter un courant de retournement de la polarisation à l'échelle nanoscopique (pointe AFM en contact direct avec la surface). Cette évolution de la technique nous permettra aussi de s'affranchir de courants de fuite élevés afin de mettre en évidence la ferroélectricité à l'échelle macroscopique dans le cas de couches très fuitesuses.

Le dernier chapitre sera consacré à une étude de cas réalisée sur un film mince de BaTiO_3 épitaxié par jets moléculaires où toutes les techniques de caractérisation utilisées et développées au cours de cette thèse seront mises à contribution pour en sonder les propriétés électriques de ce matériau.

Finalement, nous concluons sur le travail fourni durant ces trois années de thèse puis nous proposerons des perspectives.

Chapitre 1

Les couches minces ferroélectriques

Sommaire

1.1	La ferroélectricité	5
1.1.1	Définition	5
1.1.2	Classes non-centrosymétriques	7
1.1.3	Polarisation diélectrique	8
1.1.4	Domaines ferroélectriques	13
1.1.5	Champ dépolarisant	16
1.1.6	Applications	18
1.2	Techniques de croissance	22
1.2.1	La technique sol-gel	23
1.2.2	La pulvérisation cathodique	23
1.2.3	L'ablation par laser pulsé	24
1.2.4	L'épitaxie par jets moléculaires	26
1.2.5	La lithographie d'électrodes supérieures	27
1.3	Couches minces étudiées	27
1.3.1	Titano-zirconate de plomb : $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	28
1.3.2	Titanate de baryum : BaTiO_3	29
1.3.3	Ferrite de gallium : GaFeO_3	29
1.3.4	Aluminate de lanthane : LaAlO_3	30
1.4	Conclusion	30

Ce chapitre introduit la ferroélectricité dans son ensemble ainsi que les multiples applications qui en découlent. Par la suite, les techniques de croissance des oxydes minces ferroélectriques étudiés durant cette thèse sont développées suivies des matériaux proprement dits, qui sont abordés dans la dernière section de ce chapitre.

1.1 La ferroélectricité

1.1.1 Définition

Un matériau est ferroélectrique lorsque, dans une certaine gamme de température et en l'absence de champ électrique appliqué, il possède une polarisation diélectrique spontanée stable selon une ou plusieurs directions. L'orientation de cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique [Jona & Shirane, 1962]. Le terme de ferroélectricité a été introduit par Schrödinger en 1912 alors que ce phénomène était étudié depuis le *XVII^e* siècle [Kreisel *et al.*, 2008]. La découverte expérimentale fut réalisée en 1921 par Valasek [Valasek, 1921]. Depuis, de nombreux scientifiques se sont persuadés de l'utilité de ces deux états de polarisation stables afin de les encoder en 0 ou 1 pour l'algèbre Booléenne, qui forme la base des mémoires et des circuits logiques dans les ordinateurs modernes.

Plus généralement, les matériaux ferroïques sont des matériaux possédant deux états stables d'une grandeur physique (polarisation, aimantation, déformation) en l'absence de tout stimulus externe. Ils peuvent passer d'un état à l'autre par l'application d'un champ externe (magnétique, électrique, mécanique). La caractéristique des matériaux ferroïques se traduit par la formation d'un cycle d'hystérésis entre la grandeur mesurée et le champ appliqué comme montré en figure 1.1.

Cette figure schématise les cycles d'hystérésis :

- aimantation-excitation magnétique (M-H) typique des matériaux ferromagnétiques
- polarisation-champ électrique (P-E) typique des matériaux ferroélectriques
- déformation-champ de contrainte mécanique (e - σ) typique des matériaux ferroélastiques

Les champs coercitifs (points 3 et 6 de la figure 1.1) sont définis comme les valeurs du champ externe qu'il faut atteindre pour passer d'un état stable à l'autre (points 2 et 5). Il y a donc deux valeurs distinctes du champ coercitif, négative et positive, selon le sens du passage entre les deux états stables. Les points 1 et 4 correspondent aux valeurs de saturation de la grandeur mesurée.

La polarisation spontanée, caractéristique des matériaux ferroélectriques, est due à la structure même du matériau. C'est donc une caractéristique induite par la maille cristalline. Elle est uniquement possible pour les matériaux non-centrosymétriques c'est à dire dont l'atome central de la maille est décalé par rapport au centre de celle-ci. Ce mouvement atomique engendre le décalage des barycentres des charges, respectivement positives et négatives, de la maille qui ne

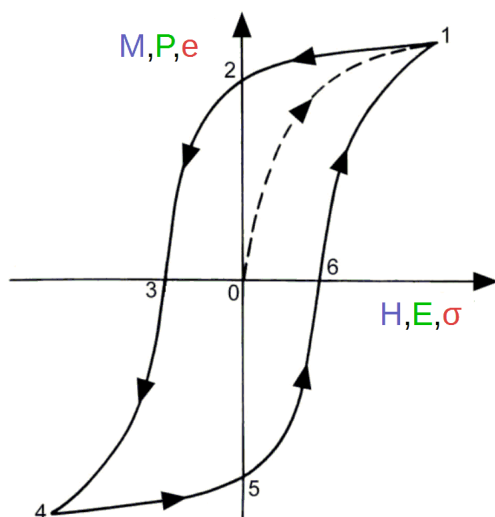
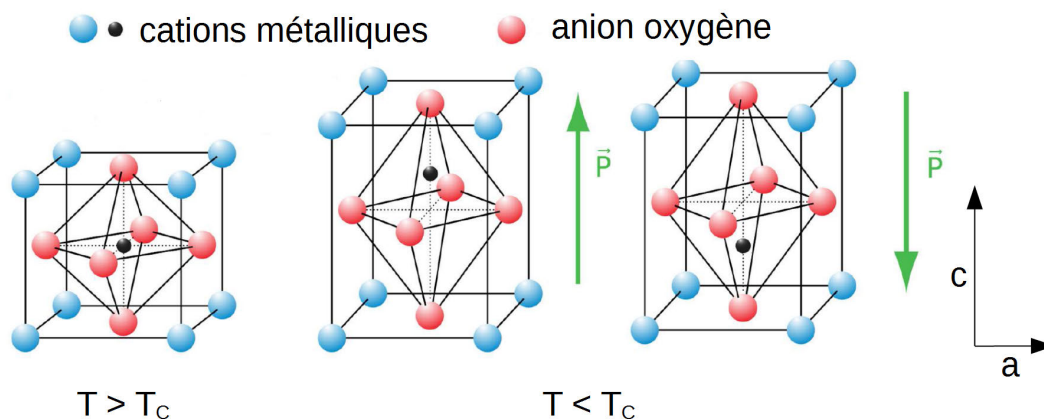


FIGURE 1.1 – Cycle d’hystérésis qui est la signature des matériaux ferroïques

coïncident plus et provoque l’apparition d’un dipôle électrostatique aux bornes de la maille dont le sens peut être renversé par l’application d’un champ électrique. Ce champ provoque le mouvement de l’atome central d’une position basse vers une position haute ou inversement pour former les deux états stables de polarisation qui sont illustrés en figure 1.2.


 FIGURE 1.2 – Schéma d’une maille cristalline tétragonale d’un matériau ferroélectrique pérovskite ABO_3 [Liu, 2014]

La température de Curie ou T_C est la température à laquelle la maille non-centrosymétrique du matériau ferroélectrique devient centrosymétrique. C’est à dire que l’atome central retrouve son site « classique » au centre de la maille. Cette phase est appelée paraélectrique car le matériau perd son caractère polaire (voir la figure 1.2).

Deux grandes familles de matériaux ferroélectriques sont distinguées (hormis certains polymères) :

- Les pérovskites, qui ont la même structure cristalline que le titanate de calcium (CaTiO_3), un cristal naturel découvert au XIX^e siècle en Russie. Ces oxydes possèdent une structure ABO_3 où A et B sont des cations métalliques et O l'anion oxygène. Ils sont toujours cubiques dans leur phase paraélectrique. Leurs propriétés sont relativement différentes et dépendent de la composition et de la nature des cations (ferroélectricité, ferromagnétisme, ferroélasticité, etc). Les plus connus des pérovskites ferroélectriques sont indéniablement BaTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$.
- Les phases d'Aurivillius, qui sont une forme de pérovskite représentées par une succession de plans de Bi_2O_2 et de structures pérovskites $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ [Perez-Mato *et al.*, 2004]. Une des plus connues étant $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ aussi appelé SBT.

1.1.2 Classes non-centrosymétriques

Il existe 32 groupes ou classes cristallographiques au total. Parmi ces 32 classes, il existe quasiment deux fois plus de classes non-centrosymétriques (21 groupes polaires) que de classes centrosymétriques (11). La quasi totalité des classes non-centrosymétriques sont piézoélectriques (20) c'est à dire qu'une contrainte mécanique engendre une variation de polarisation aux bornes du matériau. La moitié des classes piézoélectriques sont pyroélectriques (10) : une variation de température entraîne une variation de la polarisation. Enfin, la classe des matériaux ferroélectriques est incorporée dans celle des pyroélectriques. La classification des différents groupes par leur propriété électrique est résumée en figure 1.3.

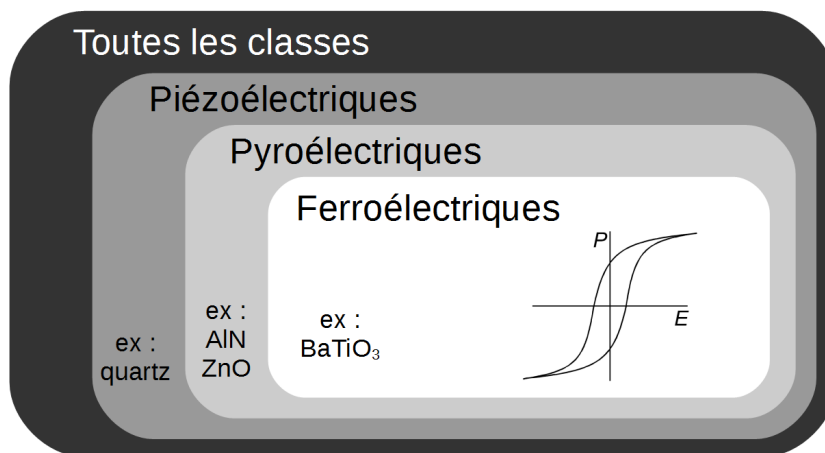


FIGURE 1.3 – Classification des groupes cristallographiques par leurs propriétés électriques

Les matériaux de la classe des ferroélectriques cumulent donc beaucoup de propriétés intéressantes. Certains ferroélectriques, possédant des coefficients diélectriques élevés dans une large gamme de température et de fréquence, peuvent être utilisés en tant que diélectriques dans les condensateurs. L'effet piézoélectrique est utilisé dans une large variété de capteurs électromécaniques, MEMS, actionneurs et transducteurs. Les capteurs infrarouges ont besoin d'un coefficient

pyroélectrique important qui est disponible dans cette classe de matériaux. Le comportement électromécanique non-linéaire, la permittivité ajustable avec le champ électrique et les effets électrostrictifs ouvrent un large champ à d'autres applications. De plus, il y a un intérêt grandissant pour la fabrication des mémoires avec ce type de matériau, où la direction de la polarisation spontanée est utilisée pour le stockage d'information digitale [Waser *et al.*, 2005].

1.1.3 Polarisation diélectrique

La polarisation diélectrique apparaît dans tous les matériaux de type diélectrique. L'application d'un champ électrique extérieur aux bornes du matériau provoque différents mécanismes à l'échelle microscopique qui sont responsables de l'apparition de cette polarisation. Ces mécanismes sont détaillés dans la section suivante.

1.1.3.1 Mécanismes de polarisation diélectrique

Généralement, on identifie cinq mécanismes différents de polarisation qui contribuent à la réponse diélectrique sous l'application d'un champ électrique externe [Kittel, 1996] (voir figure 1.4) :

- La polarisation électronique existe dans tous les diélectriques. Elle est basée sur le déplacement et la déformation du cortège électronique par rapport au noyau atomique.
- La polarisation ionique est observée dans les cristaux ioniques et décrit le déplacement du sous-réseau sous un champ électrique externe.
- La polarisation d'orientation décrit l'alignement des dipôles permanents. A température ambiante, la direction des dipôles possède généralement une distribution statistique. Un champ électrique externe génère une orientation préférentielle pour ces dipôles. Cependant l'agitation thermique perturbe leur alignement.
- La polarisation de charge d'espace peut exister dans les matériaux diélectriques qui montrent une inhomogénéité spatiale des densités de porteurs de charges.
- La polarisation des frontières de domaines joue un rôle décisif dans les matériaux ferroélectriques et contribue de façon générale à la réponse diélectrique. Le mouvement des frontières de domaines séparant les régions d'orientation de polarisation différente permet aux domaines orientés dans le sens du champ électrique de s'étendre latéralement.

La polarisation diélectrique totale des matériaux isolants résulte donc de contributions intrinsèques et extrinsèques :

$$P = P_{elec} + P_{ion} + P_{or} + P_{ce} + P_{fd} \quad (1.1)$$

avec P_{elec} et P_{ion} les contributions intrinsèques et P_{or} , P_{ce} et P_{fd} les contributions extrinsèques.

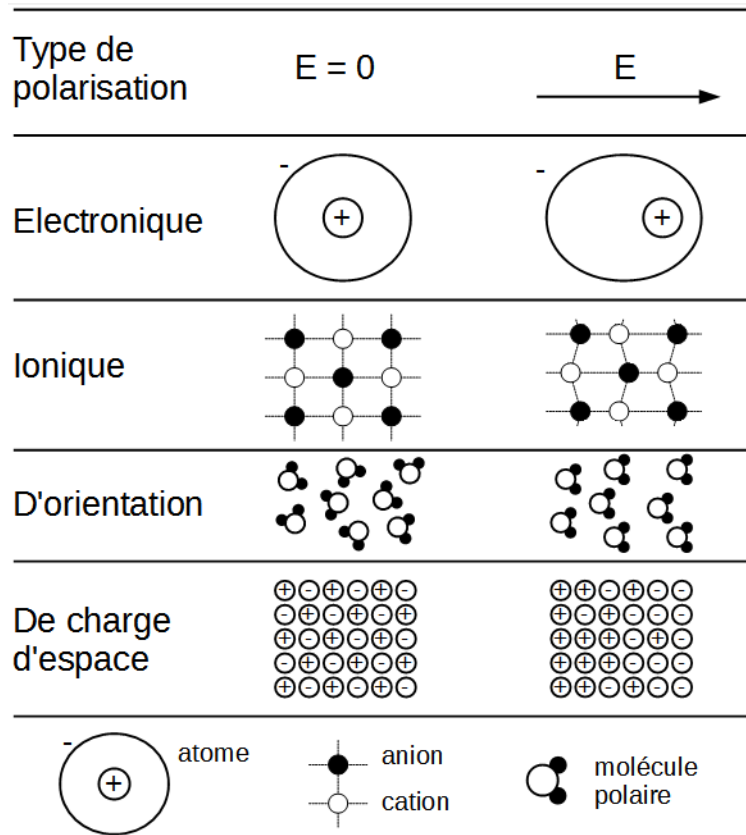


FIGURE 1.4 – Les différents mécanismes responsables de la polarisation diélectrique [Prymak *et al.*, 2008]

1.1.3.2 Définition

Tous les mécanismes décrits ci-dessus, participants à la polarisation diélectrique, sont engendrés par l'apparition d'un moment dipolaire microscopique m lorsqu'un champ électrique externe est appliqué. Ces charges électriques localisées peuvent alors se déplacer ou vibrer sur de faibles distances.

La définition du moment dipolaire microscopique, donnée ci-dessous, dépend donc du champ local auquel un atome est sensible \vec{E}_{loc} et de la polarisabilité atomique α de ce dernier :

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}_{loc} \tag{1.2}$$

Le champ local \vec{E}_{loc} à la position du dipôle considérée est donné par une superposition du champ macroscopique appliqué \vec{E} et la somme des champs électriques générés par les autres dipôles.

Cette propriété microscopique des structures diélectriques a des répercussions sur les propriétés au niveau macroscopique. Ces moments dipolaires microscopiques entraînent l'apparition de la polarisation diélectrique macroscopique qui est définie comme une densité de dipôles électriques.

D'un point de vue macroscopique, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas de charges électriques libres, l'application d'un champ électrique externe n'entraîne donc pas de courant.

La polarisation diélectrique macroscopique \vec{P} est donc la somme de tous les moments dipolaires microscopiques \vec{m}_j du matériau multiplié par la concentration N_j :

$$\vec{P} = \sum_j N_j \vec{m}_j = \sum_j N_j \alpha_j \vec{E}_{loc}(j) \quad (1.3)$$

Cette polarisation peut aussi être approximée comme la somme des produits de polarisabilité de chaque atome α_j par le champ électrique local en chaque site j .

Pour les structures cubiques et pour les dipôles induits (polarisations ionique et électronique), les calculs montrent une relation entre la polarisabilité atomique α et la permittivité macroscopique qui se réfère à l'équation de Clausius-Mossoti [Feynman, 1989] :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 + 2N_j \alpha_j}{\varepsilon_0 - N_j \alpha_j} \quad (1.4)$$

Afin de mieux se représenter un état de polarisation, on peut considérer que le potentiel créé à l'échelle macroscopique par tous ces moments dipolaires est identique à celui créé par une densité de charge volumique ρ_p associée à une densité surfacique σ_p de charges réparties aux interfaces :

$$\rho_p = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (1.5)$$

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (1.6)$$

avec \vec{P} la polarisation et \vec{n} le vecteur unité normal à la surface. Ces deux distributions correspondent aux densités de charges de polarisation à l'intérieur du matériau. La distribution surfacique correspond aux excédents locaux de charges de polarisation en surface du matériau diélectrique. Ces distributions contribuent au champ électrostatique créé à l'intérieur du matériau diélectrique. Cette représentation est équivalente à une distribution de polarisation mais permet une meilleure compréhension des phénomènes physiques.

La charge globale dans le volume considéré étant nulle :

$$\iint \sigma' dS + \iiint \rho' dV = 0 \quad (1.7)$$

Dans les cas les plus fréquents $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ et donc uniquement la densité de charge surfacique subsiste (figure 1.5).

Plus généralement, un diélectrique peut contenir, en plus des dipôles décrits par ces distributions de charges de polarisation, des densités de charge surfacique et en volume correspondant à la présence de charges libres.

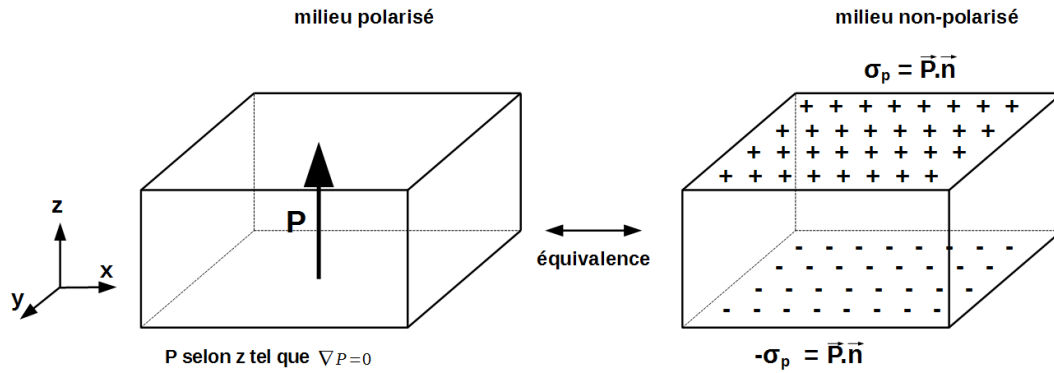


FIGURE 1.5 – Schéma montrant l'équivalence entre le vecteur de polarisation diélectrique \vec{P} et la distribution de charges superficielle σ

Le champ de déplacement diélectrique \vec{D} donné en C/m^2 représente la densité de charge surfacique induite dans une capacité diélectrique par l'application d'un champ extérieur. Il est défini comme :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.8)$$

\vec{D} est donc la somme de la polarisation du vide ($\epsilon_0 \vec{E}$) et la polarisation induite dans le matériau diélectrique (\vec{P}) [Damjanovic, 2006]. Cette relation est indépendante de la nature de la polarisation qui pourrait être une polarisation pyroélectrique, piézoélectrique, diélectrique (due à l'application d'un champ électrique extérieur), etc.

La figure 1.6 illustre le champ de déplacement diélectrique dans le cas d'une capacité plane dont les armatures sont séparées par du vide (figure 1.6a) et dans le cas où les armatures sont séparées par un matériau diélectrique (figure 1.6b).

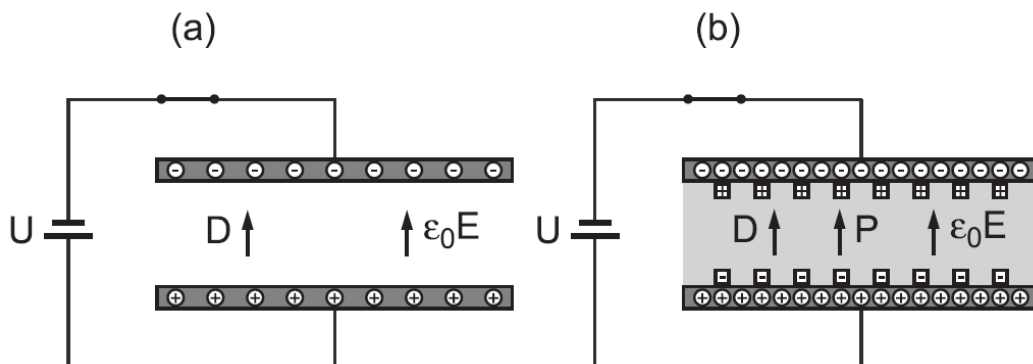


FIGURE 1.6 – Capacité plane dont les armatures sont séparées par du vide (a) et capacité plane séparée par un matériau diélectrique en circuit fermé ($E = \text{constante}$) (b) [Ulrich, 2005]

Pour une réponse purement diélectrique, la polarisation \vec{P}_d est proportionnelle au champ électrique externe :

$$\vec{P}_d = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{ou} \quad \vec{D}_d = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.9)$$

La susceptibilité diélectrique χ est liée à la constante diélectrique relative ε_r par $\chi = \varepsilon_r - 1$. Les équations 1.9 sont seulement valables pour des champs \vec{E} faibles. Les amplitudes de champ élevées mènent à une non-linéarité dans les matériaux diélectriques schématisée en figure 1.7. La réponse diélectrique dépend donc du champ électrique appliqué.

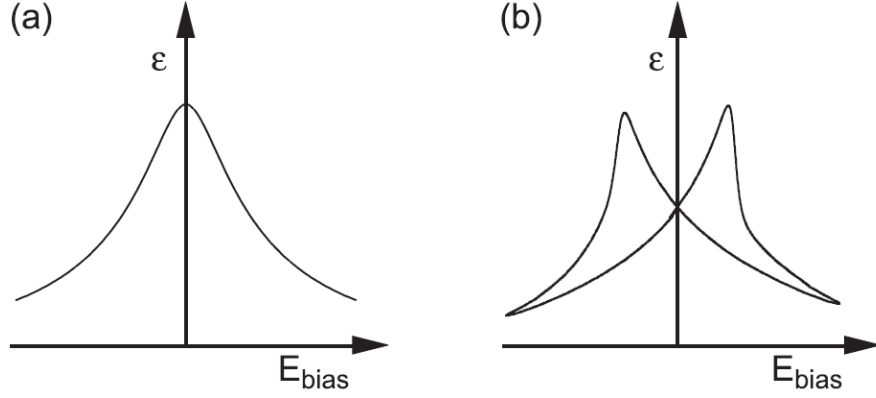


FIGURE 1.7 – Dépendance de la constante diélectrique en fonction du champ électrique pour un diélectrique en (a) et pour un ferroélectrique en (b)[Ulrich, 2005]

Pour les matériaux ferroélectriques, même en l'absence d'un champ électrique externe, deux états stables de polarisation spontanée $\pm P_s$ peuvent être distingués. Pour des faibles champs appliqués, la polarisation macroscopique totale vaut [Lichtensteiger *et al.*, 2011] :

$$\vec{P}_f = \vec{P}_s + \vec{P}_d = \vec{P}_s + \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.10)$$

Avec \vec{P}_s le vecteur de polarisation spontanée dû au matériau ferroélectrique et \vec{P}_d le vecteur de polarisation diélectrique dû à l'application d'un champ électrique aux bornes du matériau diélectrique.

Le champ de déplacement \vec{D}_f vaut donc :

$$\vec{D}_f = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_d + \vec{P}_s \quad (1.11)$$

$$\vec{D}_f = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi \vec{E} + \vec{P}_s \quad (1.12)$$

$$\vec{D}_f = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{P}_s \quad (1.13)$$

$$\vec{D}_f = \varepsilon \vec{E} + \vec{P}_s \quad (1.14)$$

1.1.4 Domaines ferroélectriques

Un domaine ferroélectrique est un ensemble de mailles cristallines qui, dans un volume continu, ont leurs moments dipolaires ferroélectriques alignés dans le même sens. Ils se trouvent dans un état stable générant une polarisation spontanée macroscopique constante et détectable à la surface du matériau. Il existe généralement deux états stables de ces domaines pouvant passer de l'un à l'autre par l'application d'un champ électrique adéquat. Les domaines ferroélectriques sont donc des manifestations macroscopiques ou mésoscopiques de phénomènes sous-jacents microscopiques.

La cristallinité de la structure joue un rôle important dans la formation des domaines ferroélectriques car celle-ci est différente s'il s'agit d'une structure monocristalline ou polycristalline. En effet, dans les structures monocristallines les possibilités d'orientation de la polarisation sont limitées alors que dans les structures polycristallines une multitude d'orientations de polarisation est possible en fonction des différentes orientations cristallographiques du matériau.

1.1.4.1 Création et croissance de domaines

Lorsque le matériau se trouve dans une phase ferroélectrique, les domaines peuvent être présents selon les trois axes principaux par exemple, pour un matériau possédant une maille cubique en phase paraélectrique. Ils sont séparés par des parois de domaines à leurs extrémités. Les domaines c sont les domaines ferroélectriques dont la polarisation est normale à la surface tandis que les domaines a sont les domaines dont la polarisation est orientée dans le plan parallèlement à la surface. Lors de l'application d'un champ électrique, on force les domaines existants à s'aligner selon le champ électrique.

Le basculement du domaine ferroélectrique sous champ s'effectue en trois étapes distinctes [Shur, 2007] :

- La nucléation est le processus selon lequel le domaine va se former. Un embryon de domaine apparaît, appelé nucléus sur des sites dits de nucléation. Tous les défauts présents aux interfaces tels que les défauts ponctuels, étendus ou frontières de domaines qui modifient localement le champ électrique peuvent potentiellement devenir un site de nucléation [Shur, 2007]. Ces inhomogénéités sont donc essentielles pour la création du basculement d'un domaine.
- La croissance verticale intervient après la nucléation. Le domaine s'étend le long de l'axe de polarisation du domaine. Durant cette étape, le champ dépolarisant est important car le domaine est en formation. L'extrémité du domaine prend alors la forme d'une pointe [Shur *et al.*, 2001] afin de minimiser le champ dépolarisant [Morozovska *et al.*, 2009]. Cette notion est définie dans la section 1.1.5.
- La croissance latérale est le dernier processus à l'œuvre lors de la croissance d'un domaine ferroélectrique. Le domaine ferroélectrique s'étend dans la direction orthogonale à l'axe de

polarisation. Les parois de domaine se rapprochent avant de fusionner pour ne donner plus qu'un seul domaine

Ces différentes étapes sont résumées en figure 1.8.

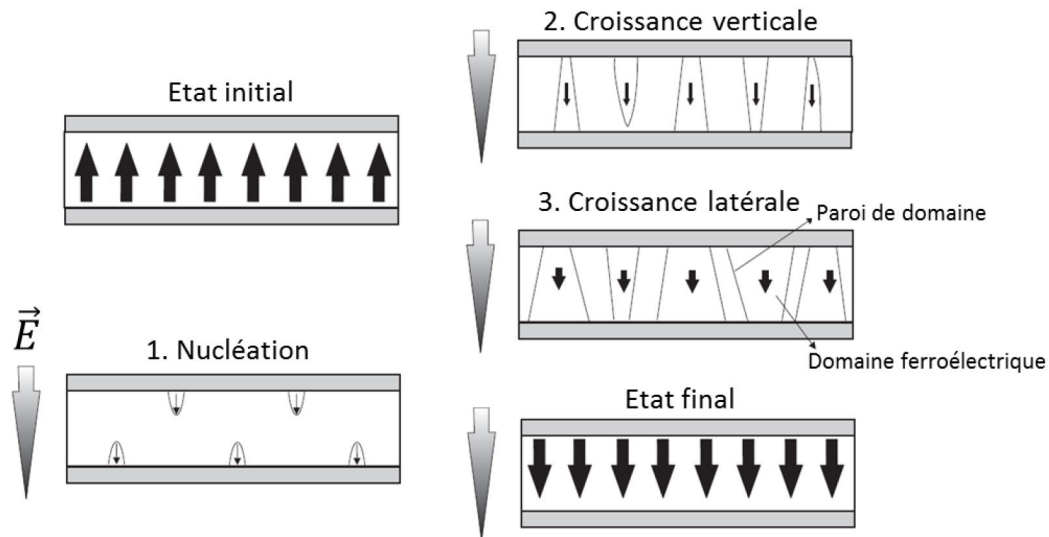


FIGURE 1.8 – Les trois étapes du basculement de la polarisation sous champ électrique [Dawber *et al.*, 2005]

1.1.4.2 Frontière ou paroi de domaine

Les parois ou frontières de domaine sont les zones séparant deux domaines ferroélectriques possédant des orientations différentes. On peut donc trouver des parois de domaines séparant deux domaines orientés de façon opposées ($c - c$ ou $a - a$). Ces frontières de domaines sont dites à 180° . Les parois entre les domaines a et c sont dites à 90° car les directions de leur polarisation respective sont perpendiculaires. La figure 1.9 montre un exemple des configurations possibles des parois de domaines entre des domaines orientés a et c dans une maille tétragonale et entre des domaines c^- et c^+ orientés de façon opposée [Damjanovic, 2006].

Un des intérêts que suscite les matériaux ferroélectriques dans le domaine des capacités de stockage d'informations digitales réside dans les propriétés des parois de domaines. En effet, l'épaisseur des parois de domaine des ferroélectriques est plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. Alors que les parois des domaines ferromagnétiques gardent une aimantation constante lors de leur basculement (paroi de type Néel), l'amplitude de la polarisation dans les parois de domaines ferroélectriques chute de façon abrupte (paroi de type Ising) comme montré sur la figure 1.10. Ces phénomènes engendrent une différence de taille des parois de domaines entre les deux matériaux. Les matériaux ferromagnétiques possèdent une épaisseur de paroi de l'ordre de la dizaine de nanomètre [Wade, 1962] tandis que l'épaisseur d'une paroi ferroélectrique est de l'ordre du nanomètre [Foeth *et al.*, 1999]. On peut donc, grâce à cette propriété, augmenter la densité de domaines inscriptibles dans les matériaux ferroélectriques par rapport aux matériaux ferromagnétiques et donc

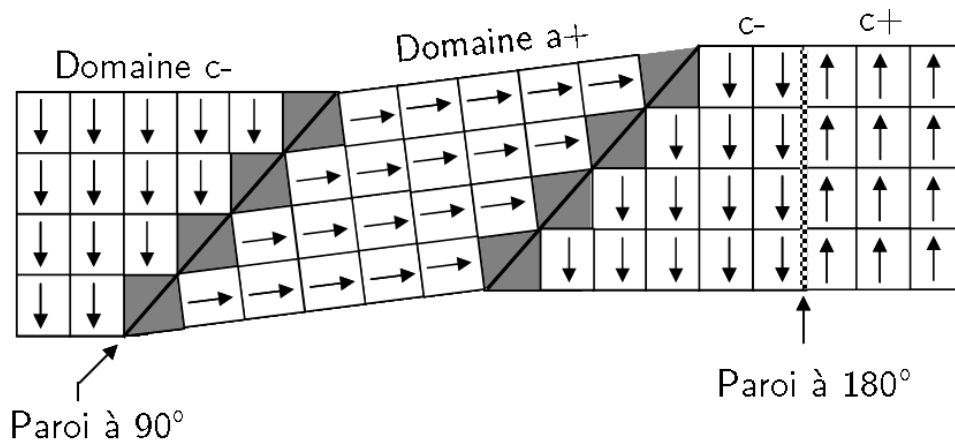


FIGURE 1.9 – Exemple des configurations possibles des parois de domaines entre des domaines a et c dans une maille tétragonale [Damjanovic, 2006]

améliorer la densité de stockage des mémoires.

En réalité, Lee *et al.* ont démontré par simulation numérique que les parois de domaines des matériaux ferroélectriques pouvaient, dans certains cas, être une combinaison entre la paroi ferroélectrique et la paroi ferromagnétique (figure 1.10). Cette nouvelle paroi, de type Ising-Néel, possède une amplitude de polarisation qui décroît fortement à l’approche de la frontière de domaine et opère en même temps une rotation du vecteur de polarisation de 180° [Lee *et al.*, 2009].

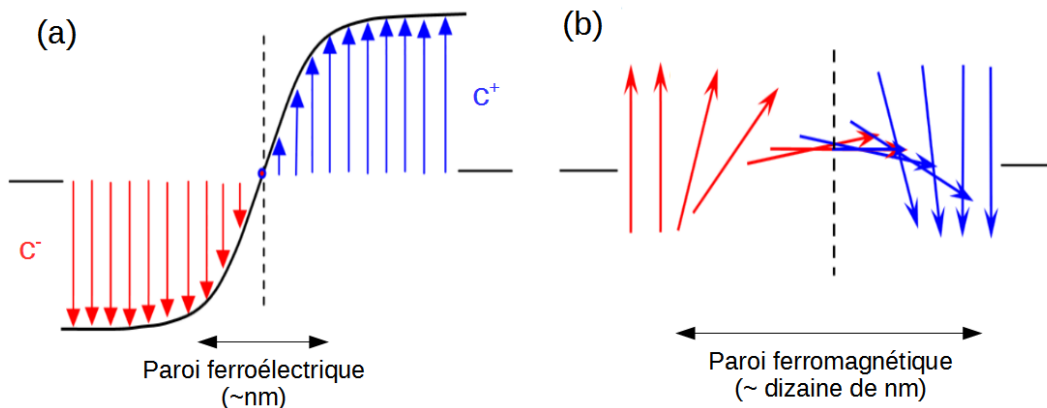


FIGURE 1.10 – Schéma des parois de domaines pour les matériaux ferroélectriques de type Ising (a) et ferromagnétiques de type Néel (b) [Lee *et al.*, 2009]

Les parois de domaines doivent obéir à deux règles afin de minimiser l’énergie du système [Fousek & Janovec, 1969] :

- La paroi de domaine doit séparer deux domaines électriquement compatibles. La formation de domaines « tête à queue », possédant des orientations de polarisation opposée, est donc énergétiquement plus favorable.

- La paroi de domaine doit séparer deux domaines mécaniquement compatibles. Les déformations de deux domaines adjacents doivent correctement s'agencer l'un à l'autre. Ainsi, la paroi de domaine les séparant n'est pas contrainte ce qui a pour but d'assurer son intégrité mécanique.

1.1.5 Champ dépolarisant

1.1.5.1 Définition

L'apparition de la polarisation spontanée dans les matériaux ferroélectriques induit la notion de champ dépolarisant. En effet, on définit le champ de dépolarisation ou champ dépolarisant comme le champ électrique créé par les charges de polarisation (ou charges liées) du matériau ferroélectrique. Le vecteur du champ de dépolarisation \vec{E}_d s'oppose au vecteur de la polarisation spontanée \vec{P}_s (figure 1.11). Il tend à faire basculer la polarisation et à la supprimer. Cette configuration est instable d'un point de vue électrostatique. Uniquement une compensation électrostatique de ces charges fixes liées peut stabiliser la polarisation spontanée du matériau ferroélectrique.

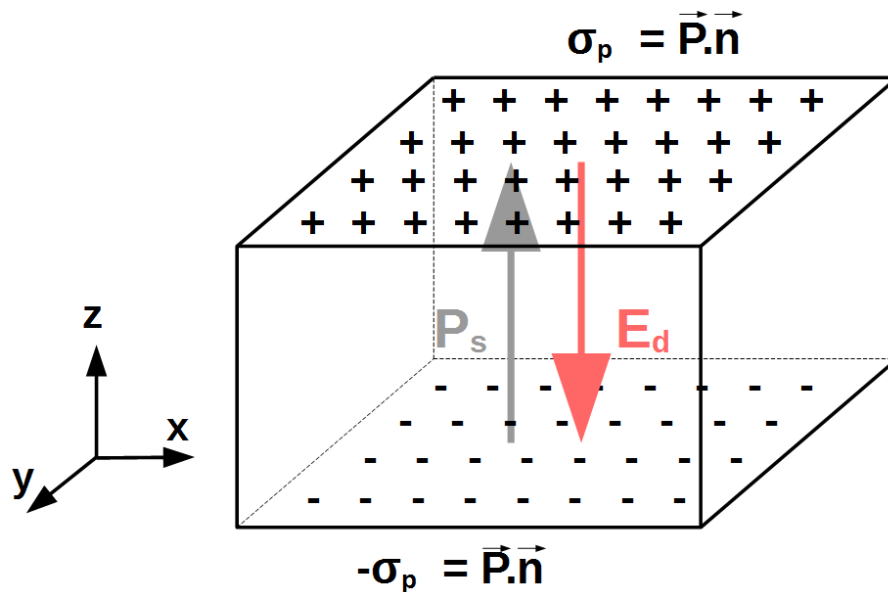


FIGURE 1.11 – Schéma représentant \vec{E}_d opposé à \vec{P}_s

Dans une structure Métal-Ferroélectrique-Métal (MFM), le métal des électrodes fournit les charges libres qui permettent de compenser ou d'écranter les charges liées dues à la polarisation électrique. Dans le cas idéal, on peut considérer que le métal écranterait parfaitement les charges liées. En réalité, les charges de polarisation sont écranterées par les électrodes sur une longueur finie appelée longueur d'écranterage [Dawber *et al.*, 2003].

Un moment dipolaire est créé par les charges de polarisation engendrant une chute de potentiel ΔV à chaque interface (figure 1.12) définie par :

$$\Delta V = \frac{\lambda_{eff} P}{\varepsilon_0} \quad (1.15)$$

Où λ_{eff} est la longueur d'écrantage effective et P la polarisation. Cette chute de potentiel provoque donc l'apparition du champ dépolarisant [Mehta *et al.*, 1973] :

$$E_d = -2 \frac{\lambda_{eff} P}{e \varepsilon_0} \quad (1.16)$$

Avec e l'épaisseur du matériau ferroélectrique.

Cette longueur d'écrantage effective peut donc considérablement affecter les propriétés ferroélectriques notamment des couches ultra-minces.

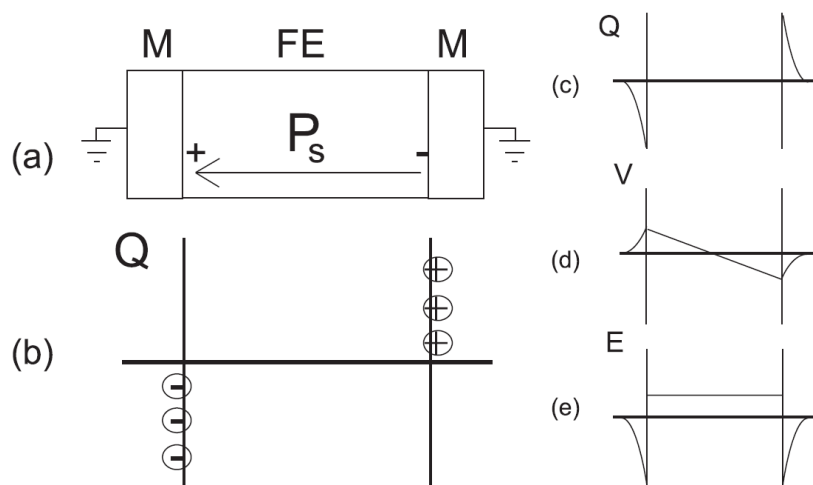


FIGURE 1.12 – Diagramme schématique de la structure MFM avec la polarisation spontanée associée en (a). La distribution des charges avec des électrodes parfaites en (b). La distribution des charges réelle en (c), le potentiel en (d) et le champ avec la présence d'électrodes en (e). Ces diagrammes sont considérés avec un ferroélectrique parfaitement isolant [Dawber *et al.*, 2003].

1.1.5.2 Mécanismes de compensation

La polarisation spontanée du ferroélectrique peut complètement disparaître à cause du champ dépolarisant lié aux charges de polarisation non-écrantées en surface. Afin de supprimer ou de réduire ce champ dépolarisant des mécanismes dit de compensation ou d'écrantage électrostatiques sont observés pour préserver l'état de polarisation.

Tous les mécanismes d'écrantage sont schématisés en figure 1.13. La partie gauche (orange) du diagramme illustre les mécanismes d'écrantage par des charges libres provenant du métal des électrodes (comme vu dans la section précédente), d'adsorbats atmosphériques ou des charges mobiles du matériau ferroélectrique lui-même.

Même en l'absence de charges libres suffisantes pour assurer l'écrantage électrostatique, le film

ferroélectrique a plusieurs moyens pour préserver son état de polarisation qui sont illustrés dans la partie droite du diagramme. Une des possibilités consiste à modifier sa structure en formant des domaines de polarisation opposée menant à une charge globale nulle (domaines de Kittel) ou avec des domaines de fermeture (domaines de Landau-Lifshitz). Une autre alternative est la rotation de la polarisation dans le plan menant à des états de polarisation toroïdaux. Dans les hétérostructures comme les super-réseaux avec des empilements successifs de couches ferroélectriques et paraélectriques, les couches non-ferroélectriques peuvent se polariser afin de préserver l'état de polarisation et contrer le champ dépolarisant des couches ferroélectriques. En effet, des charges peuvent apparaître aux bornes des couches paraélectriques pour écranter les charges liées à la polarisation des films ferroélectriques créant ainsi une polarisation dans les couches diélectriques. [Lichtensteiger *et al.*, 2011].

Si tous ces mécanismes de compensation du champ dépolarisant échouent alors la polarisation du ferroélectrique disparaît.

1.1.6 Applications

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.2, les matériaux ferroélectriques, massifs ou en couches minces, sont utilisés dans de nombreux domaines de la physique. Les ferroélectriques possédant de multiples propriétés, les possibilités d'applications sont vastes.

1.1.6.1 Les micro-systèmes électromécaniques (MEMS) et capteurs

Ces micro-systèmes fabriqués à base de matériaux ferroélectriques utilisent principalement les propriétés piézoélectriques de ces derniers. En effet, les ferroélectriques à base de plomb possèdent des coefficients piézoélectriques importants qu'il est intéressant d'exploiter dans ce genre de dispositifs. Deux oxydes ferroélectriques sont très utilisés dans ce genre de micro-systèmes : $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) et $\text{PbMgNbO}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT).

De nombreux micro-dispositifs existent tels que :

- Les micro-détecteurs : détecteur de masse [Zhang & Kim, 2005], détecteur de pression [Caliano *et al.*, 1995], hydrophone [Uma *et al.*, 2007], microphone [Ko *et al.*, 2003], accéléromètre [Wang *et al.*, 2002], gyroscopes [Madni *et al.*, 2003], etc.
- Les micro-actuateurs : micro-miroir [Filhol *et al.*, 2005], micro-pompe [Nguyen *et al.*, 2003], micro-valve [Chakraborty *et al.*, 2000], tête d'impression [Brünahl & Grishin, 2002], moteur ultrasonique [Uchino *et al.*, 2004], etc.
- Les micro-systèmes électromécaniques (MEMS) : switch contact [Lee *et al.*, 2005], filtre [Piazza *et al.*, 2007], capacité ajustable [Park *et al.*, 2001], résonateur acoustique [Ruby, 2007], etc.

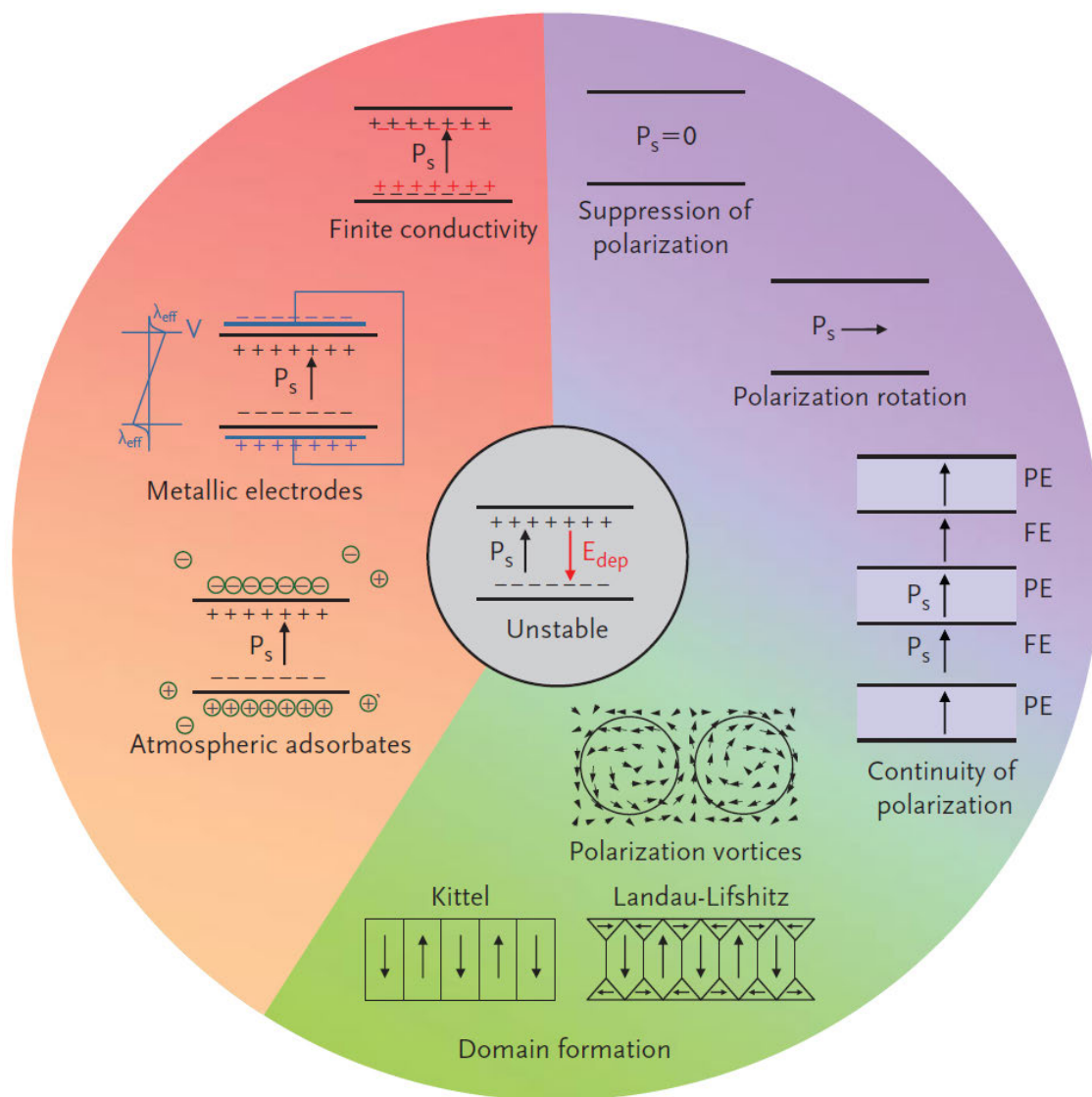


FIGURE 1.13 – Les différents mécanismes de compensation du champ dépolarisant [Lichtensteiger *et al.*, 2011]

1.1.6.2 La récupération d'énergie thermique

La récupération d'énergie thermique par effet pyroélectrique est aussi une application attractive des matériaux ferroélectriques. Souvent confondue avec la thermoélectricité, la pyroélectricité correspond à une variation de la polarisation spontanée aux bornes du matériau lors d'une variation de température. La récupération d'énergie peut s'effectuer sur différents types de sources. La première représente les sources naturelles telles que le soleil. La seconde sont les sources anthropiques telles que l'industrie, les conduites chaudes, les moteurs, les machines thermiques, etc.

Le coefficient pyroélectrique p décrit les changements du vecteur polarisation en réponse à un changement de température [Damjanovic, 1998]. Il est défini par :

$$p_s = \frac{dP_s}{dT} \quad (1.17)$$

Avec P_s la polarisation spontanée et T la température.

Le courant induit est défini par :

$$I = \frac{dQ_s}{dt} = S \frac{dP_s}{dt} = S p_s \frac{dT}{dt} \quad (1.18)$$

Avec Q_s la charge de polarisation spontanée et S la surface de la capacité.

L'équation (1.18) montre bien que le courant induit aux bornes du matériau pyroélectrique est directement proportionnel à la variation de température [Quadras, 2011]. La figure 1.14 montre l'évolution des coefficients pyroélectriques et de la polarisation spontanée à l'approche de la température de Curie (T_C).

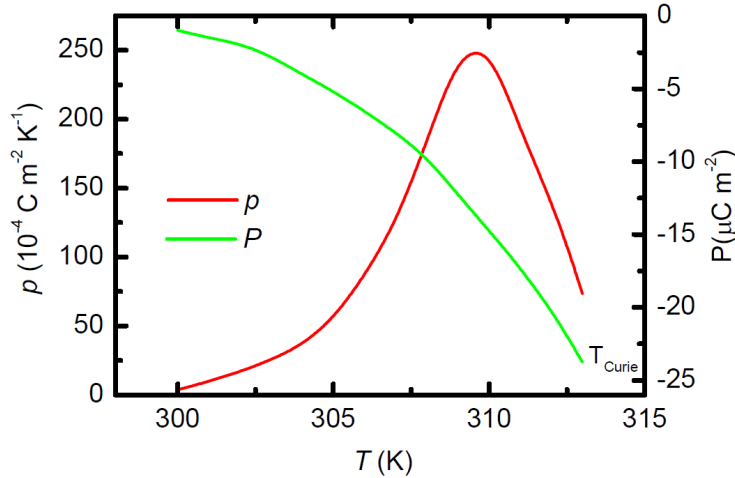


FIGURE 1.14 – Exemple de l'évolution du coefficient pyroélectrique p et de la polarisation spontanée P_s en fonction de la température [Quadras, 2011]

1.1.6.3 La photonique

Les matériaux ferroélectriques possèdent aussi de très bonnes propriétés électro-optiques permettant de moduler un faisceau de lumière les traversant en fonction du champ électrique appliqué à ses bornes via l'effet Pockels.

Notamment, le ferroélectrique BaTiO_3 revêt un intérêt particulier depuis la découverte de ses gigantesques coefficients électro-optiques ($\sim 1300 \text{ pm/V}$) [Zgonik *et al.*, 1994]. Cette valeur est à comparer au 30 pm/V du LiNbO_3 qui est un des matériaux électro-optique de référence [Wooten *et al.*, 2000].

Les ferroélectriques sont donc très étudiés afin de réaliser des composants pour la nanophonique comme des modulateurs électro-optiques à large bande-passante.

1.1.6.4 La micro-nanoélectronique

L'intérêt des ferroélectriques pour la micro et nanoélectronique est représenté par la possibilité d'encoder un 0 ou un 1 grâce aux deux orientations possibles des domaines ferroélectriques (bit informatique).

Il est donc possible de réaliser des mémoires avec trois types d'architectures différentes [Setter *et al.*, 2006] :

1. La FeRAM ou Ferroelectric Random Access Memory est similaire à la DRAM (Dynamic-RAM) dont la couche diélectrique est remplacée par une couche ferroélectrique afin d'obtenir une rétention d'information en l'absence de tension d'alimentation. La FeRAM est donc une RAM non-volatile. Elle possède de nombreux avantages : une faible consommation énergétique, une vitesse d'écriture rapide [Das & Appenzeller, 2011] et un nombre de cycle écriture/lecture de l'ordre de 10^{14} [Cypress, 2016].
2. Le FeFET ou Ferroelectric Field Effect Transistor est similaire à un MOSFET (Metal Oxide Semiconductor FET) où l'oxyde de grille est remplacé par un oxyde ferroélectrique (voir figure 1.15). Dans un MOSFET, la polarisation de la grille entraîne l'apparition d'un canal entre la source et le drain (état *on*). Puis, le relâchement de cette tension de grille fait disparaître le canal (état *off*). Le but du FeFET est la rétention du canal dans l'état *on* en l'absence de la tension de grille. Le canal étant uniquement maintenu par les charges liées à la polarisation du matériau ferroélectrique qui attire les électrons ou les repoussent en fonction de l'orientation de la polarisation. Cette application a pour but d'abaisser la consommation électrique des transistors à effet de champ.

En pratique, la croissance d'oxyde ferroélectrique sur semiconducteur s'est révélée compliquée, c'est pourquoi ce dispositif n'a jamais abouti. La présence d'un champ dépolarisant dans le ferroélectrique déposé sur semiconducteur, dû à la mauvaise qualité de l'interface [Waser, 2003], entraîne une rétention médiocre de l'état de polarisation. Cependant, depuis 2008 et la découverte du concept de « capacité négative » par Salahuddin et Datta [Salahuddin & Datta, 2008b], un regain d'intérêt concernant les oxydes de grille ferroélectriques dans les transistors à effet de champ est avéré car il est possible d'abaisser la pente sous le seuil entre l'état *on* et *off* du transistor [Salahuddin & Datta, 2008a]. Il serait alors possible de réaliser des transistors à basse consommation.

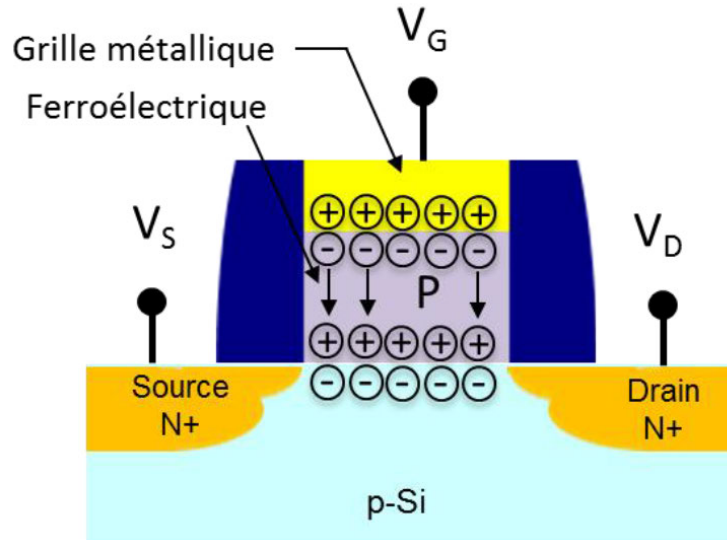
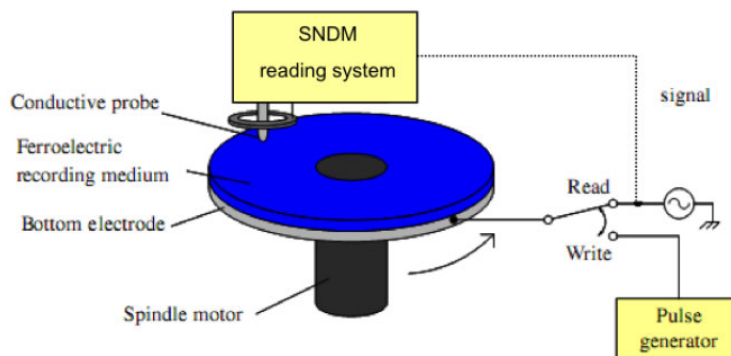


FIGURE 1.15 – Représentation schématique d'un FeFET

3. Les mémoires à micro-pointes possèdent un principe de fonctionnement similaire aux systèmes de stockage magnétiques actuels. Le disque tournant est remplacé par un disque composé d'un matériau ferroélectrique et la tête d'écriture/lecture est remplacée par une micro-pointe conductrice. Le principe de fonctionnement de ce système est illustré en figure 1.16. Ce système permet un stockage extrêmement dense de l'ordre du $TBit/in^2$ [Cho *et al.*, 2006] tandis que les meilleurs disques durs magnétiques atteignent les $400\ GBit/in^2$ [Kryder & Kim, 2009].

FIGURE 1.16 – Système de disque dur ferroélectrique mis en place par Cho *et al.* [Tanaka *et al.*, 2008]

1.2 Techniques de croissance

Dans cette partie nous présentons les différentes techniques de dépôt qui ont servi à la réalisation des différents oxydes minces ferroélectriques étudiés dans cette thèse.

1.2.1 La technique sol-gel

La synthèse par voie sol-gel (ou solution-gélification) est une technique de dépôt chimique en phase liquide (CSD). Une solution colloïdale (sol) contenant les précurseurs nécessaires à la composition de la future couche mince associée à un solvant est réalisée. L'étalement de cette solution sur le substrat peut être effectué de différentes manières. Cependant pour la réalisation de films minces ferroélectriques, l'étalement par centrifugation est préféré. L'évaporation du solvant provoque alors la gélification de la solution sur le substrat. Après séchage on obtient une couche amorphe. La cristallisation de la couche est obtenue durant un recuit à haute température. Un récapitulatif du processus sol-gel est représenté dans l'organigramme de la figure 1.17.

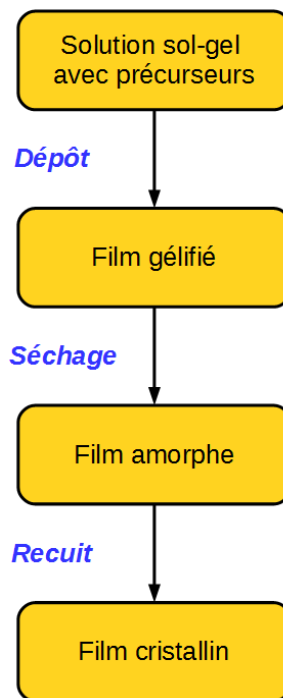


FIGURE 1.17 – Schéma du processus de la synthèse par voie sol-gel

Les avantages de la voie sol-gel sont un coût de production faible et un contrôle fin de la stœchiométrie de la couche mince par le contrôle des ratios des précurseurs dans la solution. Toutefois la voie sol-gel ne permet pas de fabriquer facilement des couches minces de faibles épaisseurs ($< 30 \text{ nm}$), ce qui est un inconvénient de taille comparé aux autres techniques de dépôt.

1.2.2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Un plasma se forme dans l'enceinte du bâti de dépôt, entre la cible et le substrat, grâce à l'application d'une haute tension. Une partie de l'atmosphère de l'enceinte contenant de l'argon (gaz inerte) est ionisée en Ar^+ . La haute tension entraîne l'accélération des cations d'argon vers la cible provoquant

la pulvérisation de celle-ci. Les atomes neutres expulsés viennent se condenser sur la surface du substrat en regard de la cible. Cette pulvérisation provoque aussi l'émission d'électrons secondaires qui ionisent à nouveau les atomes d'argon dans le plasma provoquant l'auto-entretien de la réaction d'ionisation. La figure 1.18 illustre le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

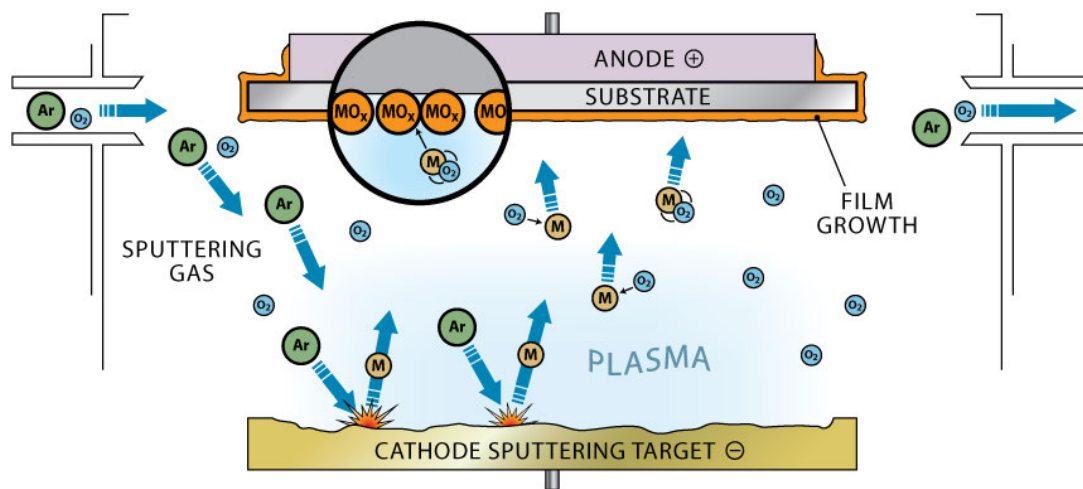


FIGURE 1.18 – Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique [ClearMetalsInc., n.d.]

Le mode DC (pour « direct continue » en anglais) consiste en l'application d'une haute tension continue entre l'anode et la cathode. Pour la réalisation d'oxydes diélectriques, on préfère le mode RF (pour radio fréquence) afin que la pulvérisation cathodique soit compatible avec l'utilisation d'un gaz réactif dans la chambre comme l'oxygène, qui est indispensable pour réaliser l'oxydation des éléments de la cible. La pression dans l'enceinte durant le dépôt est généralement assez élevée notamment à cause du plasma (10^{-1} à 10^{-2} mbar).

L'arrangement des atomes en surface dépend de la température du substrat, c'est pourquoi le substrat est chauffé pendant le dépôt afin d'activer la mobilité des atomes en surface.

Les avantages de la pulvérisation cathodique sont une capacité à déposer une grande variété de matériaux sur une large zone. Cependant cette technique possède des inconvénients : notamment à cause de la pulvérisation violente de la cible, le contrôle de la croissance peut être compliqué. De plus, des impuretés peuvent apparaître dans la couche mince à cause du gaz inerte du plasma utilisé pour la pulvérisation.

1.2.3 L'ablation par laser pulsé

L'ablation par laser pulsé ou PLD (Pulsed Laser Deposition) est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Son principe consiste à soumettre une cible contenant le matériau

que l'on veut déposer à des impulsions lasers très courtes (quelques nanosecondes) mais de fortes intensités. Ces impulsions sont alors absorbées par la surface de la cible. Il se produit ensuite le phénomène d'ablation par laser qui engendre alors un plasma en forme de plume. Ce plasma peut contenir des atomes, des ions, des électrons, des molécules, des particules de cible fondues qui sont ensuite déposés sur le substrat situé en regard de la cible. La figure 1.19 illustre le principe de fonctionnement de la PLD.

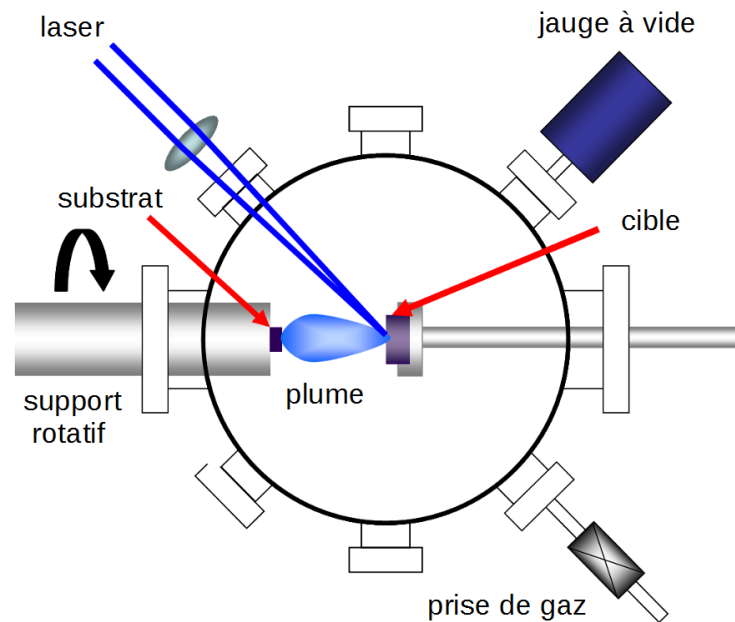


FIGURE 1.19 – Schéma du principe de fonctionnement de la PLD [Wang, 2013]

L'atmosphère de l'enceinte de dépôt est contrôlée. La PLD permet de travailler dans des domaines de pressions allant de l'ultravide jusqu'au *mbar* pour l'utilisation de gaz réactifs dans la chambre.

Dans notre cas pour les couches d'oxydes minces, les dépôts s'effectuent avec une atmosphère d'oxygène afin d'assurer la stœchiométrie. Le substrat est chauffé pour les mêmes raisons qu'en pulvérisation.

La source d'énergie externe constituée par le laser représente un avantage pour la flexibilité de la technique. Des lasers UV permettent le dépôt de n'importe quel type de matériaux, même les plus récalcitrants grâce à la puissance de ces lasers.

Néanmoins il est difficile d'obtenir des dépôts uniformes sur de grandes dimensions à cause du phénomène dit de « *splashing* ». Il est provoqué par l'interaction entre le laser et la surface de la cible qui éjecte des gouttelettes et des agrégats de matière vers le substrat dégradant la qualité du film mince obtenu.

1.2.4 L'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) consiste à envoyer des faisceaux d'atomes ou de molécules (jets moléculaires) sur un substrat sous ultravide (jusqu'à 10^{-10} mbar). Ces faisceaux ou flux sont produits au sein de cellules à effusion dites de Knudsen où chaque élément à déposer est chauffé à haute température afin d'assurer son évaporation. Des caches présents à l'ouverture de chaque cellule de Knudsen permettent de contrôler les différents flux qui sont envoyés sur le substrat. Le principe de fonctionnement de la MBE est illustré en figure 1.20.

Comme pour la pulvérisation cathodique et la PLD, les dépôts d'oxydes sont effectués en combinant les flux sortants des cellules avec un flux d'oxygène dans l'enceinte afin de réaliser l'oxydation. La pression en oxygène reste très faible pour permettre le dépôt. Le substrat est également chauffé en MBE.

L'épitaxie par jets moléculaires offre certains avantages par rapport aux autres techniques de déposition telles que le contrôle fin de la composition et de l'épaisseur du dépôt (jusqu'à la monocouche). Cependant cette technique reste compliquée à mettre en œuvre à cause des très basses pressions utilisées.

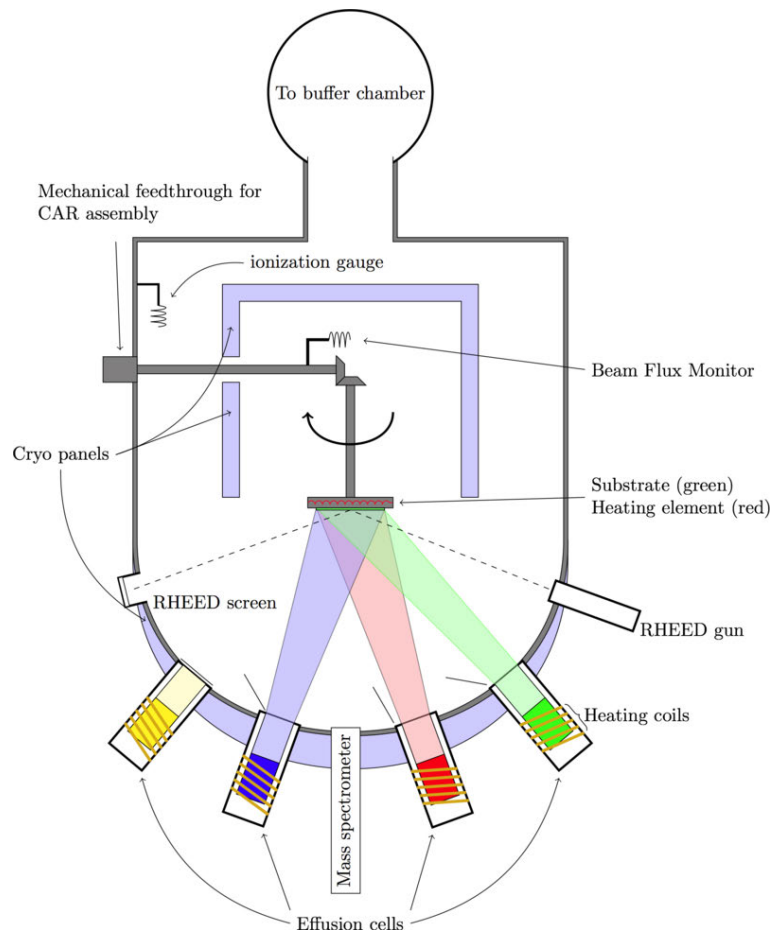


FIGURE 1.20 – Schéma du principe de fonctionnement de la MBE [Ottesen, 2011]

1.2.5 La lithographie d'électrodes supérieures

La réalisation de caractérisations électriques à l'échelle macroscopique nécessite des électrodes supérieures afin d'obtenir des structures MFM. Le dépôt d'électrodes supérieures est assuré par une procédure dont les étapes sont illustrées en figure 1.21.

Une résine inversible est appliquée sur la couche mince puis une lithographie UV est effectuée grâce à un masque développé au sein de l'INL (cf. chapitre 5). Un développement est ensuite réalisé pour supprimer, par voie chimique, la partie de la résine qui n'a pas été exposée à la lumière UV. Par la suite, un dépôt métallique est réalisé par pulvérisation suivi d'un « lift-off » pour éliminer la résine restante.

Grâce à ces étapes de fabrication, on obtient des électrodes supérieures de la taille et de la forme désirées qui permettront le contact électrique avec les différents dispositifs de caractérisation.

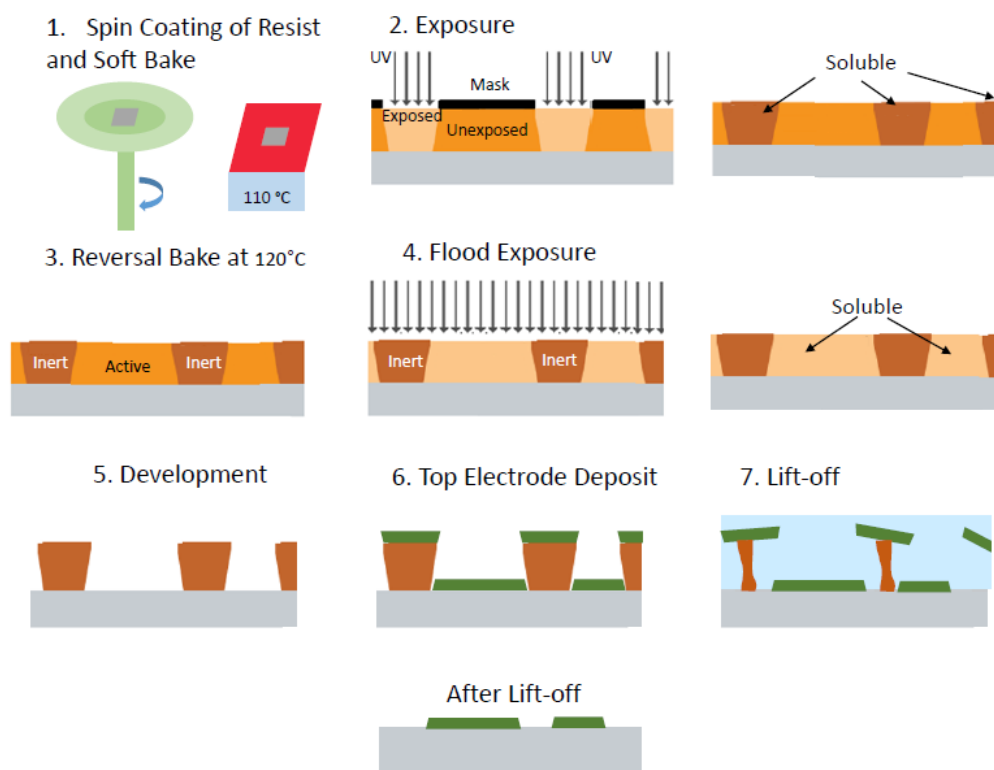


FIGURE 1.21 – Procédure pour le dépôt d'électrodes supérieures métalliques [Liu, 2014]

1.3 Couches minces étudiées

Durant cette thèse, différents matériaux ont été étudiés. Deux couches minces ferroélectriques de structures pérovskites que sont $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ et BaTiO_3 , mais aussi un film potentiellement multiferroïque GaFeO_3 ainsi qu'une couche ultra-mince non-ferroélectrique LaAlO_3 .

1.3.1 Titano-zirconate de plomb : $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ est un ferroélectrique bien connu depuis de nombreuses années. Il se compose d'un alliage entre PbZrO_3 et PbTiO_3 avec différents ratios de ces deux pérovskites. PbTiO_3 est tétragonal dans sa phase ferroélectrique à température ambiante [Iijima *et al.*, 1986], tandis que le PbZrO_3 est orthorhombique à température ambiante et antiferroélectrique [Kong *et al.*, 2001].

Le diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, montré en figure 1.22a, est obtenu pour la première fois par Jaffe *et al.* [Jaffe *et al.*, 1971]. On remarque qu'au-dessus de la température de Curie (T_C), qui marque la transition entre les phases paraélectrique et ferroélectrique, le $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ est toujours cubique. Tandis qu'au dessous de T_C , il est principalement rhomboédrique ou tétragonal en fonction de sa composition. Dans la phase riche en Zr, il est rhomboédrique (avec deux phases basse et haute température) alors qu'il est tétragonal dans la phase riche en Ti.

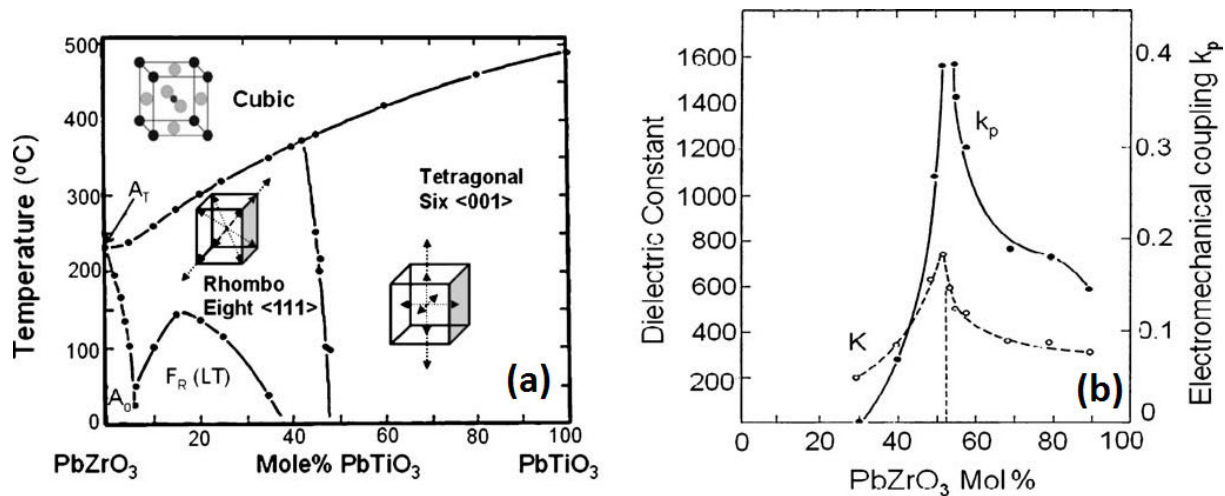


FIGURE 1.22 – Diagramme de phase morphotropique du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (a) [Jaffe *et al.*, 1971]. Constantes diélectriques et coefficients de couplage électromécanique du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (b)

Aux alentours de la frontière de phase morphotropique entre phase rhomboédrique et tétragonale, les caractéristiques du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ deviennent remarquables. Cette frontière se situe pour un ratio de 52% de Zr et de 48% de Ti. La constante diélectrique du matériau ainsi que son couplage électromécanique augmentent de façon significative à l'approche de cette frontière [Berlincourt, 1971]. La figure 1.22b montre la permittivité relative du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ et les coefficients de couplage électromécanique, représentant l'efficacité de conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique, en fonction du ratio Zr/Ti.

Dans cette thèse, nous étudierons donc des couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ tétragonales déposées sur une électrode inférieure de SrRuO_3 sur substrat de SrTiO_3 . Elles possèdent toutes une orientation cristalline (001) [Liu, 2014]. Ce matériau est élaboré par deux procédés différents : par voie sol-gel et par pulvérisation cathodique RF.

1.3.2 Titanate de baryum : BaTiO₃

BaTiO₃ est aussi un ferroélectrique très étudié notamment pour ses propriétés diélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques. Contrairement au Pb(Zr, Ti)O₃, il est sans plomb et donc plus attractif d'un point de vue écologique car non-toxique. De plus, il est aussi de structure pérovskite et possède une maille tétragonale à température ambiante comme le montre la figure 1.23 [Kay & Vousden, 1949].

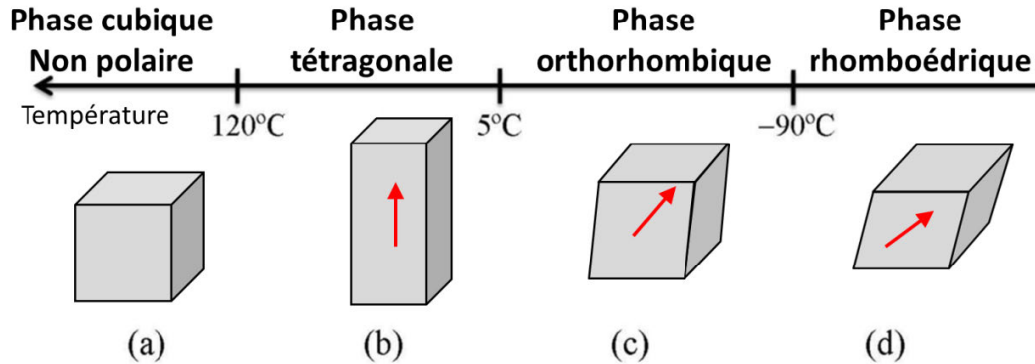


FIGURE 1.23 – Différentes phases du BaTiO₃ en fonction de la température [Mazet, 2016]

Nous avons choisi d'analyser le BaTiO₃ en couche mince orienté (001) directement épitaxié sur un substrat de SrTiO₃ dopé au Nb (substrat conducteur). La croissance est réalisée en épitaxie par jets moléculaires constituant une technique innovante pour la réalisation d'oxydes minces.

1.3.3 Ferrite de gallium : GaFeO₃

La ferrite de gallium (ou Ga_{2-x}Fe_xO₃) est un composé intéressant parce qu'il est potentiellement multiferroïque. En effet, à température ambiante, il possède la faculté d'être ferrimagnétique [Remeika, 1960] et possiblement ferroélectrique [Trassin *et al.*, 2007, Sharma *et al.*, 2013] en couche mince pour x=1,4 (Ga_{0,6}Fe_{1,4}O₃) [Thomasson *et al.*, 2013]. La multiferroïcité est attrayante notamment dans le domaine des mémoires non-volatiles car il est possible de stocker deux bits de stockage par unité de volume : un ferromagnétique et un ferroélectrique. Il a aussi été démontré que GaFeO₃ en couche mince est moins sujet aux courants de fuite lorsque ce dernier est dopé en magnésium à hauteur de 2% [Thomasson *et al.*, 2013]. La figure 1.24 montre le diagramme de phase entre les composés Fe₂O₃ et Ga₂O₃. Le GaFeO₃ est dans une phase orthorhombique pour 0,7 ≤ x ≤ 1,4 [Levine *et al.*, 1968].

Nous étudierons des couches minces de Ga_{0,6}Fe_{1,4}O₃ dopé Mg 2% épitaxié par PLD d'orientation (010) [Thomasson, 2013] sur une électrode de platine déposée sur un substrat de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ).

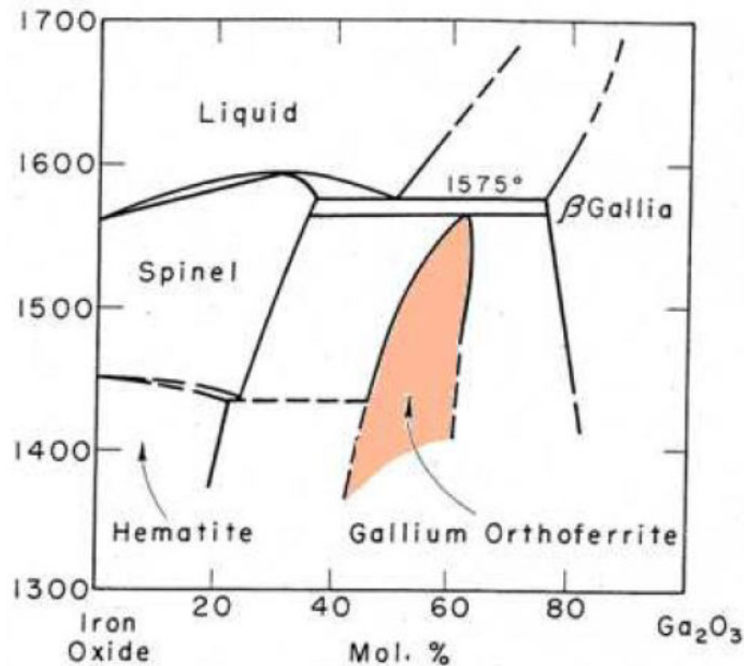


FIGURE 1.24 – Diagramme de phase du système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ [Hook, 1965]

1.3.4 Aluminate de lanthane : LaAlO_3

L'aluminate de lanthane, n'est pas un matériau ferroélectrique, mais il possède une structure pérovskite lorsque ce dernier est cristallin. C'est un matériau que l'on appelle high- κ car il possède une constante diélectrique relativement élevée. Il est étudié notamment dans le but du remplacement de l'oxyde de grille dans les transistors [Pelloquin *et al.*, 2013].

Dans cette thèse, nous utiliserons le LaAlO_3 à titre de comparaison avec certaines caractérisations électriques réalisées sur des matériaux ferroélectriques. La couche mince de LaAlO_3 étudiée est non-cristalline, donc amorphe, et déposée par MBE sur un substrat de silicium dopé p.

Tous ces matériaux ont été réalisés par l'équipe hétéroépitaxie et nanostructures de l'INL. Sauf GaFeO_3 qui est issu d'une collaboration entre l'INL et l'IPCMS (Strasbourg) dans le cadre de l'ANR *Galiméo*.

1.4 Conclusion

La ferroélectricité n'est pas un phénomène nouveau. Cependant, l'exploitation des matériaux ferroélectriques en couches minces et ultra-minces est relativement récente. En couche mince, les interfaces jouent un rôle prépondérant sur les propriétés électriques de ces films.

Il existe beaucoup de matériaux ferroélectriques, mais nous nous intéresserons particulièrement

à des couches minces pérovskites telles que $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 et GaFeO_3 possédant des propriétés singulières dues à leur nature différente (coefficients diélectriques et piézoélectriques élevés ; coefficient de Pockels important ; multiferroïcité ; etc).

Ces couches minces sont réalisées par des moyens de croissance très différents les uns des autres correspondant à des cas de figures variés et révélant certains avantages ou inconvénients de ces techniques du point de vue de la mesure électrique. Ces techniques vont du dépôt par voie sol-gel qui est une technique de dépôt très simple à réaliser à l'épitanie par jets moléculaires qui est une méthode de dépôt de pointe mais complexe à mettre en place.

Chapitre 2

Etat de l'art des caractérisations électriques sur les matériaux ferroélectriques

Sommaire

2.1	Caractérisations macroscopiques	35
2.1.1	Capacité plan-plan	35
2.1.2	Caractéristique courant-tension (I-V)	37
2.1.3	Caractéristique capacité-tension (C-V)	38
2.1.4	Cycle d'hystérésis polarisation-tension (P-V)	42
2.2	Caractérisations nanoscopiques	50
2.2.1	Microscopie à force atomique ou AFM	50
2.2.2	Microscopie à force piézoélectrique ou PFM	53
2.2.3	Electrochemical Strain Microscopy	65
2.2.4	Conductive-AFM et Tunneling-AFM	66
2.3	Conclusion	67

La caractérisation électrique a toujours été un domaine crucial de la micro et nanoélectronique. L'enjeu qu'elle représente est essentiel pour comprendre le comportement électrique des matériaux fonctionnels. La compréhension des phénomènes physiques lorsque ces matériaux sont soumis à un champ électrique externe, comme lors de leur fonctionnement réel (dispositif électronique), est également indispensable. Les caractérisations électriques déterminent si l'intégration de ce matériau est possible dans un dispositif électronique.

Dans ce chapitre, il s'agit de présenter les différentes techniques de caractérisation électrique associées aux matériaux ferroélectriques. Dans un premier temps, les caractérisations macroscopiques sont présentées telles que les caractéristiques courant-tension (I-V), capacité-tension (C-V) et cycle d'hystérésis polarisation-tension (P-V). Dans un second temps, les caractérisations à l'échelle nanoscopique sont présentées. Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique (ou AFM) est expliqué. Il s'avère être l'outil indispensable pour les caractérisations électriques à cette échelle. Par la suite, nous présentons la Piezoresponse Force Microscopy (PFM) et ses modes avancés telle que la Dual Frequency Resonance Tracking (DFRT), la Band-Excitation (BE) et les cycles d'hystérésis locaux (SS-PFM). Enfin, nous introduisons ensuite le Conductive-AFM (C-AFM) et Tunneling-AFM permettant des mesures de courant sur AFM.

2.1 Caractérisations macroscopiques

2.1.1 Capacité plan-plan

Afin de réaliser des caractérisations électriques macroscopiques des électrodes supérieures sont déposées sur la couche mince d'oxyde fonctionnel comme montré en figure 2.1. L'étude des propriétés électriques à différentes échelles est possible grâce un masque développé au sein de l'INL permettant le dépôt d'électrodes métalliques de $2 \mu m$ à $1 mm$ de diamètre selon la procédure développée en section §1.2.5 (chapitre 1).

Nous utilisons la relation du condensateur idéal plan-plan afin de modéliser au mieux notre système. Elle est définie par l'équation suivante :

$$C_{pp} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \quad (2.1)$$

Avec C_{pp} la capacité en Farad, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative du matériau, S la surface et e l'épaisseur.

Ce modèle est valable tant que les effets de bords de la capacité sont négligeables. En effet, au centre de la capacité les lignes de champ sont normales à la surface mais ne le sont plus sur les bords de la capacité. Aux extrémités des électrodes, les lignes de champ ne sont plus orthogonales à la surface mais deviennent courbes (figure 2.2). On considère donc que le modèle de capacité

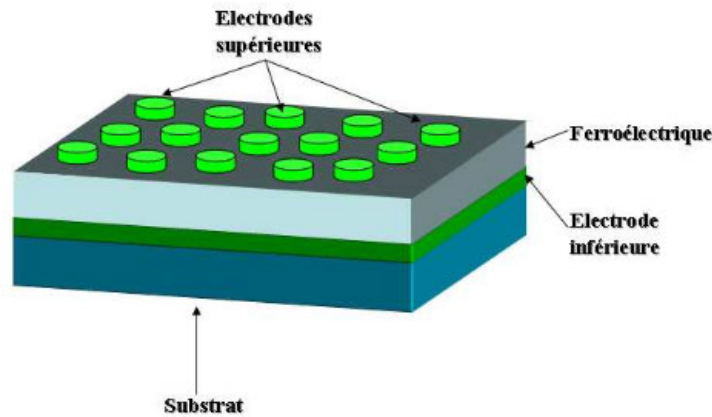


FIGURE 2.1 – Schéma représentant des électrodes supérieures déposées sur une couche mince ferroélectrique

plan-plan sur-estime toujours un peu la capacité réelle du matériau testé car il ne prend pas en compte ces effets de bords.

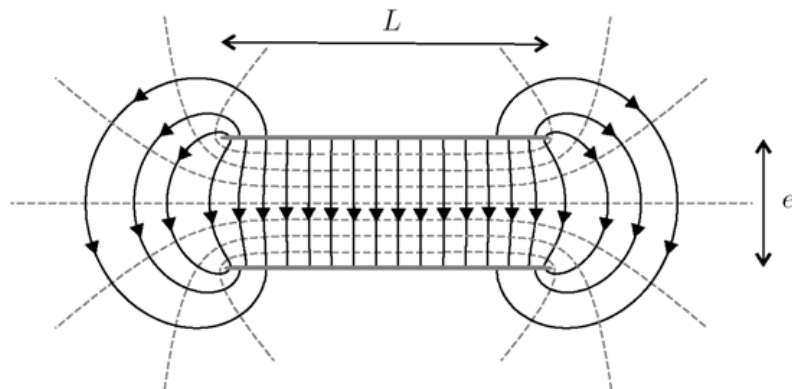


FIGURE 2.2 – Schéma d'une capacité plan-plan soumise à un champ électrique avec la modélisation des lignes de champ entre les deux électrodes séparées par une distance e [Beury, n.d.]

Schneegans *et al.* ont montré l'influence des effets de bords et de la capacité parasite en mesurant la capacité d'un matériau diélectrique de 1 mm d'épaisseur avec des surfaces de capacités différentes et en simulant ces mêmes capacités par éléments finis [Schneegans *et al.*, 2007]. Ils ont montré que lorsque la longueur L est du même ordre de grandeur que l'épaisseur e , la capacité mesurée et simulée dévie du modèle de condensateur plan-plan et devient supérieure notamment à cause des effets de bords (figure 2.3).

La validité de ce modèle devient caduque lorsque $L \sim e$. Dans notre cas, la couche mince la plus épaisse vaut 200 nm et la plus fine vaut 3 nm , tandis que la largeur minimale des capacités vaut $2\text{ }\mu\text{m}$. On a donc $L \gg e$. Le modèle de capacité plan-plan reste donc valable même pour les plus petites électrodes.

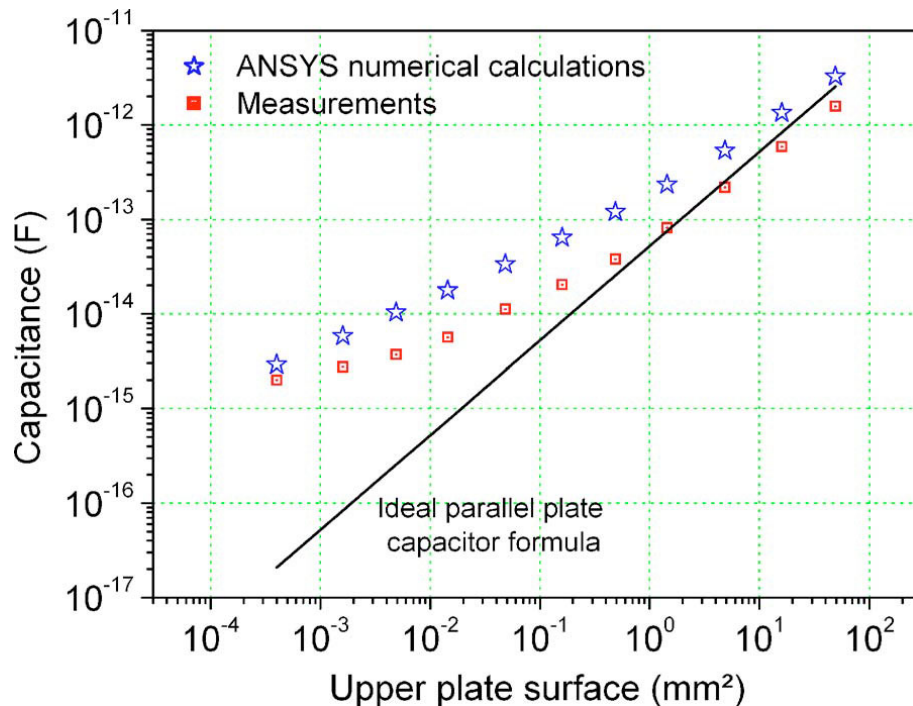


FIGURE 2.3 – Graphique montrant les mesures de capacités réalisées sur des capacités carrées (diélectrique de 1 mm d'épaisseur) et les valeurs de capacités obtenues par simulation numérique (étoiles) en fonction de la surface de la capacité. La ligne noire correspond au modèle de la capacité plane idéale [Schneegans *et al.*, 2007].

La capacité réelle C_r de tout système plan-plan est :

$$C_r = C_{pp} + C_{eb} + C_p \quad (2.2)$$

avec C_{pp} la capacité plan-plan idéale, C_{eb} la capacité induite par les effets de bord et C_p qui est la capacité parasite induite par le dispositif expérimental.

2.1.2 Caractéristique courant-tension (I-V)

Le but principal des mesures I-V est de déterminer quantitativement le courant de fuite, qui est le courant traversant la couche mince. En effet, même si idéalement les matériaux ferroélectriques sont parfaitement isolants, ils possèdent des structures complexes où les électrons, les trous et les ions peuvent tous participer à la conduction avec une importante variété de mécanismes. Cette mesure est particulièrement intéressante pour les couches minces car celles-ci sont plus sujettes à ce genre de courant que les matériaux massifs.

Pour réaliser les caractéristiques courant-tension, il faut générer une rampe de tension par paliers successifs croissant et décroissant positif et négatif puis mesurer le courant associé à chaque palier. Ce travail est réalisé par un *Agilent 4156B* qui génère la rampe et réalise la mesure de

courant.

Le type de mesure réalisée est dit statique : la mesure du courant est effectuée sur chaque palier de tension fixe pendant une période d'intégration définie (t_i). Un autre paramètre important des mesures I-V est le temps d'attente avant la mesure ou « delay time » en anglais (t_d). Il permet de paramétrer un temps d'attente avant d'effectuer la mesure pour chaque palier de tension. Ce temps va rendre la mesure plus ou moins sensible à différentes composantes telle que le courant de déplacement diélectrique. La figure 2.4 illustre la rampe de tension pour réaliser une mesure I-V avec les paramètres de mesure t_i et t_d .

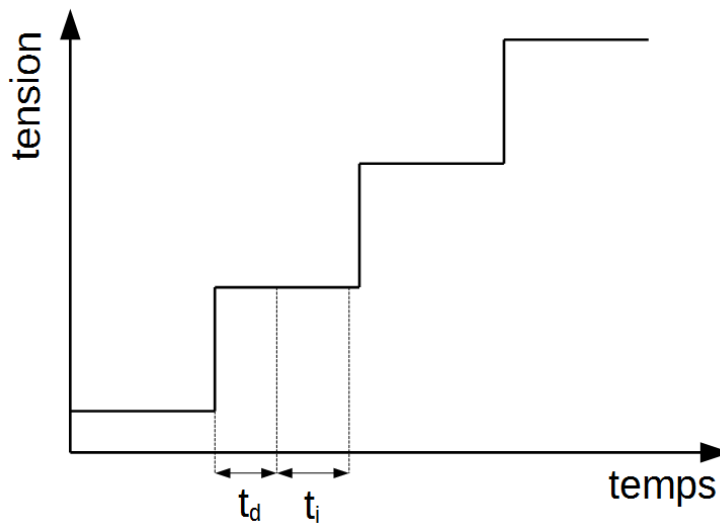


FIGURE 2.4 – Excitation pour la mesure I-V

Ces courants peuvent être limités par la surface comme le courant thermo-ionique Schottky, par la mécanique quantique comme le courant Fowler-Nordheim ou encore limités par le bulk comme l'émission Poole-Frenkel et les courants limités par la charge d'espace (ou SCLC) [Scott, 2000]. Nous nous limiterons à utiliser les mesures I-V pour évaluer les courants de fuite mais nous n'étudierons pas en détail leur origine.

2.1.3 Caractéristique capacité-tension (C-V)

Les premières mesures de la permittivité relative ε_r (et donc de la capacité) en fonction du champ électrique sur une structure MFM ont été réalisées dans les années 1970 par Bar-Chaim *et al.*. Ces auteurs remarquent cette forme si caractéristique en « papillon » des caractéristiques C-V (figure 2.5). Ils notent aussi que la capacité ou ε_r est non-linéaire et dépend entre autre du champ électrique appliqué aux bornes de la capacité ferroélectrique. Elle dépend aussi de la température et de la fréquence [Bar-Chaim *et al.*, 1974]. La figure 1.7 (cf. chapitre 1) met en évidence la différence entre la forme d'une caractéristique C-V obtenue sur un diélectrique (a) et sur un ferroélectrique (b).

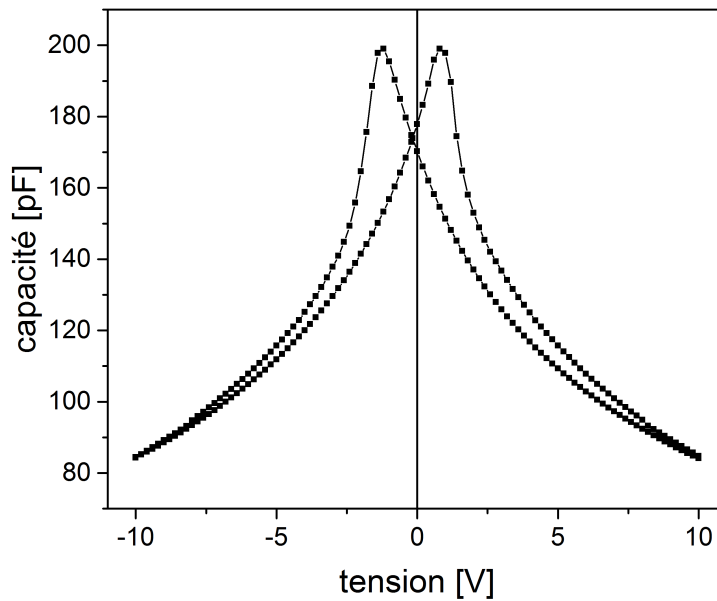
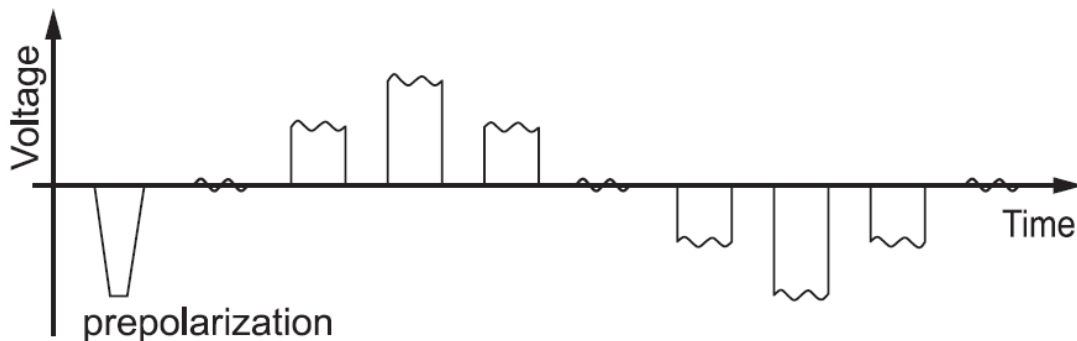


FIGURE 2.5 – Caractéristique C-V réalisée sur une capacité ferroélectrique

Le signal d'excitation pour réaliser une mesure C-V est montré en figure 2.6. On applique des rampes de tension continue positive puis négative en superposant un faible signal alternatif. La valeur de la capacité est alors extraite du faible signal alternatif en sortie de la capacité ferroélectrique. Cette mesure est aussi réalisée en régime statique. Nous utilisons un *HP 4284A* afin d'effectuer la mesure de capacité.

FIGURE 2.6 – Excitation pour la mesure C-V [Prume *et al.*, 2005]

L'extraction des paramètres électriques à partir des mesures dépend du modèle choisi parmi plusieurs possibles. Le modèle $C_p - G$ est choisi car il reproduit le plus fidèlement les phénomènes à l'œuvre dans le ferroélectrique. Dans ce modèle, il s'agit de considérer la capacité ferroélectrique comme capacité idéale associée une conductance en parallèle représentant les pertes d'énergie comme le montre la figure 2.7a. En effet, aucune capacité n'est idéale, elles possèdent toutes des degrés de perte d'énergie.

L'admittance complexe de ce modèle est donnée par :

$$Y = G_p + j\omega C_p \quad (2.3)$$

avec Y l'admittance, G_p la partie réelle représentant la composante résistive et $j\omega C_p$ la partie imaginaire représentant la composante capacitive de l'admittance, appelée la susceptance. La tangente de l'angle δ formé entre les vecteurs Y et $j\omega C_p$ sur le schéma d'équivalence électrique (figure 2.7a) permet de déterminer les pertes relatives pour le modèle $C_p - G$. C'est pourquoi on appelle $\tan \delta$ le facteur de dissipation de symbole D . D est une mesure de la quantité d'énergie dissipée associée à l'admittance capacitive [Huff & Gilmer, 2005].

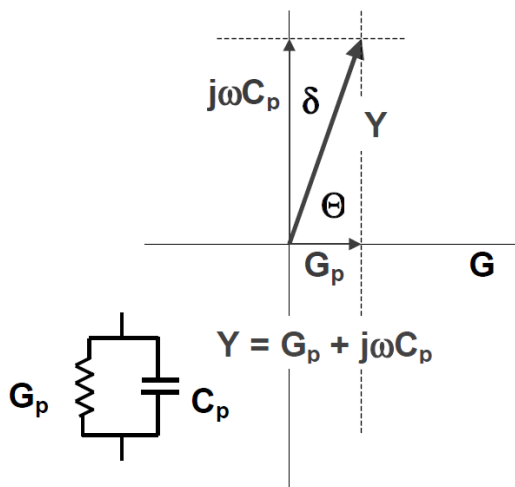
On peut donc re-considérer la définition de la permittivité en introduisant une permittivité complexe formée de deux termes distincts (réel et imaginaire) :

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2.4)$$

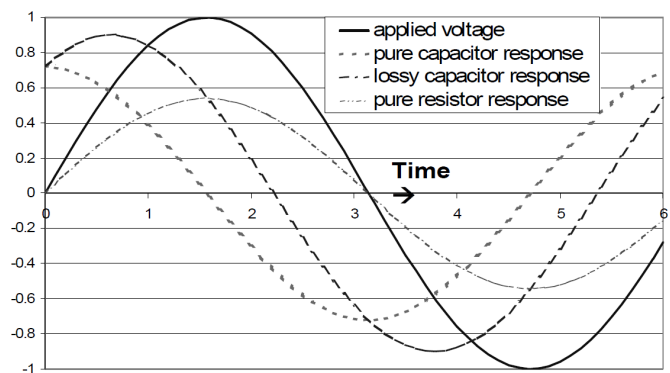
avec ε' la partie résistive qui est en phase avec l'excitation et ε'' la composante capacitive qui est en quadrature de phase (figure 2.7b).

Le facteur de dissipation est donc défini par :

$$D = \tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (2.5)$$



(a) Schéma d'équivalence électrique de la capacité ferroélectrique avec le modèle $C_p - G$



(b) Schéma du signal d'excitation sinusoïdal et les signaux de réponse pour une capacité idéale, une capacité avec des pertes diélectriques, et une résistance

FIGURE 2.7 – [Huff & Gilmer, 2005]

La figure 2.8a représente une caractéristique C-V réalisée sur une capacité de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Cette capacité « totale » est décomposée en ces différents éléments afin de mieux comprendre la

forme de la caractéristique en « papillon ». La valeur asymptotique vers laquelle tend la capacité aux tensions maximales ($\pm 10 V$) vient de la partie linéaire de la capacité diélectrique du matériau.

La figure 2.8b montre une capacité non-linéaire en fonction de la tension aux bornes de la capacité ferroélectrique. Cette capacité est déterminée lorsque l'orientation de la polarisation ferroélectrique est dans le même sens que le champ électrique appliqué, il n'y a donc pas de basculement de la polarisation durant cette partie de la rampe de tension. Elle est seulement due à la nature diélectrique de la capacité.

Dans la littérature, on trouve deux interprétations possibles de ce phénomène :

- La première interprétation consiste à considérer cette capacité non-linéaire comme une capacité de déplétion. Elle est due à l'application d'une tension aux bornes de la capacité ferroélectrique qui crée une charge d'espace dans le matériau à l'interface avec l'électrode supérieure [Pintilie *et al.*, 2005].
- La seconde interprétation de la capacité non-linéaire découle directement de la théorie de l'énergie libre de Landau. La valeur du champ électrique en fonction de la charge électrique aux bornes d'une capacité ferroélectrique peut être exprimée par l'équation suivante :

$$V = a_1Q + a_2Q^3 + a_3Q^5 \quad (2.6)$$

Où V et Q sont respectivement la tension appliquée et la charge accumulée. a_1 , a_2 et a_3 sont des paramètres proportionnels aux coefficients standards α , β et γ de la théorie de l'énergie libre [Mihara *et al.*, 1992]. La charge Q ne varie pas linéairement en fonction de la tension V comme cela devrait être le cas pour une capacité fixe ($C = Q/V$).

Nous ne nous attarderons pas plus sur l'explication de ce phénomène. Le but est simplement de mettre en évidence la forme particulière de cette caractéristique. Les deux interprétations présentées peuvent être valides.

La figure 2.8c représente la capacité non-linéaire décrite précédemment (figure 2.8b) associée à la variation de capacité causée par le retournement de polarisation qui est représenté par les deux pics.

Enfin la figure 2.8d illustre uniquement la partie de la capacité qui est due au basculement des domaines ferroélectriques.

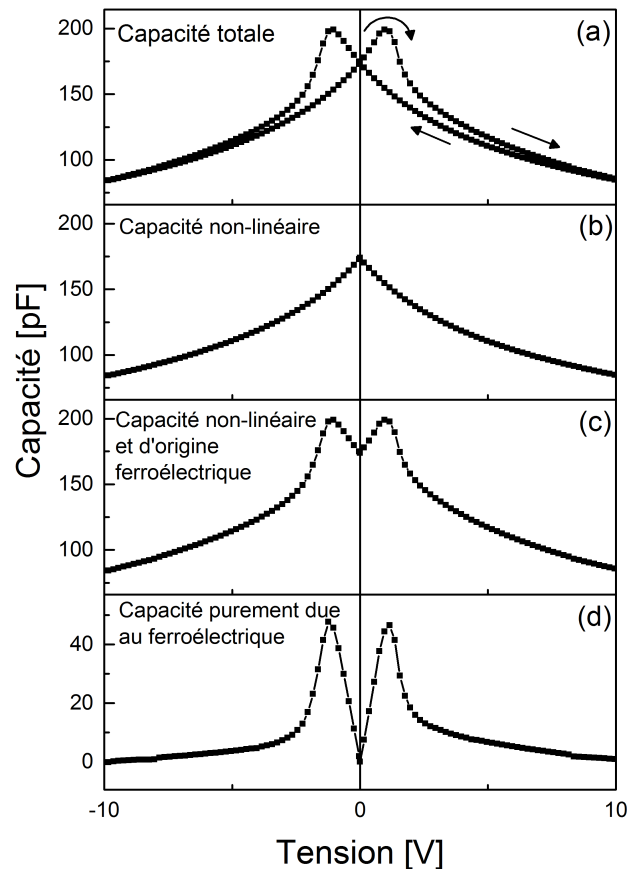


FIGURE 2.8 – Différents composants du C-V extraits d'une capacité ferroélectrique

2.1.4 Cycle d'hystérésis polarisation-tension (P-V)

La mesure P-V doit mettre en évidence un cycle d'hystérésis propre aux matériaux ferroélectriques représentant leur caractéristique fondamentale. Ce cycle permet de visualiser le basculement de la polarisation du domaine ferroélectrique entre deux états distincts par l'application d'une tension (donc d'un champ) électrique. La polarisation n'est pas mesurée de manière absolue. On mesure une variation de polarisation correspondant au passage d'un état à l'autre (ΔP) qui présente la variation du vecteur de déplacement diélectrique \vec{D} (cf. chapitre 1).

2.1.4.1 Méthodes de mesure

Il existe deux façons différentes afin de mesurer cette variation de polarisation. Soit on mesure directement la charge Q soit on réalise une mesure de courant I . Quatre types de montages sont distingués pour mesurer le cycle d'hystérésis P-V [Prume *et al.*, 2005].

La méthode Sawyer-Towyer Sawyer et Tower sont les premiers à inventer une méthode permettant de mesurer des cycles d'hystérésis sur des sels de Rochelle en 1930. Cette méthode est basée sur une mesure de charges liée à une capacité de référence [Sawyer & Tower, 1930]. La chute de tension aux bornes de la capacité de référence est proportionnelle à la charge de polarisation (figure 2.9a) comme suite : $V = Q/C$, avec V la tension en V , Q la charge en C et C la capacité en F . Mais si la tension aux bornes de la capacité de référence augmente alors la tension aux bornes de l'échantillon diminue. La capacité de référence doit donc être choisie plus grande que la capacité à mesurer. Cela signifie que la référence doit être adaptée pour chaque échantillon. Les effets parasites, la capacité des câbles entre l'échantillon et la capacité de référence ainsi que le dispositif en parallèle à la capacité de référence permettant l'acquisition perturbent la mesure. Il en résulte que pour les capacités de faibles tailles, la capacité totale mesurée augmente par rapport à la capacité réelle. De plus, il est difficile de trouver des capacités de référence vraiment précises. La méthode Sawyer-Tower reste donc une méthode de mesure relativement limitée.

La méthode Shunt A la place d'utiliser une capacité de référence en série avec l'échantillon, cette méthode utilise une résistance de référence (résistance de Shunt) comme montré en figure 2.9b. Cette méthode de mesure est basée sur la mesure de courant transitoire, le courant de retournement de polarisation est mesuré comme une chute de tension à travers la résistance de référence ($V = R \times I$). L'intégration numérique de ce courant est indispensable pour retrouver la charge de polarisation selon $Q = \int I(t)dt$. Des problèmes similaires au Sawyer-Tower sont observés pour la méthode Shunt. Malgré des résistances plus précises, le choix de la résistance ne dépend pas seulement de la capacité de l'échantillon mais aussi de la fréquence d'excitation. Lorsque celle-ci augmente la chute de tension devient plus importante également. De plus, une capacité est induite par les câbles en parallèle à la résistance permettant la mesure de la tension. Le méthode Shunt est donc précise pour les capacités de grandes tailles mais devient problématique pour les capacités de petites tailles à cause de la capacité parasite dont les effets deviennent importants.

La méthode Virtual Ground Cette méthode utilise un convertisseur courant-tension aussi appelé amplificateur transimpédance. Elle est basée sur une mesure de courant. La sortie du convertisseur est connectée sur l'entrée inversée (V^-) de l'amplificateur opérationnel grâce à la résistance de contre-réaction tandis que l'entrée non-inversée (V^+) est connectée à la masse (figure 2.9c). La différence de potentiel entre V^- et V^+ est théoriquement nulle mais vaut quelques microvolts en réalité. L'entrée inversée de l'amplificateur opérationnel est donc virtuellement à la masse et ceci peut être très utile pour les mesures sur des capacités de petites tailles. De plus, la méthode Virtual Ground possède la meilleure précision pour les mesures sur les ferroélectriques c'est pourquoi nous utilisons cette méthode pour mesurer les cycles d'hystérésis P-V.

La méthode par paliers de courant Cette méthode de mesure utilise un courant appliqué comme excitation à la place d'une tension. L'application de ce courant engendre une chute de tension aux bornes de l'échantillon directement mesurable. En comparaison au Sawyer-Tower et au Shunt, cette méthode possède l'avantage de ne pas requérir à des références additionnelles. Il n'y a donc plus de limitations ni d'approximations.

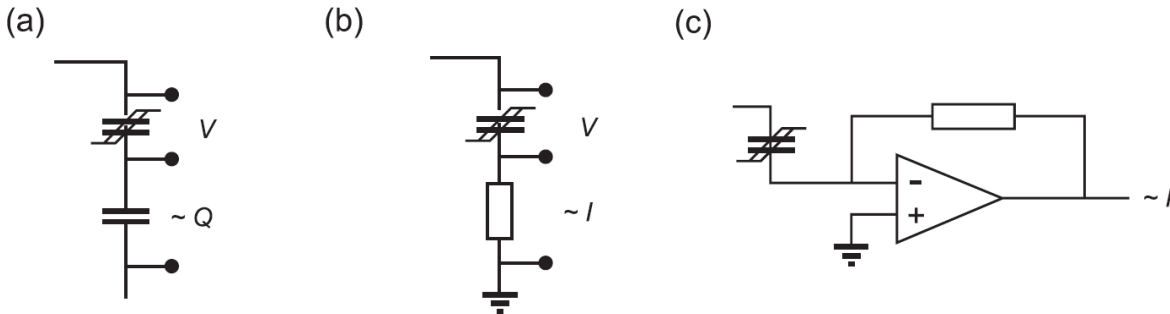


FIGURE 2.9 – Les différents montages expérimentaux pour la mesure des cycles d'hystérésis P-V. La méthode Sawyer-Tower (a), la méthode Shunt (b) et la méthode Virtual Ground (c).

2.1.4.2 Mesures en courant et extraction du cycle P-V

Dans la section précédente, nous avons vu que les méthodes de mesure en courant sont plus efficaces que les mesures de charge (notamment Sawyer-Tower). Il existe différents types de mesures de courants qui varient uniquement dans les séquences de tensions appliquées et dans la façon de traiter de la réponse en courant mesurée afin d'obtenir le cycle P-V.

Ces mesures en courant sont dites dynamiques car elles ont pour but de mesurer des courants transitoires. Il s'ensuit une étape d'intégration numérique des courants mesurés permettant de déterminer la charge de polarisation ou directement la polarisation.

Contributions du courant mesuré Tous les types de mesures proposés ci-dessous sont réalisés avec des impulsions de tension triangulaires. Les différentes contributions du courant total mesuré sont les suivantes :

$$I_{tot} = I_{FE} + I_{fuite} \quad (2.7)$$

avec I_{FE} le courant lié à la capacité ferroélectrique et I_{fuite} le courant de fuite la traversant [Fina *et al.*, 2011].

Le courant lié à la capacité ferroélectrique est défini comme suit :

$$I_{FE} = I_{retournement} + I_{\epsilon} \quad (2.8)$$

avec $I_{retournement}$ qui correspond au courant de retournement de la polarisation du domaine ferroélectrique et I_ϵ le courant d'origine diélectrique.

Le courant lié à la capacité diélectrique vaut :

$$I_\epsilon = C \frac{dV}{dt} \quad (2.9)$$

On a donc un courant mesuré total :

$$I_{tot} = I_{retournement} + I_\epsilon + I_{fuite} \quad (2.10)$$

Dynamic hysteresis measurement (DHM) Pour réaliser la méthode DHM, quatre signaux d'excitation bipolaires triangulaires sont appliqués. Les deux premiers sont identiques et polarisent l'échantillon d'abord en positif puis en négatif. Ensuite les impulsions de tension sont inversées pour les deux derniers, polarisant d'abord en négatif puis en positif. La mesure des courants est réalisée en négatif sur la deuxième impulsion du second train bipolaire et en positif sur la dernière impulsion du dernier train comme montré sur la figure 2.10.

Suite à la mesure de courant, il faut intégrer numériquement ce courant pour retrouver la polarisation selon :

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{1}{S} \int I(t)dt + k \quad (2.11)$$

avec P la polarisation, S la surface de la capacité et k la constante d'intégration dont nous discuterons l'influence dans le paragraphe suivant.

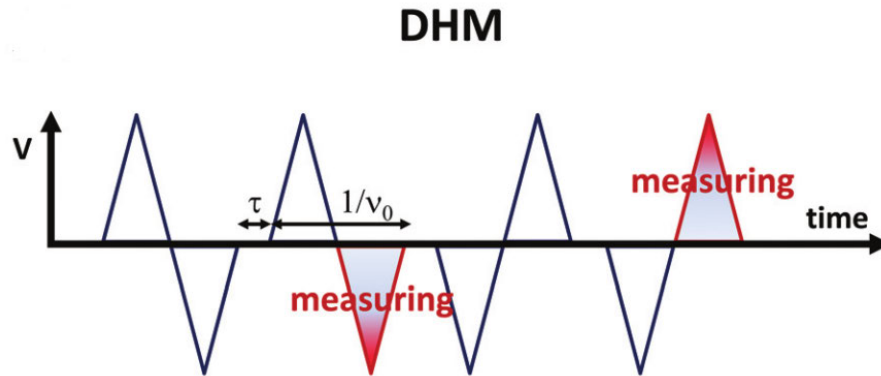


FIGURE 2.10 – Excitation DHM [Fina *et al.*, 2011]

Positive Up Negative Down (PUND) Scott *et al.* proposent ce type de mesure à la fin des années 1980 [Scott *et al.*, 1988]. La figure 2.11a montre le train d'impulsions de tension PUND. La première impulsion sert à pré-polariser le ferroélectrique grâce à une impulsion négative (pré-switching), ensuite deux impulsions successives positives (P et U) et deux impulsions successives

négatives (N et D) sont appliquées. On différencie les premières impulsions positive et négative où la polarisation du domaine ferroélectrique va se retourner (P et N) des deux impulsions secondaires (U et D) où la polarisation du matériau reste dans la même orientation (impulsions dite non-switching). Le but de ces impulsions non-switching est de mesurer les contributions non-ferroélectriques (non-rémanentes) du signal afin de les soustraire aux contributions des impulsions dite switching où toutes les contributions sont présentes (ferroélectriques et non-ferroélectriques). Ainsi, il ne reste que la contribution rémanente du courant qui correspond au retournement de la polarisation. On fait donc l'hypothèse que les contributions indésirables sont égales entre les deux impulsions positives et entre les deux impulsions négatives. Comme nous l'avons vu, ces contributions non-ferroélectriques correspondent à la partie diélectrique du courant mesuré.

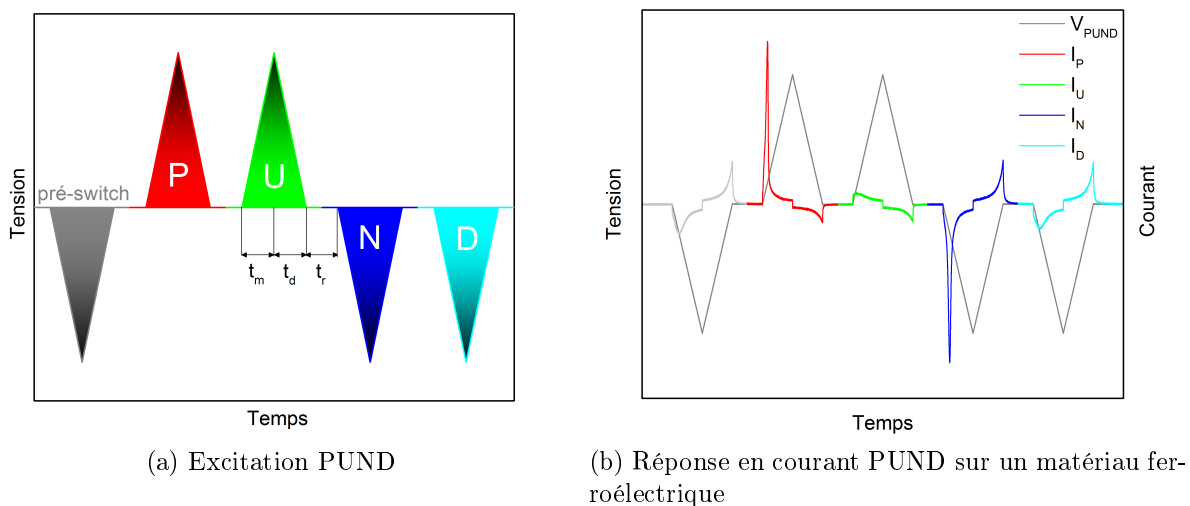


FIGURE 2.11

La figure 2.11b montre la réponse en courant d'un matériau ferroélectrique non fuitieux au train d'impulsions PUND. Nous visualisons des pics de courant importants dans la partie croissante des impulsions P et N qui sont dus au basculement de la polarisation. Il n'y a pas de pics dans la réponse en courant aux impulsions N et D et donc pas de retournement de domaines. De plus, on observe, dans ce cas, qu'il n'y a pas de courant de fuite mais uniquement un courant d'origine diélectrique.

On écrit donc $I_{retournement} = I_P - I_U = I_{P-U}$ en positif et $I_{retournement} = I_N - I_D = I_{N-D}$ en négatif.

Si on intègre uniquement les courants des impulsions P et N selon :

$$P^+ = \frac{1}{S} \int I_P dt + k_1 \quad \text{et} \quad P^- = \frac{1}{S} \int I_N dt + k_2 \quad (2.12)$$

on se trouve dans le même cas que la mesure DHM.

Pour obtenir un cycle d'hystérésis PUND, il faut intégrer comme suit :

$$P^+ = \frac{1}{S} \int I_{P-U} dt + k'_1 \quad \text{et} \quad P^- = \frac{1}{S} \int I_{N-D} dt + k'_2 \quad (2.13)$$

Avec S la surface de la capacité ferroélectrique, P^+ la polarisation de la partie positive et P^- la polarisation de la partie négative.

Les coefficients k_1 , k_2 , k'_1 et k'_2 représentent les constantes d'intégration dont il faut tenir compte afin de réaliser le cycle P-V. En effet, si on ne tient pas compte de ces constantes, après intégration des courants nous obtenons les résultats présentés en figure 2.12 pour un cycle PUND. La partie verte représente la polarisation après intégration du courant I_{P-U} et la partie rouge illustre la polarisation issue du courant I_{N-D} sans prise en compte des constantes d'intégration.

Lors de l'impulsion P, le matériau passe de l'état de polarisation P^- à P^+ et inversement lors de l'impulsion N. Pour le cycle PUND, uniquement la partie rémanente est conservée. On observe alors une variation de deux fois la polarisation rémanente ($2P_r$) entre avant et après retournement de la polarisation. Nous pouvons donc en déduire la valeur des constantes k'_1 et k'_2 à appliquer afin de refermer le cycle et d'obtenir la valeur exacte de la polarisation rémanente. Généralement, nous observons que ΔP pour la partie positive est égale à ΔP de la partie négative et donc $k'_2 = -k'_1$.

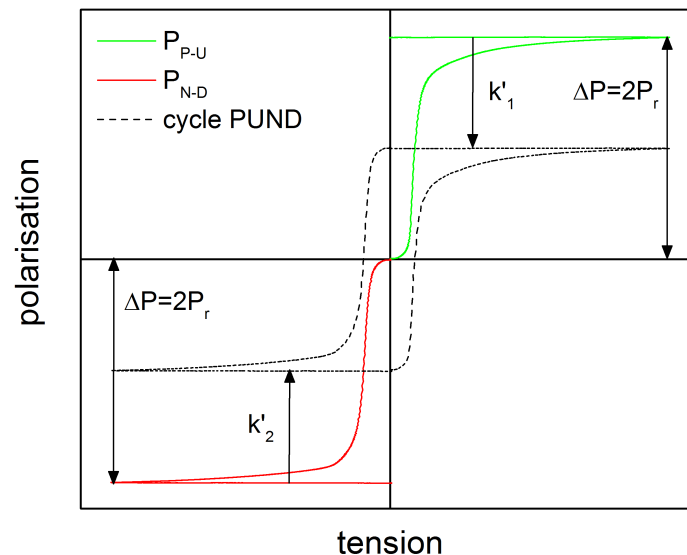


FIGURE 2.12 – Influence des constantes d'intégrations sur le cycle PUND

Les cycles PN et PUND issus de l'intégration des courants (figure 2.13) permettent de déterminer les tensions coercitives du matériau (V_c^+ et V_c^-), ainsi que la polarisation maximale P^* qui est largement supérieure à la polarisation rémanente P_r (polarisation due à la ferroélectricité). P^* est la polarisation due au maximum de déplacement avec les contributions ferroélectrique, diélectrique et courant de fuite. Pour un échantillon non fuitieux, on remarque que P_r sur le cycle PN est égal

au P_r du cycle PUND. Nous verrons, dans le chapitre 5, que la présence d'un courant de fuite peut altérer la forme du cycle d'hystérésis.

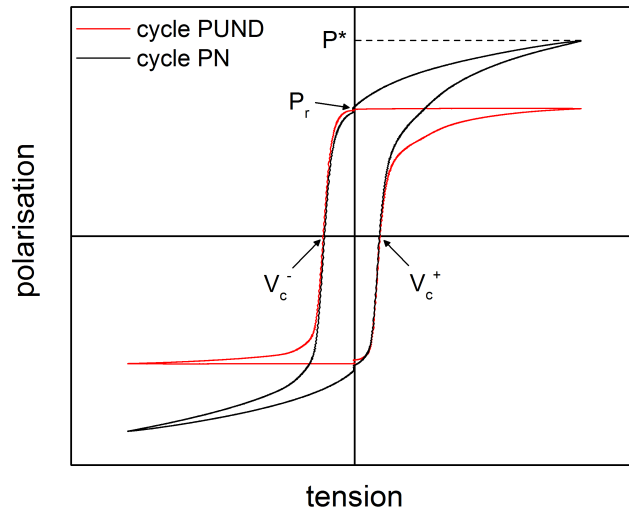


FIGURE 2.13 – Cycles PN et PUND

Dynamic Leakage Current Compensation (DLCC) Le DLCC est une technique avancée du DHM permettant de soustraire le courant de fuite alors de la mesure. Ce courant de fuite peut considérablement dégrader le cycle d'hystérésis P-V. L'astuce de cette technique tient en une seule hypothèse : toutes les contributions sont dépendent de la fréquence hormis le courant de fuite qui en est indépendant [Meyer *et al.*, 2005]. L'application de deux trains d'impulsions DHM complets avec des rapports de fréquences de $1/2$ permet d'éliminer la contribution des fuites (comme montré en figure 2.14). Néanmoins cette technique reste efficace uniquement si le courant de fuite n'est pas trop élevé. Le détail et la théorie de cette technique sont repris en chapitre 5.

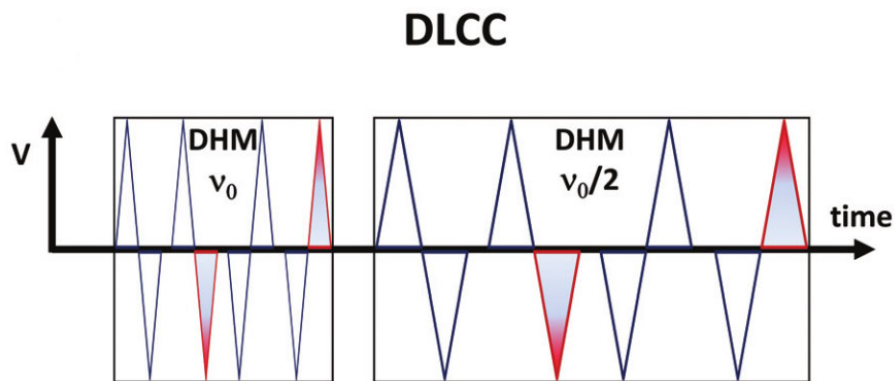


FIGURE 2.14 – Excitation DLCC [Fina *et al.*, 2011]

2.1.4.3 Mise en œuvre de la mesure P-V à l'INL

Nous avons choisi, dans cette thèse, d'utiliser la mesure PUND afin de ne conserver que la partie rémanente du cycle d'hystérésis P-V due à la ferroélectricité et de s'affranchir des contributions indésirables pouvant modifier la forme du cycle. La mesure du courant est réalisée avec la méthode de mesure Virtual Ground (cf. section 2.1.4.1). Le train d'impulsions PUND est produit par un générateur de fonction *NF WF 1966* et envoyé directement sur l'électrode inférieure de la capacité ferroélectrique. Le signal est récupéré via l'électrode supérieure et envoyé à un convertisseur courant-tension *Keithley 428* afin d'être amplifié. Ce convertisseur possède une gamme de gain relativement importante de 10^3 à 10^{10} . Cependant, plus le gain utilisé est grand plus la bande passante de l'amplificateur opérationnel sera petite. En effet, un amplificateur opérationnel possède un produit gain-bande passante constant (figure 2.15). Il faut donc faire un compromis entre un gain élevé et une bande passante convenable car le convertisseur agit comme un filtre passe-bas.

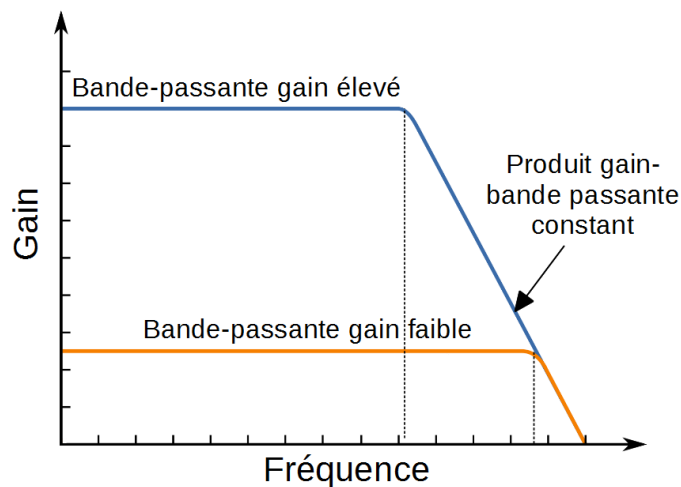


FIGURE 2.15 – Diagramme de Bode d'un filtre passe bas

Le train d'impulsion PUND et le courant en sortie de l'amplificateur sont ensuite enregistrés via un oscilloscope *Nicolet Integra 40*. Le traitement des données est réalisé, à posteriori, de façon numérique grâce à un programme *Labview* développé à l'INL, qui séquence la réponse en courant en quatre parties correspondant aux impulsions P,U,N et D afin d'effectuer la soustraction des parties « switching » et « non-switching ». Puis, le programme intègre les résultats de cette soustraction et détermine les constantes d'intégration pour former le cycle d'hystérésis P-V.

Ce montage nous permet un contrôle total de la mesure. En effet, les différents éléments produisant le train d'impulsions, l'amplification courant-tension, l'acquisition de la mesure et le traitement nous permettent une souplesse d'utilisation afin que tous les paramètres de la mesure P-V soient pleinement maîtrisés.

2.2 Caractérisations nanoscopiques

2.2.1 Microscopie à force atomique ou AFM

2.2.1.1 Principe de fonctionnement

L'AFM (Atomic Force Microscopy) a été inventée en 1986 [Binnig & Quate, 1986] peu après la découverte du microscope à effet tunnel (STM) en 1982 par Binnig et Rohrer [Binnig *et al.*, 1982]. Son principe de fonctionnement repose sur la détection des forces interatomiques (forces électrostatiques, de Van Der Waals, forces coulombiennes, etc). La détection de ces forces se fait via un système pointe-levier dont l'extrémité de la pointe n'est constitué idéalement que de quelques atomes. Ce système peut être grossièrement assimilé à un système masse-ressort de raideur k et caractérisé par sa déflexion Δz (figure 2.16). La force nécessaire pour engendrer cette déflexion est définie par la loi de Hooke :

$$F = k \times \Delta z \quad (2.14)$$

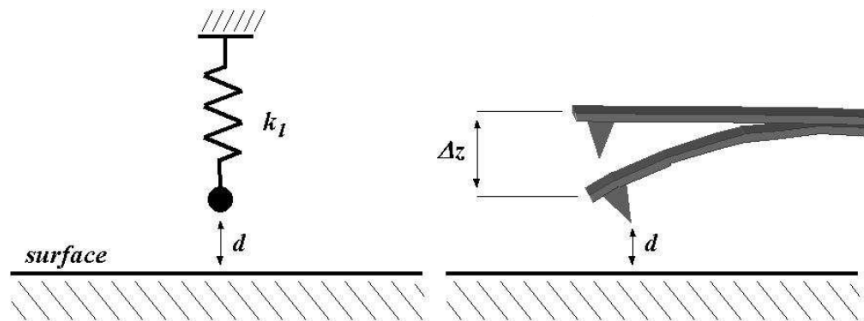


FIGURE 2.16 – Assimilation du système pointe-levier à un système masse-ressort [Arinero(a), 2005]

La mesure de la déflexion du système pointe-levier est assurée par un laser pointant à l'extrémité du levier et se reflétant vers une photodiode à quatre cadrans. Ceci permet de détecter la déflexion verticale mais aussi la torsion du levier (déflexion latérale) engendrée, par exemple, par la friction de la pointe sur la surface. Afin d'obtenir une image topographique de la surface de l'échantillon, une boucle d'asservissement maintient une force d'appui constante entre la pointe et l'échantillon. Le signal de topographie est alors récupéré sur la photodiode. La boucle d'asservissement contrôle une céramique piézoélectrique en hauteur selon l'axe z pour maintenir la force constante lors du balayage selon les axes x et y permettant ainsi de constituer une image topographique de la surface.

2.2.1.2 Les forces en microscopie à force atomique

L'interaction pointe-échantillon en AFM peut être décrite par le potentiel de Lennard-Jones traduisant l'interaction entre deux atomes uniques. Il exprime la force en fonction de la distance de séparation entre les deux atomes qui est une combinaison d'une force attractive (de Van Der

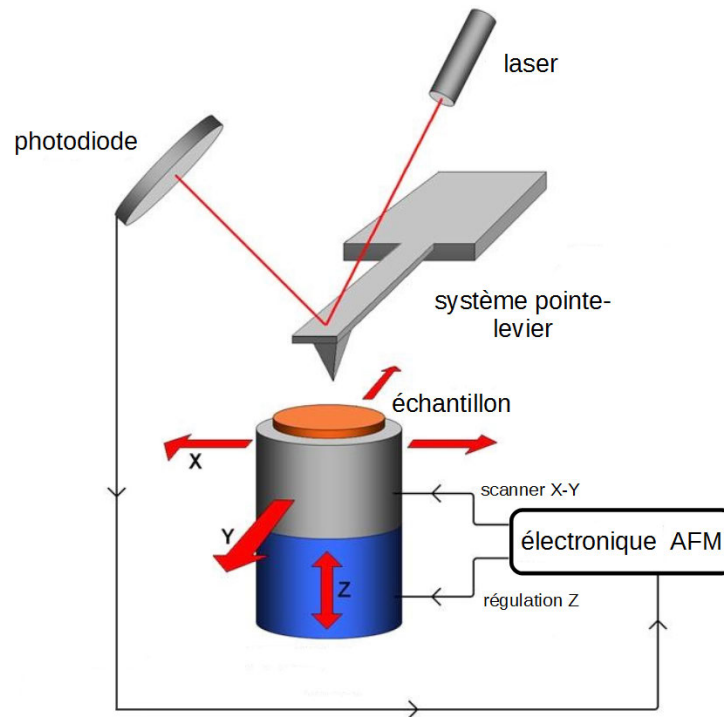


FIGURE 2.17 – Schéma de fonctionnement de l'AFM

Waals) qui prédomine à « longues distances » et une force répulsive (coulombienne) qui prédomine à « faibles distances » lorsque les orbitales électroniques tendent à s'interpénétrer (principe d'exclusion de Pauli).

L'expression de ce potentiel possède alors un terme attractif (en puissance -6) et un terme répulsif (en puissance -12) qui est défini comme suit :

$$V_{LJ} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (2.15)$$

La figure 2.18 représente la forme du potentiel de Lennard-Jones en fonction de la séparation entre la pointe et l'échantillon avec ses composantes attractive et répulsive. Les zones verte et rouge permettent de visualiser les zones d'utilisation des deux modes classiques que sont les modes contact et non-contact. Leurs principes de fonctionnement sont développés dans la section suivante.

2.2.1.3 Les modes classiques

Les deux modes d'utilisation les plus communs en AFM sont :

Le mode contact Le mode contact est le premier mode de fonctionnement inventé par Binig *et al.* [Binnig & Quate, 1986]. Son principe de fonctionnement est simple et a été expliqué dans la section précédente (section 2.2.1.1). La pointe est maintenue en contact avec une force constante sur la surface. Ce mode permet des vitesses de balayage relativement importantes car la pointe est toujours en contact avec la surface [Arinero(b), 2005]. Tous les modes électriques utilisés dans

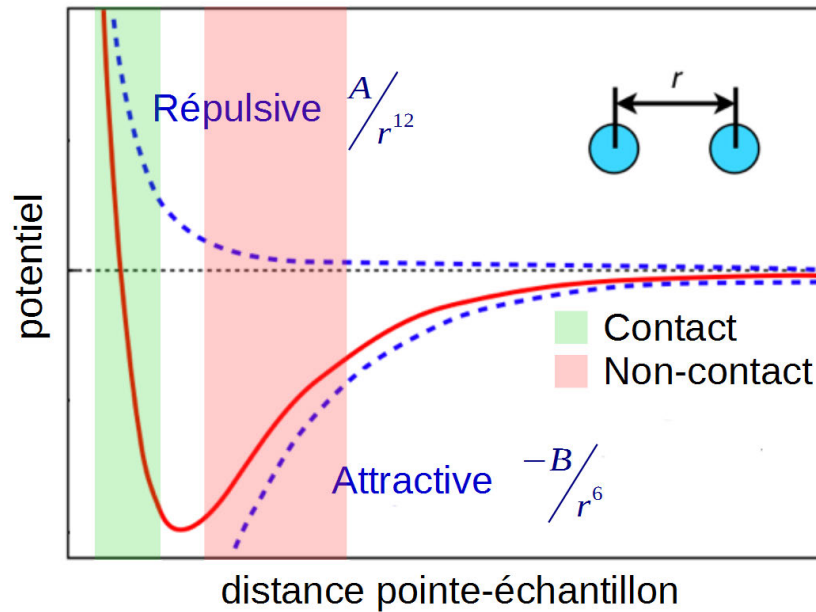


FIGURE 2.18 – Potentiel de Lennard-Jones

cette thèse, Conductive-AFM (C-AFM) et Piezoresponse Force Microscopy (PFM), sont réalisés en mode contact afin d'avoir un contact électrique permanent entre une pointe conductrice et l'échantillon.

Le mode non-contact Le mode non-contact consiste à faire vibrer le système pointe-levier à sa fréquence de résonance grâce à un bimorphe piézoélectrique. A la résonance libre la pointe possède une certaine amplitude de vibration (A_{libre}) caractérisée par une certaine fréquence ou pulsation (ω_0). Lorsque ce système oscillant est soumis à des forces ou interactions, la fréquence varie. Les forces détectées grâce à ce système dépendent de la distance de la pointe par rapport à l'échantillon.

Considérons ce système oscillant comme un système masse-ressort, nous pouvons écrire :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (2.16)$$

avec ω_0 la pulsation ($2\pi f_0$), k la constante de raideur du système pointe-levier et m^* la masse effective du système.

En s'approchant de la surface la pulsation de résonance change en ω'_0 qui est définie comme :

$$\omega'_0 = \omega_0 \sqrt{\frac{\partial F / \partial z}{k}} \quad (2.17)$$

La nouvelle pulsation augmente ou diminue sous l'effet d'un gradient de force attractif ou répulsif $\partial F / \partial z$. Autrement dit, c'est comme si la raideur k du système devenait $k_{eff} = k - \partial F / \partial z$.

A « grande » distance de l'échantillon on détecte les gradients de forces électrostatiques qui vont être à la base des techniques appelées Electrostatic Force Microscopy (EFM) et Kelvin Probe Force

Microscopy (KPFM). Tandis qu'à « faible » distance on détecte la force de Van Der Waals (attractive) induites par les atomes de la surface (figure 2.19). La technique provenant de la détection de ce gradient de force est appelé le contact intermittent. Elle permet de réaliser une topographie fine de la surface avec une meilleure résolution latérale que le mode contact, tout en limitant l'usure de la pointe [Arinero(c), 2005]. De plus, cette technique permet de cartographier et d'étudier les matériaux sensibles comme les matériaux biologiques, couches organiques ou polymères.

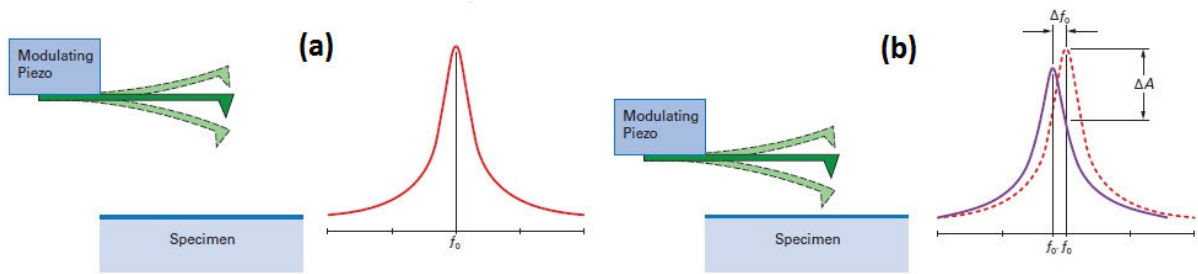


FIGURE 2.19 – Principe de fonctionnement du contact intermittent

L'AFM est devenu un outil scientifique aussi puissant que versatile et en constante évolution. Il permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique comme aucun autre appareil. Il est aujourd'hui utilisé dans de nombreux domaines physicochimiques aussi bien en mécanique qu'en microélectronique, en passant par le magnétisme et l'électrochimie.

2.2.2 Microscopie à force piézoélectrique ou PFM

La PFM (Piezoresponse Force Microscopy) a été inventée par Gruverman en 1996 [Gruverman & Auciello, 1996]. Son principe de fonctionnement repose sur la détection de la vibration électromécanique des matériaux ferroélectriques soumis à un champ électrique sinusoïdal entre la pointe et l'échantillon. Cette vibration mécanique est due à l'effet piézoélectrique inverse décrit par la formule suivante :

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k \quad (2.18)$$

avec S_{ij} le tenseur de déformations, d_{ijk} le tenseur piézoélectrique et E_k le champ électrique.

Le sens de la vibration mécanique par rapport à l'excitation alternative dépend de l'orientation du domaine sous la pointe et du sens d'application de la tension.

La PFM permet de détecter deux types de mouvements de surface différents : vertical (longitudinal) et latéral (cisaillement).

2.2.2.1 PFM verticale

La PFM verticale (ou VPFM) a pour but de détecter le mouvement vertical de la vibration mécanique engendré par l'excitation sinusoïdale. L'application d'un champ uniforme le long de

l'axe de polarisation résulte en une élongation du domaine ou en une contraction du domaine c de polarisation opposée (figure 2.20).

La déformation verticale s'écrit :

$$S = \frac{\Delta z}{z} = \pm d_{33}E \quad (2.19)$$

où Δz est la déformation de la surface de l'échantillon, z l'épaisseur de l'échantillon, d_{33} le coefficient piézoélectrique selon la direction z et E le champ électrique.

Et donc :

$$\Delta z = \pm d_{33}V = \pm d_{33}V_{ac}\sin\omega t \quad (2.20)$$

avec V la tension appliquée. Le signe \pm reflète le coefficient piézoélectrique pour les deux orientations de domaines possibles.

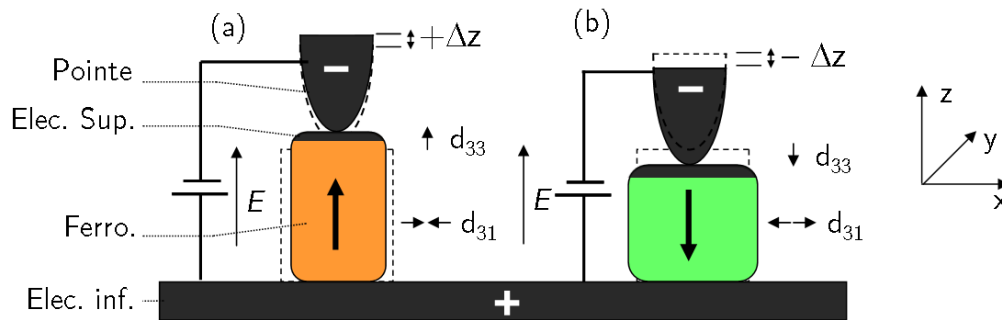


FIGURE 2.20 – Schéma représentant le principe de fonctionnement de la PFM verticale. L'élongation du domaine lorsque le champ électrique E appliqué est dans le même sens que la polarisation du domaine ferroélectrique (a). La contraction du domaine lorsque le champ et la polarisation du domaine sont opposés (b) [Kholkin *et al.*, 2007a]

La détection de la vibration électromécanique est forcément couplée à la détection en z de la topographie de l'échantillon.

En réalité le signal brut arrivant sur la photodiode est :

$$\Delta z = \Delta z_{topo} \pm d_{33}V_{ac}\sin\omega t \quad (2.21)$$

Une excitation dynamique (V_{ac}) et non-statique (V_{dc}) permet de décorrélérer la topographie de la vibration électromécanique grâce à une détection synchrone (cf. section 2.2.2.3)

2.2.2.2 PFM latérale

La PFM permet aussi détecter les mouvements des domaines ferroélectriques qui sont orientés parallèlement à la surface de l'échantillon (domaines a). Cette technique est appelée PFM latérale (ou LPFM). Elle est basée sur la détection du mouvement de torsion du levier. L'application d'une

tension alternative génère une vibration dans la direction parallèle à la surface de l'échantillon due à la déformation de cisaillement d'origine piézoélectrique (figure 2.21). Ce mouvement de cisaillement est transmis à la pointe en contact avec la surface et provoque la torsion du levier, qui peut être détectée sur une photodiode à quatre cadrans.

Le déplacement latéral du mouvement de cisaillement est défini par :

$$\Delta x = d_{15} V_{ac} \sin \omega t \quad (2.22)$$

avec Δx la déformation latérale du matériau, d_{15} le coefficient piézoélectrique dans le plan.

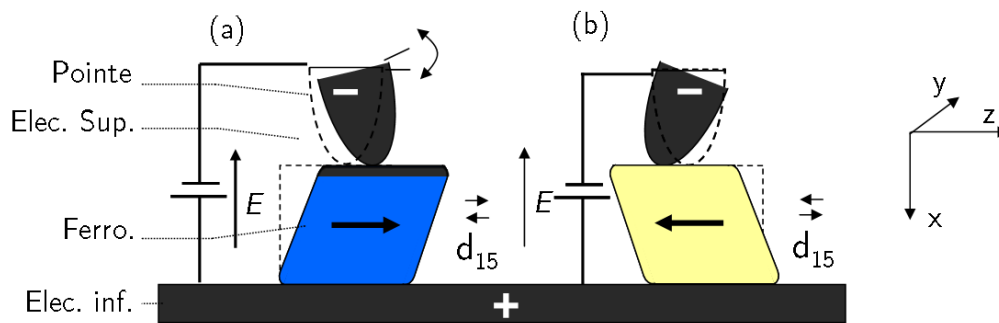


FIGURE 2.21 – Schéma représentant le principe de fonctionnement de la PFM latérale. Le mouvement de cisaillement du domaine lorsqu'il est soumis au champ électrique E dépend de l'orientation de la polarisation (a^+ ou a^-) [Kholkin *et al.*, 2007a]

Afin d'obtenir une cartographie complète de la polarisation, une reconstitution en 3D de la polarisation est possible en combinant PFM verticale et latérale [Rodriguez *et al.*, 2004]. Deux balayages successifs de la surface sont nécessaires en PFM latérale. Une première fois avec l'échantillon orienté dans une direction aléatoire puis une seconde fois où l'échantillon est orienté à 90° par rapport au premier balayage afin de connaître exactement l'orientation de la polarisation dans le plan.

2.2.2.3 Le rôle important de la détection synchrone

La détection synchrone permet de décorréler la topographie de l'échantillon de la vibration électromécanique. En effet, la vibration piézoélectrique se produit à la même fréquence que la fréquence d'excitation sinusoïdale. En prenant comme référence la fréquence d'excitation par rapport au signal mesuré sur la photodiode, on peut s'affranchir de la composante topographique du signal. La détection synchrone amplifie le signal et le filtre afin d'isoler la composante à la fréquence d'excitation (signal de référence de la détection synchrone).

Pour une tension appliquée $V = V_{ac} \sin \omega t$, la réponse piézoélectrique de la surface est :

$$A = A_{piézo} \times \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.23)$$

Avec $A_{piézo}$ l'amplitude de vibration piézoélectrique et φ le déphasage entre la tension appliquée et la réponse piézoélectrique.

Comme le montre la figure 2.22, deux cas de figure sont idéalement possibles :

- Soit le déphasage entre la vibration mécanique et le signal d'excitation est nul ($\varphi = 0^\circ$). La polarisation du domaine ferroélectrique sous la pointe est orientée dans le même sens que le champ électrique appliqué (ici domaine c^-).
- Soit le déphasage entre ces deux signaux est de 180° ($\varphi = 180^\circ$). La polarisation du domaine ferroélectrique sous la pointe est orientée de façon opposée au champ électrique (domaine c^+).

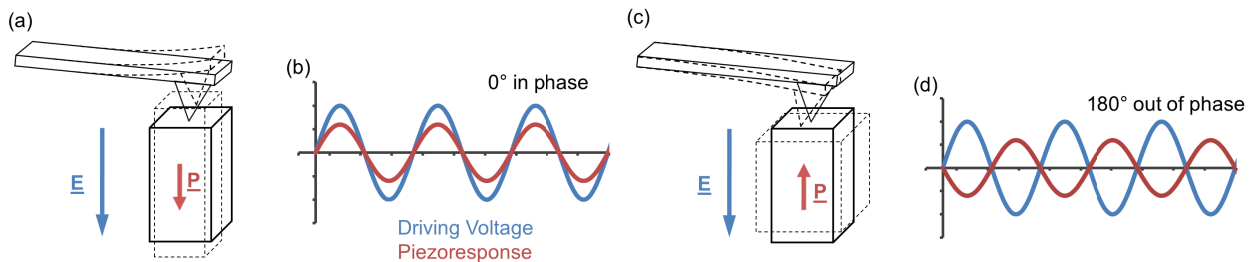


FIGURE 2.22 – Schéma montrant la différence de phase entre le signal d'excitation et la réponse piézoélectrique de la surface en fonction de l'orientation du domaine

La détection synchrone fournit deux repères possibles pour l'exploitation des signaux :

- En coordonnées cartésiennes : $X = A_{piézo}\cos\varphi$ et $Y = A_{piézo}\sin\varphi$
- En coordonnées polaires : $R = \sqrt{X^2 + Y^2} = A_{piézo}$ et $\varphi = \arg(X, Y)$. C'est évidemment ce repère qui est utilisé afin de déterminer le déphasage et l'amplitude proportionnelle au d_{eff} (coefficient piézoélectrique effectif).

La figure 2.23 montre le signal idéal d'un matériau ferroélectrique avec $A_{piézo}(c^+) = A_{piézo}(c^-)$, $\varphi(c^+) = 0$ et $\varphi(c^-) = 180^\circ$ dans le repère (X,Y) de la détection synchrone.

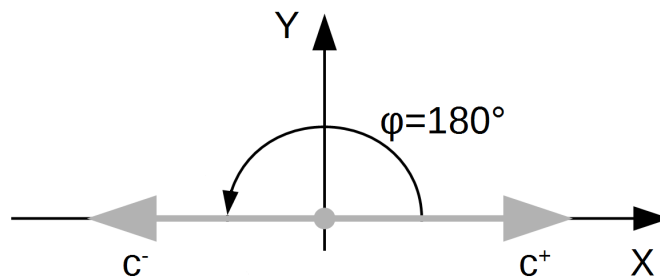


FIGURE 2.23 – Diagramme vectoriel montrant les signaux de sortie théoriques pour un matériau ferroélectrique

Jungk *et al.* ont montré qu'un bruit de fond inhérent au système peut affecter le travail de la détection synchrone. Ce bruit de fond dépend de la fréquence et par conséquent n'est pas d'origine piézoélectrique. Ce bruit peut engendrer une valeur de déphasage inférieure à 180° pour

les domaines en opposition de phase et des amplitudes de vibrations différentes entre les domaines opposés [Jungk *et al.*, 2007a]. Dans un article de la même année, Jungk *et al.* attribuent ce bruit à la probable vibration mécanique de la tête AFM. Son amplitude à fréquence fixe augmente linéairement avec la tension appliquée sur la pointe c'est pourquoi ce bruit ne peut pas être séparé de la réponse linéaire piézoélectrique de l'échantillon [Jungk *et al.*, 2007b].

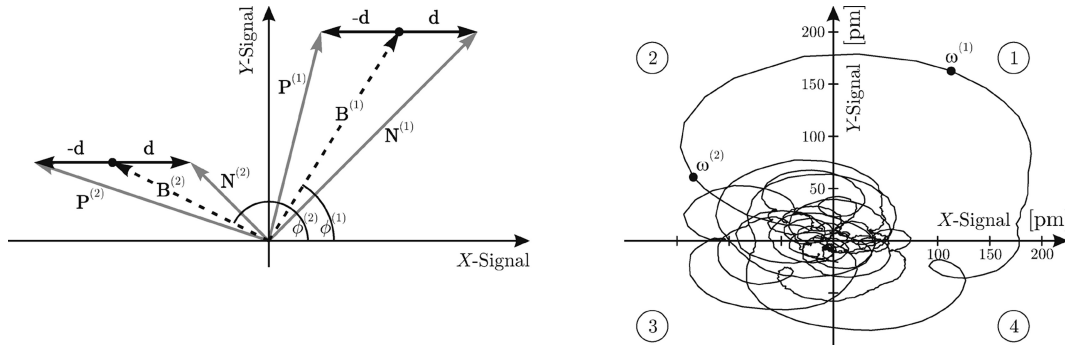


FIGURE 2.24 – (a) Diagramme de vecteurs montrant les différents signaux PFM pour deux différentes fréquences $\omega^{(1)}$ et $\omega^{(2)}$ associé à un bruit de fond B. (b) Schéma de la dépendance en fréquence du bruit de fond B, déterminé sur du PPLN [Jungk *et al.*, 2007a].

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, nous utilisons la Dual Frequency Resonance Tracking - PFM qui permet de travailler près de la fréquence de résonance pour maximiser la contribution piézoélectrique par rapport au bruit de fond. Son principe de fonctionnement est expliqué en section 2.2.2.7.

2.2.2.4 Les artéfacts

Plusieurs forces ou interactions agissent sur le signal PFM en plus de la contribution électromécanique fournie par la piézoélectricité de l'échantillon. Ces contributions artéfactuelles peuvent mener à une mauvaise interprétation des données issues des mesures PFM. Des contributions d'origine électrostatique ainsi qu'une contribution d'origine électrochimique influencent le signal PFM.

La force électrostatique Dès que le système pointe-levier est polarisé, une contribution électrostatique vient s'ajouter à la contribution piézoélectrique. Celle-ci se compose de deux termes : le premier appelé force électrostatique locale concerne l'interaction électrostatique entre la pointe et l'échantillon, le second appelé force électrostatique non-locale (forces capacitives) due à l'interaction entre le levier et la surface.

Ainsi l'amplitude totale de vibration de la pointe peut s'écrire :

$$A = A_{piézo} + A_{el} + A_{enl} \quad (2.24)$$

avec $A_{piézo}$ l'amplitude de vibration piézoélectrique, A_{el} l'amplitude de vibration due à la force électrostatique locale et A_{enl} l'amplitude de vibration due à la force électrostatique non-locale [Kalinin & Bonnell, 2003].

La force électrostatique entre la pointe et l'échantillon, dans sa forme générale, vaut :

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (2.25)$$

avec C la capacité du système pointe-échantillon, z la distance et V la tension appliquée.

La force électrostatique locale à la fréquence de travail ω est définie par :

$$F_{el} = \frac{dC_{el}}{dz} (V_{dc} - V_{loc}) V_{ac} \sin \omega t \quad (2.26)$$

et la force électrostatique non-locale à la fréquence de travail ω par :

$$F_{enl} = \frac{dC_{enl}}{dz} (V_{dc} - V_{moy}) V_{ac} \sin \omega t \quad (2.27)$$

avec V_{dc} la composante de la tension continue appliquée sur la pointe, V_{loc} le potentiel de surface sous la pointe, d_{eff} la réponse électromécanique effective de la surface, V_{moy} le potentiel moyen de la surface sous le levier.

Les interactions électrostatiques peuvent venir perturber la détection du signal de piezoresponse à la fréquence de travail ω . Elles sont d'autant plus importantes que les tensions utilisées sont élevées. Le signal PFM est une combinaison des contributions électromécanique et électrostatiques. Dans certains cas les contributions électrostatiques deviennent importantes voire prédominantes dans le signal PFM.

L'interaction électrochimique La présence d'un ménisque d'eau entre la surface de l'échantillon et la pointe peut produire des réactions électrochimiques à cause de la polarisation de la pointe lors de la mesure PFM.

L'activation des réactions électrochimiques de surface peut mener à l'injection de lacunes d'oxygène, de protons ou encore de groupes hydroxyles. Cette injection de lacunes est associée à une variation du volume molaire sous la pointe et donc à un changement des propriétés mécaniques [Kalinin *et al.*, 2011]. Ces processus d'injection n'affectent pas la structure de la maille et donc peuvent être réversibles. De plus, les effets concernant l'alignement des lacunes d'oxygène sous champ (réversible ou irréversible) peuvent entraîner la destruction de la maille cristalline et donc la surface de l'échantillon. Il peut aussi se produire une dégradation de l'électrode inférieure ou des claquages diélectriques. Tous ces phénomènes sont, aujourd'hui, peu explorés sur les ferroélectriques. Ils sont résumés en figure 2.25.

On peut donc considérer que l'amplitude de vibration totale du signal PFM est :

$$A = A_{piézo} + A_{el} + A_{enl} + A_{ec} \quad (2.28)$$

avec $A_{piézo}$ l'amplitude de vibration piézoélectrique, A_{el} l'amplitude de vibration due à la force électrostatique locale, A_{enl} l'amplitude de vibration due à la force électrostatique non-locale et A_{ec} l'amplitude de vibration due aux phénomènes électrochimiques.

Pour les matériaux non-stœchiométriques en oxygène, les lacunes d'oxygène intrinsèques du matériau peuvent donc bouger sous la pointe à cause du champ électrique appliqué (alignement des lacunes). Des phénomènes de mouvements ioniques/lacunaires sont aussi possibles sans réactions électrochimiques de surface comme nous le montrons dans le chapitre 6.

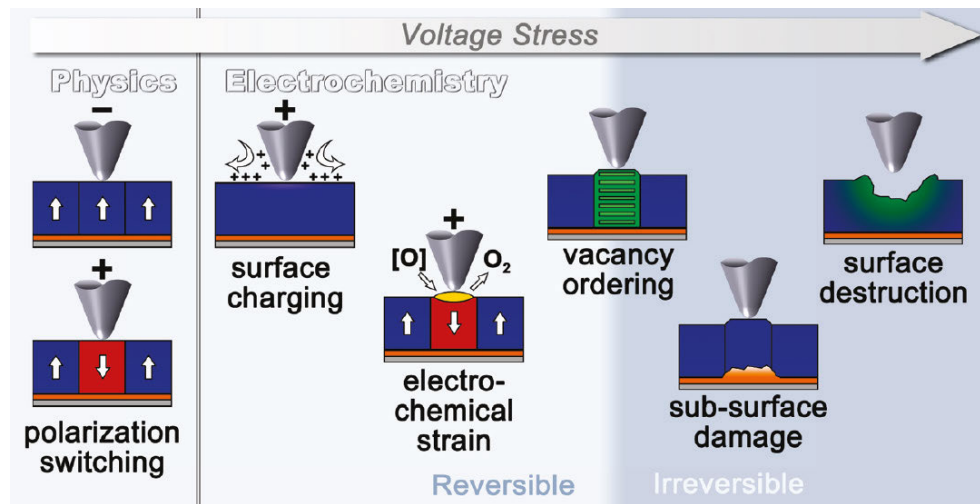


FIGURE 2.25 – Phénomènes réversibles et irréversibles induits par la polarisation de la pointe. Dans ce schéma les phénomènes sont divisés en deux : les phénomènes physiques (sans mouvement ionique) et électrochimiques (avec mouvement ioniques) [Kalinin *et al.*, 2011]

Une technique AFM relativement récente exploite ces phénomènes électrochimiques afin de les cartographier. Appelée Electrochemical Strain Microscopy (ou ESM) elle est détaillée en section 2.2.3.

2.2.2.5 Mode imagerie

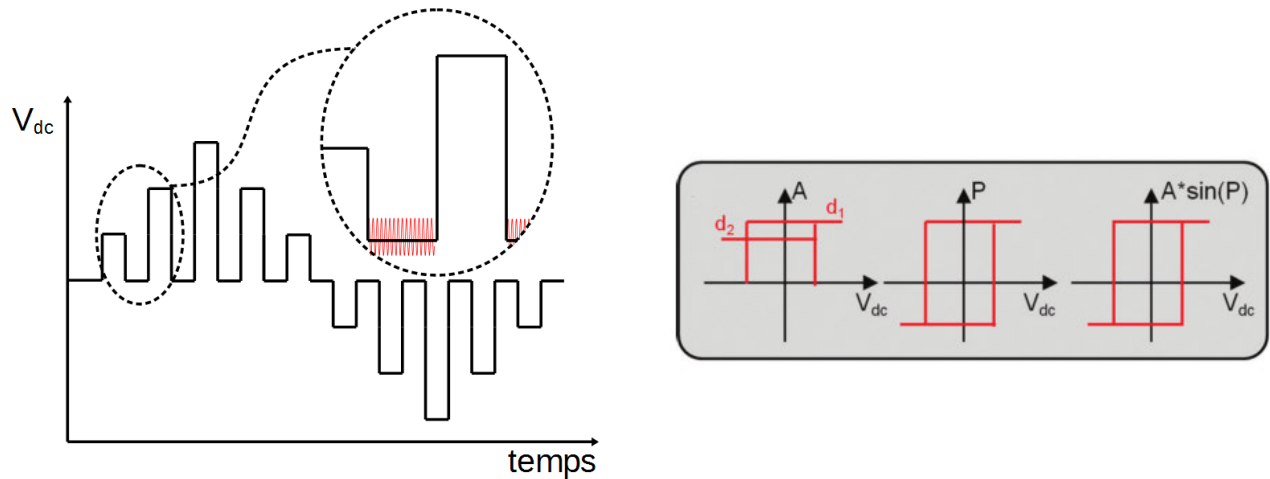
Ce mode permet, lors d'un balayage de la surface, de reconstituer l'amplitude et la phase pour chaque pixel de l'image afin de visualiser les domaines ferroélectriques. On trouve parfois l'information combinée de l'amplitude et de la phase sous le facteur $A \cos \varphi$ (X de la détection synchrone, cf. section 2.2.2.3). Il est aussi possible de créer des domaines ferroélectriques en appliquant une tension continue ($\pm V_{dc}$) supérieure aux tensions coercitives du matériau (V_c^+ ou V_c^-). Ainsi, on force le domaine ferroélectrique sous la pointe à s'orienter dans le même sens que le champ électrique appliqué. Ce domaine peut être simplement renversé par l'application d'une tension opposée.

2.2.2.6 Mode spectroscopique

La PFM peut aussi être réalisée en mode spectroscopique appelé SS-PFM (Switching Spectroscopy - PFM). Cette mesure donne des informations sur la cinétique du retournement des domaines [Jesse *et al.*, 2006c] et la rétention des états de polarisation. Cette mesure spectroscopique est donc réalisée avec la pointe fixe sur la surface. Une rampe de tension continue (V_{dc}) triangulaire positive puis négative est appliquée sur le matériau afin de provoquer le basculement du domaine sous la pointe. Cette rampe est couplée à une tension d'excitation sinusoïdale (V_{ac}) provoquant la vibration piézoélectrique afin de déterminer l'orientation du domaine sous la pointe. La surface de contact lors de cette mesure est faible, permettant la caractérisation des matériaux à des échelles très réduites (quelques dizaines à quelques centaines nm^2). Deux modes spectroscopiques sont distingués : les cycles d'hystérésis locaux rémanents (SS-PFM off-field) ou en champ (SS-PFM on-field). Grâce à ces mesures, nous pouvons déterminer les tensions coercitives du matériau à l'échelle nanoscopique. De même que pour le mode imagerie, les données du mode spectroscopique peuvent être présentées en amplitude et phase séparés ou en facteur mixte $A\cos\varphi$.

Cycle rémanent Les rampes de tension des cycles off-field sont réalisés avec des impulsions de tension successives dont la hauteur s'incrémente jusqu'à la valeur maximale choisie (V_{max}). Puis, les impulsions diminuent jusqu'à $-V_{max}$ pour ensuite revenir à zéro. Entre chaque impulsion, la tension V_{dc} est relâchée. La mesure de piézoréponse est réalisée à la fin de ce temps de relaxation. La figure 2.26a montre le signal d'excitation appliqué pour réaliser un cycle rémanent. La suppression de la tension continue pendant la mesure PFM permet d'étudier la rémanence de l'état de polarisation. De plus, sans la tension V_{dc} , les forces électrostatiques en œuvre sont plus faibles. Les cycles théoriques attendus sont montrés en figure 2.26b. Les amplitudes d_1 et d_2 , représentant les amplitudes de vibration des domaines c^+ et c^- , sont souvent égaux. Elles sont séparées par des tensions où l'amplitude est nulle car le domaine est en train de basculer dans son état opposé (V_c^+ et V_c^-). En phase, les deux niveaux de polarisation du cycle (segments parallèles à l'axe x) doivent être séparés de 180° et le passage d'un état de polarisation à l'autre (segments parallèles à l'axe y) se fait au niveau des tensions coercitives. Le cycle de phase doit tourner dans le sens antihoraire pour être une signature de la ferroélectricité [Balke *et al.*, 2015a].

Cycle en champ Pour les cycles on-field, les rampes de tensions utilisées sont continues. Les paliers de tensions continues s'enchaînent sans temps de relaxation (figure 2.27a). Pour chacun de ces paliers la mesure PFM est effectuée juste avant le passage au palier suivant. La tension V_{dc} reste donc appliquée lors de la mesure d'où le nom de cycle « en champ ». Ce cycle est plus sensible aux forces électrostatiques à cause du non-relâchement de la tension continue. La figure 2.27b représente les cycles pour un signal purement électrostatique en (1). On voit que l'amplitude varie linéairement avec la tension V_{dc} appliquée (cf. équation (2.26) et équation (2.27)). En (2), on observe les cycles on-field attendus sur un ferroélectrique. Ils sont une conjugaison des cycles purement



(a) Rampe de tension appliquée pour les cycles off-field avec en noir la tension continue (V_{dc}) et en rouge la tension d'excitation (V_{ac})

(b) Courbes théoriques attendues en amplitude, phase et $A \sin \varphi$ pour un signal d'origine purement piézoélectrique. d_1 et d_2 indique la possibilité d'un coefficient piézoélectrique effectif différent entre les deux orientations de domaines possibles (c^+ et c^-) [Balke *et al.*, 2015a]

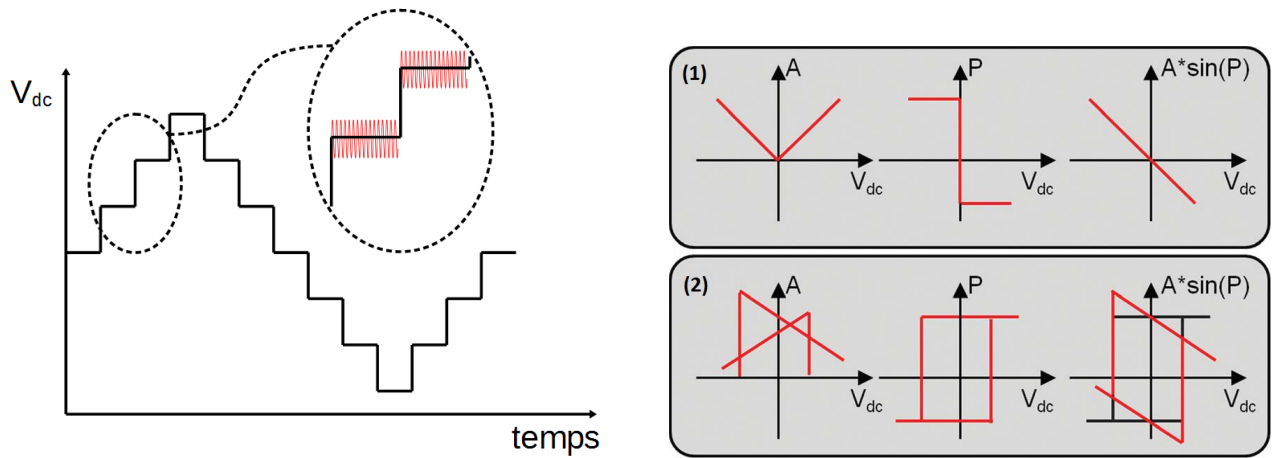
FIGURE 2.26

piézoélectrique (figure 2.26b) et des cycles purement électrostatique à cause de la tension V_{dc} qui reste appliquée lors de la mesure.

2.2.2.7 La Dual Frequency Resonance Tracking - PFM

Depuis plusieurs années, la communauté PFM s'est rendue compte de l'avantage de réaliser la PFM en utilisant une excitation sinusoïdale à une fréquence proche de la fréquence de résonance de contact. En effet, travailler à cette fréquence permet de maximiser la réponse électromécanique du matériau. La fréquence de résonance au contact ($f_{contact}$) est fortement dépendante de la fréquence libre du levier (f_{libre}). Rabe *et al.* ont calculé que $f_{contact} = 4,4 \times f_{libre}$ [Rabe, 2006]. Cependant, la topographie lors du balayage de la surface fait varier les conditions d'appui de la pointe sur la surface, faisant varier la raideur de contact effective entre la pointe et l'échantillon et donc la fréquence de résonance de contact [Jesse *et al.*, 2006b] (figure 2.28). Un décalage soudain de la fréquence de résonance peut donc faire varier la réponse électromécanique mais aussi engendrer une instabilité de la phase. Ainsi, des variations abruptes de phase ($\Delta\varphi = 180^\circ$) dues au décalage de la fréquence de résonance de contact peuvent être observées et entraîner une mauvaise interprétation des données PFM. Un crosstalk entre le signal PFM et la topographie de l'échantillon peut avoir lieu [Harnagea *et al.*, 2003, Jesse *et al.*, 2006a].

Rodriguez *et al.* proposent une solution afin de travailler près de la résonance en évitant les artefacts topographiques [Rodriguez *et al.*, 2007]. Cette technique s'appelle la Dual Frequency Resonance Tracking - PFM (ou DFRT-PFM). Elle permet de suivre la résonance afin que l'écart



(a) Rampe de tension appliquée pour les cycles on-field avec en noir la tension continue (V_{dc}) et en rouge la tension d'excitation (V_{ac})

(b) Courbes théoriques attendues en amplitude PFM, phase PFM et $A\sin\varphi$ pour un signal d'origine purement électrostatique (1) et pour un signal combinant piézo-électricité et interaction électrostatique en (2) (cycles on-field) [Balke *et al.*, 2015a]

FIGURE 2.27

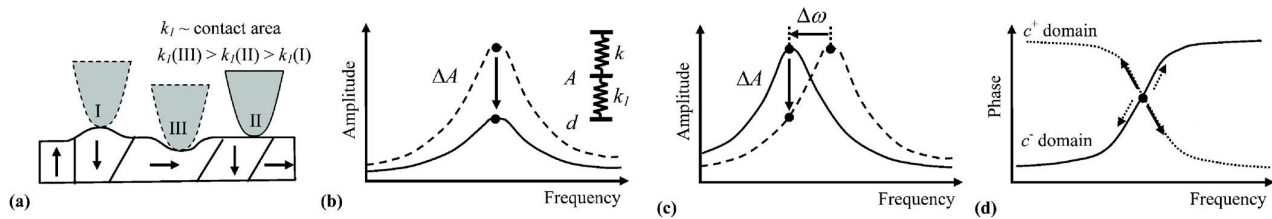
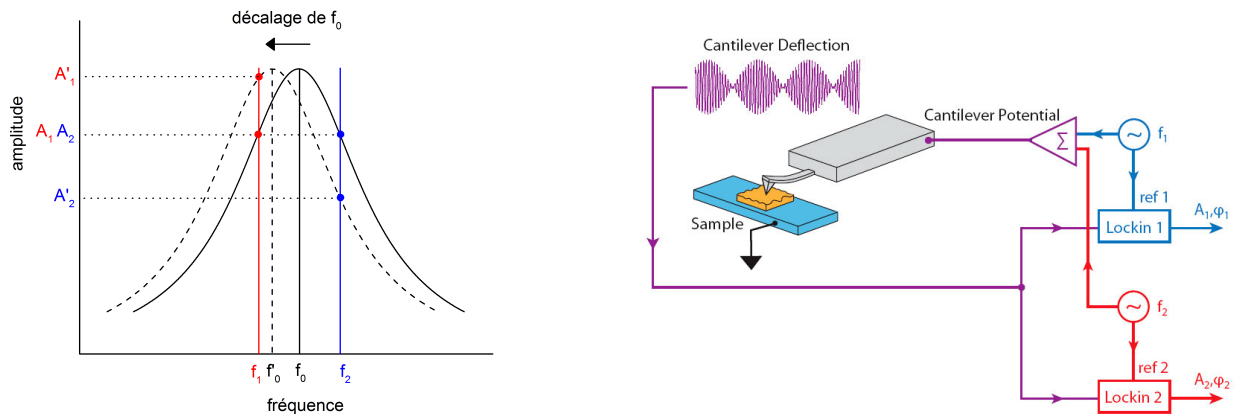


FIGURE 2.28 – (a) Différentes raideurs de contact entre la pointe et l'échantillon sont fortement dépendantes de la topographie de surface via les variations de surface de contact et les propriétés mécaniques locales. (b) Les spectres d'amplitude de résonance fournissent une information sur l'activité électromécanique d'une surface inhomogène (amplitudes maximales différentes). (c) Le changement de la fréquence de résonance de contact peut provoquer une grande variation du signal PFM. (d) La phase est opposée pour les domaines antiparallèles et change de 180° à la résonance [Jesse *et al.*, 2006b].

en fréquence Δf entre la fréquence d'excitation et la fréquence de résonance de contact f_0 soit toujours la même. Cette méthode permet donc de travailler proche de la fréquence de résonance en suivant le pic d'amplitude de vibration à la résonance.

Pour effectuer le suivi de la fréquence de résonance, il faut réaliser une modulation d'amplitude du signal d'excitation qui consiste à faire varier l'amplitude d'un signal porteur à f_0 en fonction d'un signal de plus basse fréquence : le signal modulant (f_m). Dans le domaine de Fourier, trois pics fréquentiels apparaissent représentant les différentes fréquences f_0 , $f_0 + f_m$ et $f_0 - f_m$. Afin de limiter la force électrostatique (cf. section 2.2.2.4), on peut supprimer l'amplitude de la porteuse à f_0 de l'excitation modulée, il ne reste donc que les deux fréquences des satellites qui font vibrer mécaniquement le matériau ferroélectrique. Si f_0 est la fréquence de résonance de contact, les amplitudes de vibration des satellites f_1 ($f_0 - f_m$) et f_2 ($f_0 + f_m$) doivent être égales car le pic

de résonance en amplitude est symétrique. Si les amplitudes des satellites deviennent différentes c'est que la fréquence de résonance s'est décalée. Comme le montre la figure 2.29a si $A_1 > A_2$, la fréquence de résonance se décale vers les basses fréquences et inversement si $A_1 < A_2$. Lorsque les amplitudes de vibration A_1 et A_2 ne sont plus égales, un régulateur PID a pour consigne de maintenir $A_1 - A_2 = 0$ en décalant la fréquence de la porteuse afin que les satellites encadrent toujours de la même façon le pic de résonance en amplitude. Il faut donc, pour réaliser la DFRT-PFM, deux détections synchrones distinctes pour pouvoir obtenir les couples (A_1, φ_1) et (A_2, φ_2) des deux satellites couplées à un régulateur PID (figure 2.29b).



(a) Principe de la DFRT-PFM basée sur le suivi de l'amplitude de résonance

(b) Schéma du montage expérimental de la DFRT-PFM [Rodriguez *et al.*, 2007]

FIGURE 2.29

Cette technique permet donc de maximiser le rapport signal sur bruit pour, entre autres, pouvoir étudier des matériaux dont les coefficients piézoélectriques sont faibles. De plus, à excitation constante, on a beaucoup plus de signal en DFRT-PFM qu'en PFM classique. Ainsi, il est possible de sensiblement réduire l'amplitude d'excitation et donc d'abaisser les forces électrostatiques. Grâce au suivi de fréquence, on est à l'abri des décalages de fréquence dus aux incidents topographiques mais aussi aux forces électrostatiques qui peuvent faire varier la fréquence de résonance.

2.2.2.8 La Band-Excitation PFM

La Band Excitation est une technique puissante pour la PFM. En effet, elle est similaire à la DFRT mais au lieu de suivre la résonance, on enregistre le spectre en fréquence centré sur la fréquence de résonance de contact (figure 2.30). Pour cela, il est nécessaire de réaliser une modulation en fréquence du signal d'excitation.

En PFM classique, on excite le matériau à une fréquence donnée. En DFRT-PFM, nous excitions l'échantillon avec deux fréquences différentes. En BE-PFM, l'excitation se fait sur une gamme de fréquences choisie autour de la résonance de contact générée par un signal de forme sinus cardinal. L'acquisition des couples (A, φ) est réalisée pour chaque fréquence de la gamme choisie et en tout

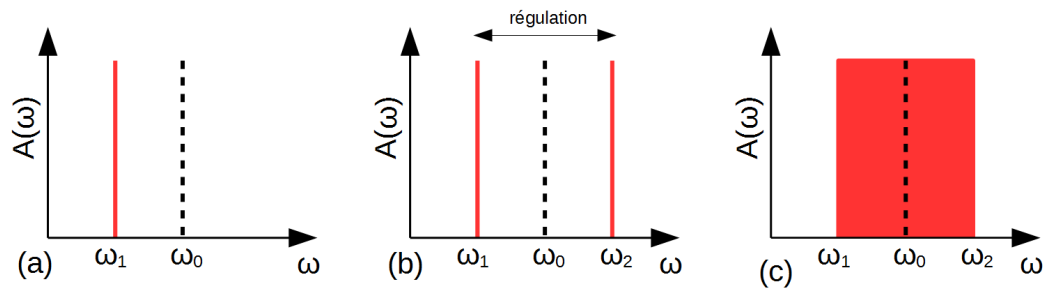


FIGURE 2.30 – Spectre en fréquence du signal d'excitation en simple fréquence (PFM classique) (a), en DFRT-PFM (b), et en BE-PFM (c). ω_0 représentation la fréquence de résonance au contact [Jesse *et al.*, 2007].

point de l'image. Le traitement de données de la BE-PFM est relativement lourd car en chaque pixel une transformée de Fourier est effectuée afin de reconstituer le spectre de résonance en amplitude et en phase (figure 2.30).

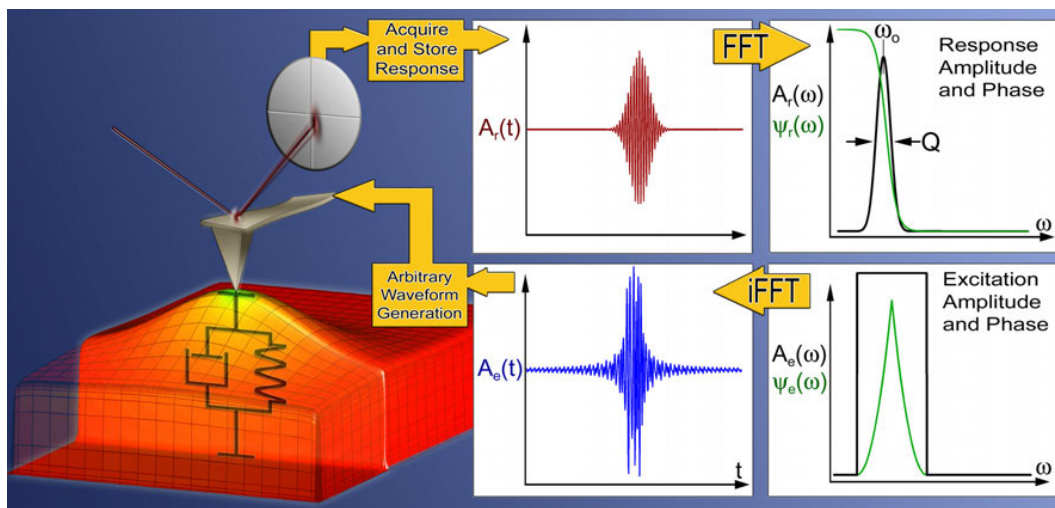


FIGURE 2.31 – Principe de fonctionnement de la BE-PFM [Jesse *et al.*, 2007].

Cette technique permet donc de reconstruire l'image, après balayage, à n'importe quelle fréquence d'excitation sans système de régulation dynamique pouvant engendrer du bruit sur la mesure. Elle permet aussi de réaliser des cycles d'hystérésis locaux en BE.

Une étude de la dissipation énergétique dans les structures est aussi possible grâce à la BE-PFM. La mesure en chaque point du spectre de résonance en amplitude donne des informations sur la dissipation électromécanique de la surface. En effet, la mesure de dissipation est liée au facteur de qualité Q du pic de résonance [Jesse *et al.*, 2007].

2.2.2.9 Mise en place de la PFM à l'INL

A l'INL, nous réalisons la PFM en mode suivi de fréquence (DFRT) en raison des nombreux avantages que celle-ci procure. Elle est effectuée sur un microscope à force atomique $NT - MDT$

Ntegra servant uniquement au mode contact et au balayage la surface. Le système qui réalise la PFM est externe à l'AFM. Grâce au module d'accès aux signaux du microscope (SAM), les déflexions verticale ou latérale sont accessibles ainsi que la polarisation de la pointe ou de l'échantillon permettant l'excitation électrique du matériau. Le générateur produisant le signal d'excitation modulé, les deux détecteurs synchrones nécessaires à la DFRT et le régulateur PID sont intégrés sur le modèle *HF2LI* de chez *Zurich Instruments*.

Les cycles de SS-PFM sont aussi réalisés en mode suivi de fréquence. La génération des rampes de tension continue nécessaires pour les cycles locaux et l'acquisition des données sont réalisées via un terminal d'acquisition *NI – DAQ 5261* piloté par un programme *Labview* développé au sein de l'INL. Un additionneur analogique permet d'ajouter l'excitation sinusoïdale de la détection synchrone à la rampe continue. L'amplitude et la phase déterminées par la détection synchrone sont réinjectées dans le programme *Labview* afin de visualiser et d'enregistrer les cycles.

2.2.3 Electrochemical Strain Microscopy

Nous avons vu en section 2.2.2.4 que la PFM pouvait être sensible aux interactions électrochimiques. Les mouvements ionique/lacunaire dans la couche peuvent littéralement faire « gonfler » la surface sous la pointe.

Une technique AFM récente appelée Electrochemical Strain Microscopy (ou ESM) permet de détecter les déformations dans le matériau liées aux phénomènes électrochimiques. Elle est capable de détecter les réactions électrochimiques et les densités de courants ioniques dans les solides à des échelles inférieures à la dizaine de nanomètres [Balke *et al.*, 2010b]. L'ESM mesure directement le couplage entre les courants ioniques et la déformation qu'ils engendrent en surface. Elle fournit donc un nouvel outil pour cartographier les phénomènes électrochimiques à l'échelle nanoscopique.

Cette technique est donc basée sur la détection de la réponse en déformation du matériau au champ électrique appliqué à travers la pointe (figure 2.32). La pointe AFM polarisée concentre le champ électrique dans un volume nanométrique dans le matériau et induit des processus électrochimiques à l'interface entre la pointe et l'échantillon et des courants ioniques [Balke *et al.*, 2010a]. La relation entre concentration ionique d'espèces et le volume molaire du matériau résulte en une déformation électrochimique et un déplacement de surface.

L'ESM permet, par exemple, d'étudier les mouvements ioniques du lithium, à l'échelle nanoscopique, dans les électrodes des batteries à base de Li-ions souvent composées de LiCoO_2 [Balke *et al.*, 2010a]. La figure 2.33 montre les différents régimes de l'ESM. En (a) pour une pointe bloquée où les ions sont bloqués en surface, il y a uniquement transfert d'électrons entre la pointe et le matériau provoquant la redistribution ionique du matériau. Cependant, il ne se produit pas de réactions électrochimiques de surface. En (b), l'ESM avec un électrolyte contenant du lithium en surface, où le mouvement ionique du lithium est permis entre le matériau et l'électrolyte. En (c), la technique est réalisée en atmosphère ambiante où la présence du ménisque d'eau entre la

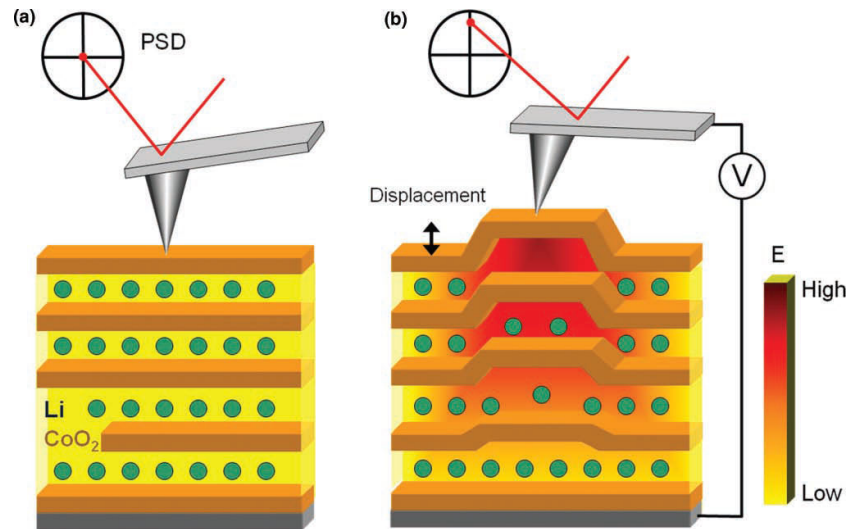


FIGURE 2.32 – Principe de l'Electrochemical Strain Microscopy (ESM) illustrant une migration d'espèces ioniques sous la pointe lorsque celle-ci est polarisée provoquant une redistribution de la densité ionique dans le volume sondé [Kalinin & Balke, 2010].

pointe et l'échantillon autorise les mouvements ioniques. Enfin (d), où la présence d'une électrode supérieure limite le courant ionique. De plus, dans ce cas le champ électrique appliqué est uniforme grâce à l'électrode métallique [Morozovska *et al.*, 2010].

Cette technique permet aussi de réaliser des cycles d'hystérésis du déplacement de la surface en fonction de la tension continue appliquée (cf. chapitre 4 et 6).

2.2.4 Conductive-AFM et Tunneling-AFM

Le Conductive-AFM (ou C-AFM) et sa technique dérivée le Tunneling-AFM (ou TUNA) sont des techniques de mesure de courant à l'échelle nanoscopique. A l'aide d'une pointe conductrice placée en contact avec la surface de l'échantillon, il est possible d'étudier les propriétés électriques d'un matériau.

Deux modes de fonctionnement sont possibles :

- La cartographie permet de réaliser une image en courant de la zone désirée à tension fixe. Il faut pour cela appliquer une tension continue durant le balayage de la surface et récupérer l'information du courant pour chaque pixel afin de reconstituer l'image. Elle permet, par exemple, dans un matériau hétérogène, d'observer les variations des courants de fuite entre les différentes zones du matériau.
- La spectroscopie permet de réaliser des caractéristiques courant-tension à l'échelle nanoscopique. Une rampe de tension (montante puis descendante) est envoyée sur la pointe conductrice fixe sur la surface, et le courant mesuré est ensuite affiché sur une courbe I-V.

La seule différence entre C-AFM et TUNA sont les ordres de grandeur que les modules peuvent mesurer. Le C-AFM réalise des mesures moins sensibles et moins précises mais peut mesurer des

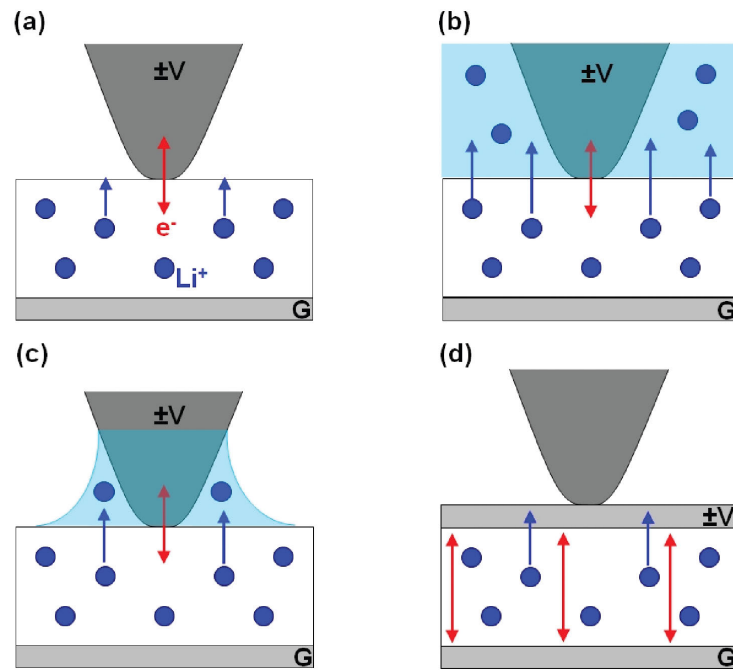


FIGURE 2.33 – Régimes opérationnels de l'ESM. (a) Pour une pointe bloquante (faible hygrométrie ou vide) (b) avec un électrolyte contenant du lithium (c) conditions ambiantes avec ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon, et en (d) avec une électrode supérieure métallique [Morozovska *et al.*, 2010]

courants jusqu'au μA . Tandis que le module TUNA permet une mesure fine pouvant descendre en dessous du pA .

Ces deux types de mesures sont réalisés sur un microscope *Dimension 3100* de *Bruker* grâce au module *TUNA II* possédant les deux calibres de mesure.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes techniques de caractérisation électrique existantes pour les matériaux ferroélectriques, de l'échelle macroscopique à nanoscopique. Nous avons détaillé les différentes techniques que nous utiliserons au cours de cette thèse.

Concernant les mesures macroscopiques, les caractéristiques C-V seront réalisées en modèle Cp-G afin de modéliser au mieux le comportement réel d'une couche mince ferroélectrique. La technique PUND est couplée à une méthode de mesure Virtual Ground pour réaliser les caractéristiques P-V. Cette combinaison constitue la façon la plus fiable de réaliser un cycle d'hystérésis P-V. En effet, la technique PUND permet de s'affranchir de contributions parasites dont pourraient souffrir les cycles d'hystérésis P-V comme le courant de fuite, le courant diélectrique. Ces artefacts peuvent déformer la caractéristique P-V en modifiant la valeur des tensions coercitives et/ou la valeur de la polarisation rémanente.

Pour les caractérisations à l'échelle nanoscopique l'utilisation de la PFM, qui est le mode le plus utilisé de l'AFM pour la caractérisation des matériaux ferroélectriques, a été choisi. Nous réaliserons la PFM en mode suivi de fréquence de résonance de contact (ou DFRT) afin de maximiser le rapport signal sur bruit et d'éliminer les artéfacts dus au décalage de la fréquence de résonance qui peuvent être d'origine topographique et/ou électrostatique. Cette DFRT-PFM est utilisée en mode imagerie et spectroscopique (off-field et on-field). De plus, nous avons vu que le signal PFM souffre de nombreuses contributions indésirables se mélangeant au signal d'origine piézoélectrique. Les contributions électrostatiques (locale et non-locale) sont dues aux forces capacitives entre le système pointe-levier et la surface de l'échantillon. La contribution électrochimique est due à l'injection et au mouvement ionique/lacunaire sous la pointe. Ces contributions parasites peuvent mener à une mauvaise interprétation du signal PFM.

Chapitre 3

Mise en évidence de la limitation des caractérisations électriques classiques : le cas du GaFeO_3

Sommaire

3.1	GaFeO₃ : un matériau prometteur	71
3.2	Mesure électrique sur structure Métal-Oxyde-Métal	74
3.2.1	Cas idéal du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	74
3.2.2	Cas du GaFeO_3	76
3.2.3	Etude en fréquence	77
3.3	Mesure électromécanique par AFM	81
3.3.1	Etude PFM sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	82
3.3.2	Etude électromécanique sur GaFeO_3	84
3.4	Conclusion	86

Ce premier chapitre de résultats a pour but de montrer expérimentalement la limite des caractérisations électriques dites standards sur des matériaux élaborés en couche mince.

Cette limite est mise en exergue sur un film mince de GaFeO₃, possiblement multiferroïque, dont les résultats de mesure sont comparés aux résultats obtenus sur une couche mince de Pb(Zr, Ti)O₃ qui constitue un ferroélectrique de référence.

Dans un premier temps, des caractérisations macroscopiques sont réalisées sur des structures Métal-Oxyde-Métal. Les deux films minces sont soumis à des mesures de courant transitoire par méthode PUND afin de constituer les cycles d'hystérésis P-V caractéristiques des matériaux ferroélectriques.

Dans un second temps, nous effectuons des mesures vibrationnelles par effet piézoélectrique inverse grâce à la PFM. Pour chaque oxyde, nous réalisons une observation de domaine par imagerie ainsi que des cycles d'hystérésis locaux. Nous comparons ensuite les mesures PFM pour les deux échantillons.

La convergence des résultats, indépendamment de la méthode de mesure utilisée (purement électrique ou électromécanique), est importante afin de conclure quant à la nature ferroélectrique d'un matériau.

3.1 GaFeO₃ : un matériau prometteur

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, Ga_{2-x}Fe_xO₃ est considéré comme un matériau potentiellement multiferroïque en phase orthorhombique pour une composition telle que : $0,7 \leq x \leq 1,4$ [Levine *et al.*, 1968]. Ce matériau est donc ferrimagnétique [Remeika, 1960] et ferroélectrique [Trassin *et al.*, 2007, Sharma *et al.*, 2013] à température ambiante. La ferroélectricité de ce matériau n'a toutefois jamais été prouvée de façon claire, précise et irréfutable. Cette double propriété est recherchée avec attention car elle permettrait la réalisation de matériaux pouvant doubler les capacités de stockage des mémoires informatiques. Ces mémoires pourraient ainsi stocker deux bits d'information par unité de volume : un bit ferroélectrique et un bit ferromagnétique dans le même volume.

Plusieurs estimations de la polarisation spontanée du GaFeO₃, réalisées par simulation, révèlent une large gamme de valeurs comprises entre quelques $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($\sim 2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Arima *et al.*, 2004]) et plusieurs dizaines de $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (~ 24 à $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Stoeffler, 2012, Roy *et al.*, 2011]). De plus, le comportement pyroélectrique du GaFeO₃ a été reporté par Saha *et al.* [Saha *et al.*, 2012]. Cependant, la preuve expérimentale directe de la ferroélectricité de ce matériau reste extrêmement difficile à obtenir. Trassin *et al.* mesurent un cycle d'hystérésis EFM très bruité. Cette mesure est loin d'être satisfaisante pour démontrer de manière non ambiguë le caractère ferroélectrique du GaFeO₃ [Trassin *et al.*, 2007]. Ce cycle pourrait être dû, par exemple, à la capture de charges en surface. De plus, Sharma *et al.* nous montrent un cycle P-E possédant une forme discutable

combinée à une très faible polarisation rémanente ($\sim 0,05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [Sharma *et al.*, 2013]. Ce cycle n'est pas sans rappeler la forme du cycle Q-V obtenu par Scott *et al.* sur une peau de banane [Scott, 2007]. Ces différents cycles sont présentés en figure 3.1.

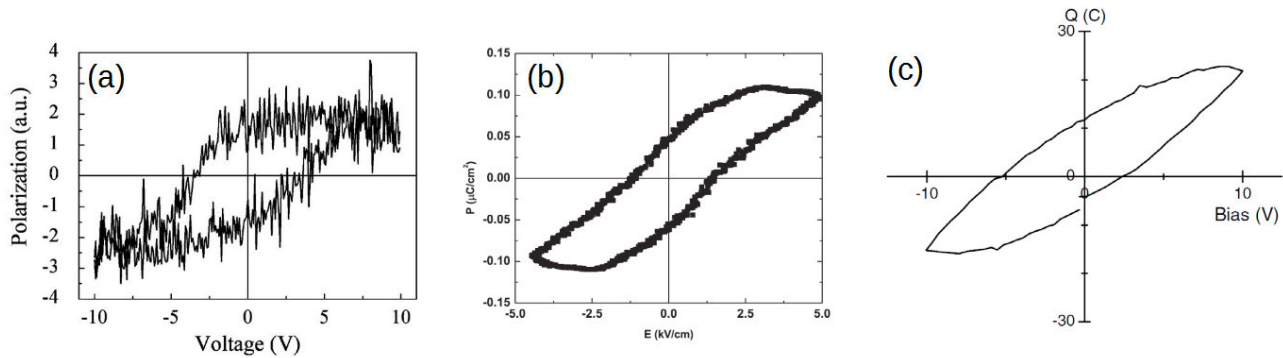


FIGURE 3.1 – Différents cycles d'hystérésis réalisés sur GaFeO₃ : cycle EFM en (a) [Trassin *et al.*, 2007], cycle P-E en (b) [Sharma *et al.*, 2013]. Le cycle Q-V en (c) est réalisé sur une peau de banane [Scott, 2007].

Son « cousin », la ferrite de bismuth ou BiFeO₃ est un matériau bien plus étudié. Elle possède la faculté d'être antiferromagnétique [Kubel & Schmid, 1990], donc possédant une aimantation nette nulle [Chu *et al.*, 2008], et ferroélectrique [Michel *et al.*, 1969] à température ambiante ce qui est, théoriquement, moins avantageux que le GaFeO₃. Cependant, ce matériau a prouvé son caractère ferroélectrique, ce qui n'est pas le cas du GaFeO₃. Il possède aussi des températures de Curie (T_C) et de Néel (T_N), représentant la transition paramagnétique-ferromagnétique, relativement élevées permettant son utilisation dans une large gamme de température. Ainsi, T_N vaut 640 K et T_C vaut 1100 K [Zhao *et al.*, 2006].

L'échantillon de Ga_{2-x}Fe_xO₃ caractérisé dans ce chapitre provient d'une collaboration entre l'INL et l'IPCMS (équipe de Nathalie Viart) dans le cadre de l'ANR *Galiméo*. Il est fabriqué dans le même réacteur et dans les conditions de croissance identiques à celui présenté dans l'article de Thomasson *et al.*. Ce matériau peut s'avérer déficient en oxygène lorsqu'il est élaboré par PLD [Thomasson *et al.*, 2013], ce qui peut mener à un important courant de fuite à travers la couche mince et affecter les propriétés ferroélectriques de celle-ci. De plus, la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺ peut aussi être responsable de l'augmentation du courant de fuite par une conduction électronique par saut (« hopping ») [Van Diepen & Lotgering, 1977, Gaur *et al.*, 1988].

Le dopage du GaFeO₃ par des ions magnésium (Mg) permet de réduire le courant de fuite du film mince en limitant la réduction des Fe³⁺ et par conséquent la conduction électronique par saut. Ainsi le courant de fuite intrinsèque de la couche diminue. Plus précisément, le courant de fuite est fonction du niveau de dopage en Mg du matériau. La figure 3.2 montre le courant de fuite mesuré à l'échelle nanoscopique par AFM (mesures TUNA). La courbe noire correspond aux mesures de

courant pour une tension de +8V et la courbe rouge pour une tension de -8V pour différentes couches minces avec des niveaux de dopage allant de 0 à 10%. Les changements d'un point de vue structural pour ces niveaux de dopage restent faibles en raison des rayons ioniques relativement proches des deux espèces [Thomasson, 2013]. On remarque que le courant de fuite sans dopage est plus élevé qu'avec dopage. Toutefois, la valeur minimale du courant de fuite est obtenu pour un dopage d'environ 2% et tend à augmenter pour une valeur de dopage plus importante. On observe une asymétrie entre les valeurs des courants de fuite mesurés en fonction du signe de la tension (-8 V ou +8 V). Un courant de fuite plus intense est mesuré pour la tension négative. On associe ce phénomène à l'asymétrie du système étudié : YSZ/Pt/GaFeO₃/PtIr. L'alliage PtIr étant le revêtement métallique de pointe utilisée pour effectuer les mesures TUNA.

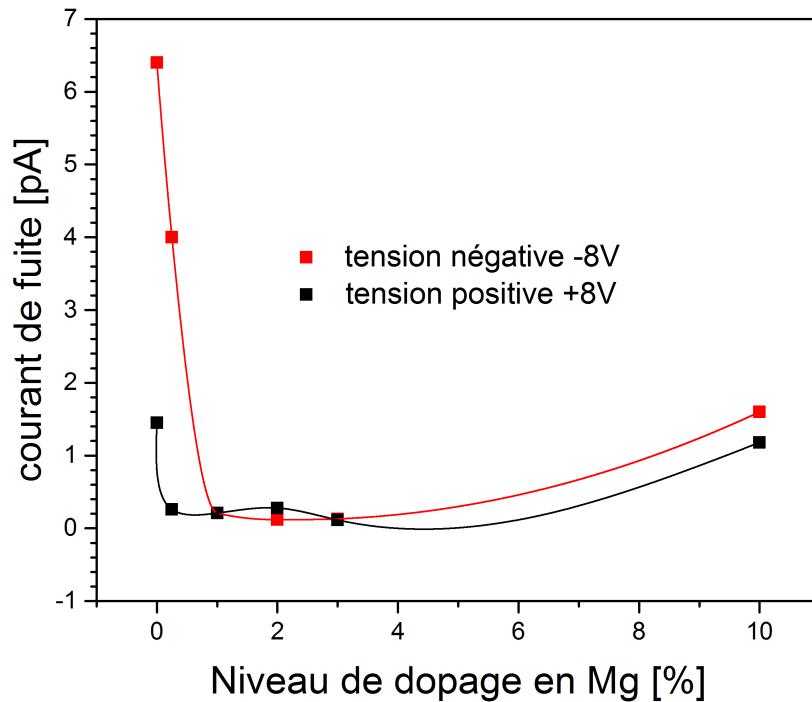


FIGURE 3.2 – Mesure du courant de fuite par TUNA en fonction du niveau de dopage en Mg des couches minces de GaFeO₃

Thomasson *et al.* ont démontré qu'une couche mince de Ga_{0,6}Fe_{1,4}O₃ de 40 nm d'épaisseur dopé à 2% de Mg déposé sur une électrode inférieure de Pt sur un substrat YSZ possède des propriétés ferrimagnétiques très proches du matériau non dopé [Thomasson *et al.*, 2013]. En effet, Mg : GaFeO₃ possède une aimantation nette de 105 emu/cm³ à température ambiante et une très faible variation de sa température de Néel a été observée. T_N passe de 370 K à 364 K pour, respectivement, GaFeO₃ et 2% Mg : GaFeO₃ (figure 3.3).

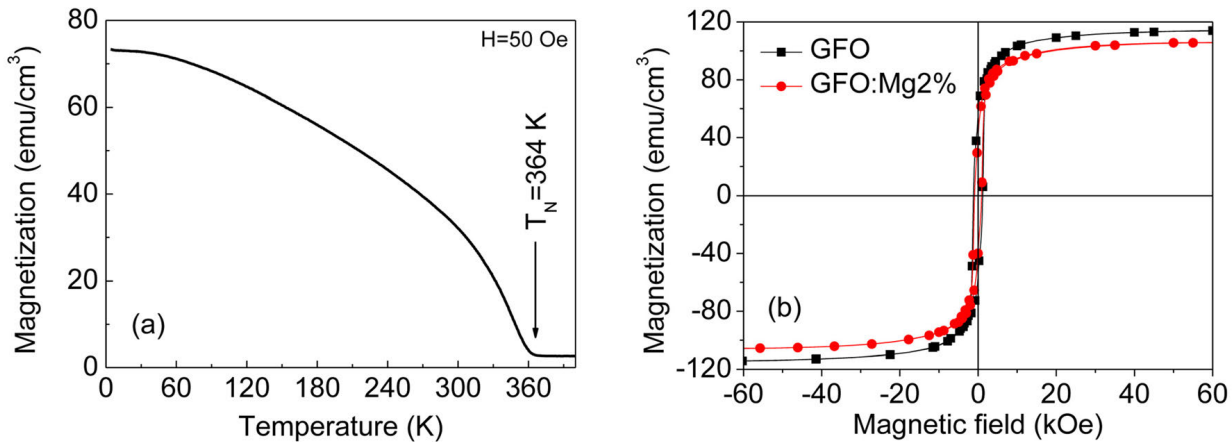


FIGURE 3.3 – Mesure de magnétisation en fonction de la température et identification de la T_N de 2% Mg : GaFeO_3 (a). Cycles d’hystérésis magnétique associés réalisés à 295 K (b) [Thomasson *et al.*, 2013]

Afin d’évaluer les résultats obtenus sur 2% Mg : $\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$ de 40 nm d’épaisseur, nous les comparons aux mesures réalisées sur un ferroélectrique standard : $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. Ce matériau se trouve dans la phase tétragonale, proche de la frontière morphotropique afin de maximiser ces coefficients diélectriques et piézoélectriques. Il possède une épaisseur de 200 nm et est élaboré par voie sol-gel (cf. chapitre 1).

3.2 Mesure électrique sur structure Métal-Oxyde-Métal

Dans cette partie, nous réalisons des caractérisations électriques à l’échelle macroscopique afin de comparer les couches minces de GaFeO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Des mesures de courant PUND sont réalisées afin d’obtenir des cycles d’hystérésis P-V qui sont une signature des matériaux ferroélectriques (cf. chapitre 2). Ces mesures sont réalisées dans une configuration « bottom-top » où le signal d’excitation est envoyé sur l’électrode inférieure et le courant en réponse à cette excitation est mesuré via l’électrode supérieure.

3.2.1 Cas idéal du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

Nous appliquons un train d’impulsions PUND sur une capacité circulaire de 20 μm de diamètre. Le courant transitoire mesuré est illustré en figure 3.4a. On visualise des pics de courant présents sur les deux premières impulsions de tensions positive (P) et négative (N) qui correspondent au retournement de la polarisation sous l’électrode. On note aussi que les courants I_U et I_D ne sont pas nuls et correspondent à des courants d’origine diélectrique (I_ϵ).

Le traitement permet donc de soustraire ces courants indésirables afin de ne conserver que la partie rémanente du courant correspondant au courant de retournement de polarisation ($I_{\text{retournement}}$).

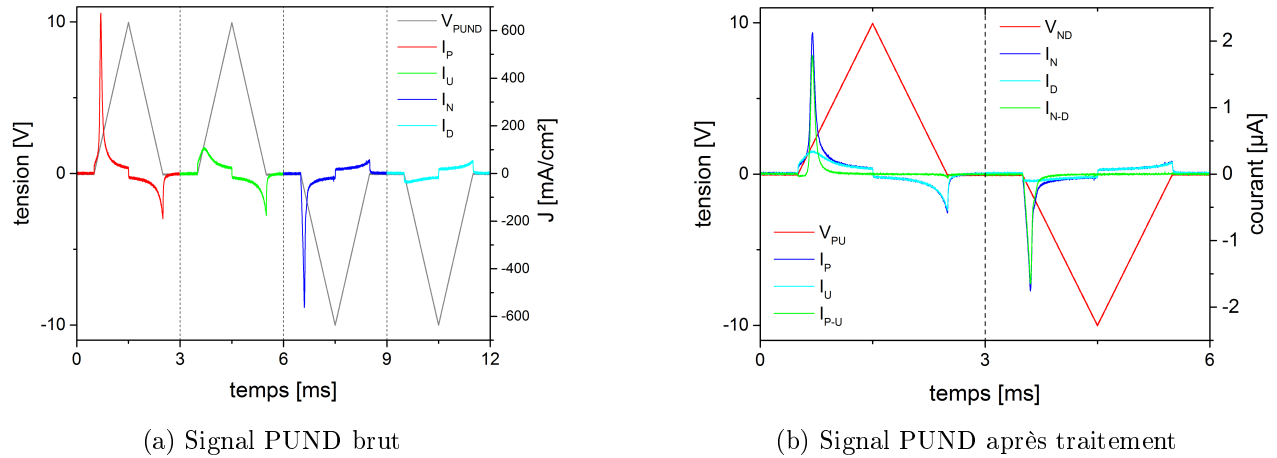


FIGURE 3.4 – PUND réalisé sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ($f = 250 \text{ Hz}$)

Ce courant est représenté par la courbe verte de la figure 3.4b.

Après traitement, l'intégration temporelle du courant et le calcul de la constante d'intégration permettent de tracer le cycle d'hystérésis P-V. Il est montré en figure 3.5 où la partie rouge correspond à l'intégration I_{P-U} et la partie noire à I_{N-D} . Cette figure permet d'extraire certaines caractéristiques du matériau. Nous pouvons déterminer la valeur polarisation rémanente à environ $20,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et les tensions coercitives de la couche mince : $V_C^+ = 2,0 \text{ V}$ et $V_C^- = -1,1 \text{ V}$.

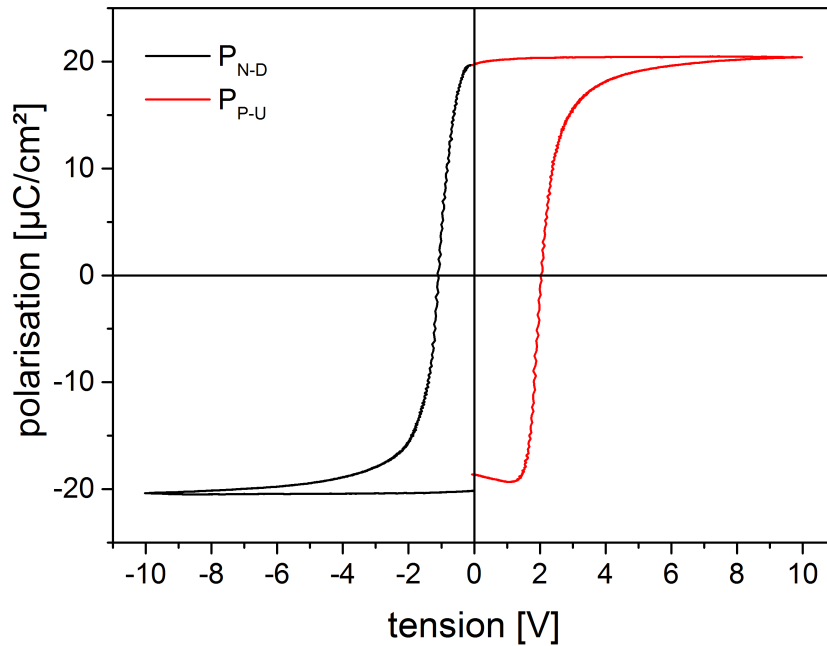
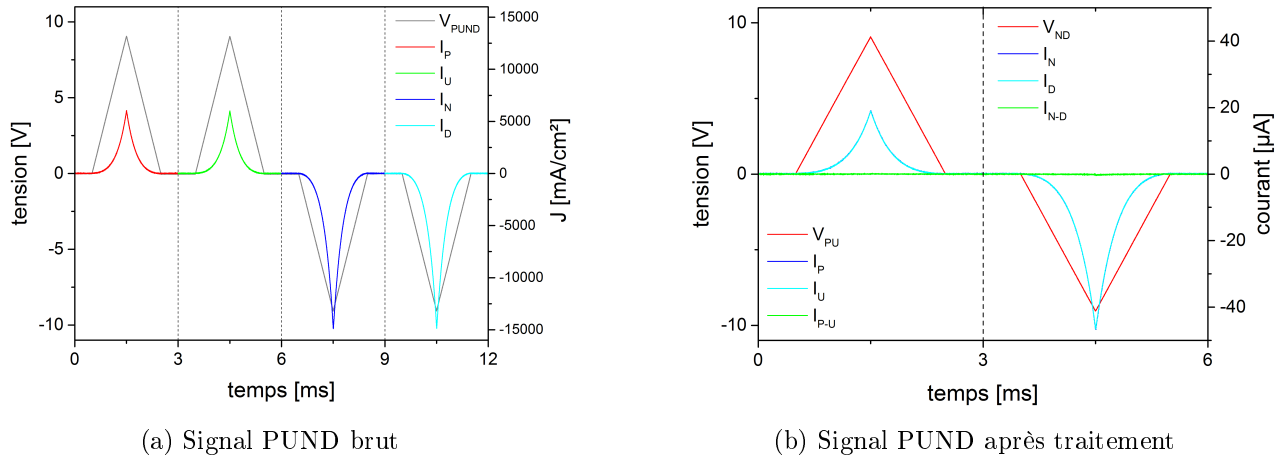


FIGURE 3.5 – Cycle d’hystérésis P-V sur Pb(Zr, Ti)O₃

3.2.2 Cas du GaFeO₃

Les résultats de mesure sur GaFeO₃ sont assez éloignés des résultats montrés en section précédente sur Pb(Zr, Ti)O₃. En effet, la figure 3.6a montre le signal brut de courant mesuré en réponse au train d’impulsion PUND. On observe clairement que le maximum de courant est atteint pour la valeur maximale de tension appliquée. Le courant mesuré est donc vraisemblablement un courant de fuite (I_{fuite}) possédant une densité de courant relativement élevée jusqu’à $-15 \text{ A}/\text{cm}^2$ pour les impulsions de tension négatives (-9V).


 FIGURE 3.6 – PUND réalisé sur GaFeO_3 ($f = 250 \text{ Hz}$)

La figure 3.6b montre la réponse en courant après traitement. On remarque que la courbe verte correspondant à $I_{\text{retournement}}$ est nulle. Il n'y a donc pas de pics de courant représentant le retournement de polarisation. De plus, la présence d'un courant de fuite important écrante le courant d'origine diélectrique ($I_{\text{fuite}} \gg I_{\epsilon}$). Il se pourrait donc que $I_{\text{retournement}}$ soit aussi dissimulé par ce courant de fuite. Ainsi, ces conditions d'expérimentations permettent uniquement l'observation du courant de fuite.

3.2.3 Etude en fréquence

Parmi les différentes contributions du courant total mesuré lors du train d'impulsion PUND, on distingue les courants I_{ϵ} et $I_{\text{retournement}}$ qui sont dépendants de la fréquence de mesure alors que I_{fuite} en est indépendant [Fina *et al.*, 2011].

3.2.3.1 Etude sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

Dans un premier temps, une étude fréquentielle est réalisée sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Au lieu de considérer la fréquence, nous parlons en terme de période et plus précisément en quart de période correspondant au temps de montée à la tension maximale. Six fréquences sont étudiées correspondant à six temps de montée différents : 1, 2, 3, 4, 5 et 10 *ms*.

Le courant de retournement est dépendant de la fréquence car la charge de polarisation est fixe et indépendante de la fréquence. Si le train d'impulsion PUND est plus rapide (ou plus lent), l'aire sous le pic de courant de retournement correspondant à la charge de polarisation rémanente Q_r est constante, alors le pic de courant devra ajuster sa hauteur afin de conserver une aire constante selon $Q = \int I(t)dt$. Ce phénomène est illustré en figure 3.7 où l'aire sous le pic de retournement de la polarisation à différentes fréquences reste constante. On observe que le pic de courant I_{P-U}

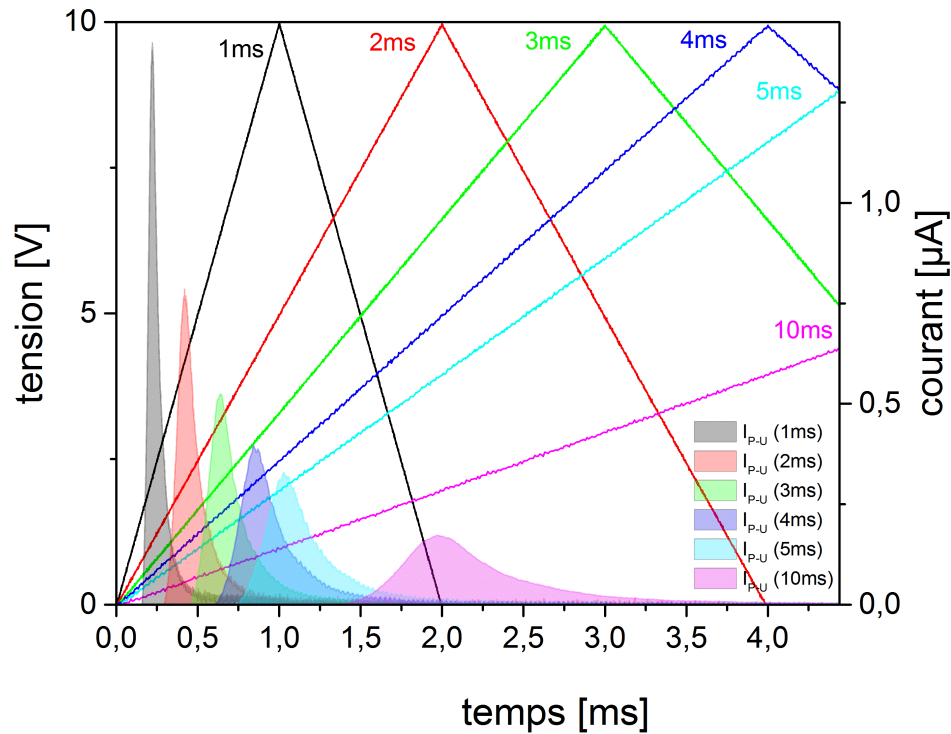


FIGURE 3.7 – Schéma représentant $I_{retournement}$ pour la partie positive (I_{P-U}) à différentes périodes ($t_{montée} = 1, 2, 3, 4, 5$ et 10 ms)

correspondant au temps de montée le plus rapide (1ms) est bien plus fin et plus haut que le pic de courant correspondant au temps de montée le plus lent (10ms).

Les cycles d’hystérésis associés à chaque fréquence sont tracés en figure 3.8. Ils montrent une faible dispersion des cycles P-V sauf pour la fréquence la plus faible où P_r est légèrement surestimé. Les valeurs de la polarisation rémanente en fonction de la fréquence sont résumées dans le tableau 3.1.

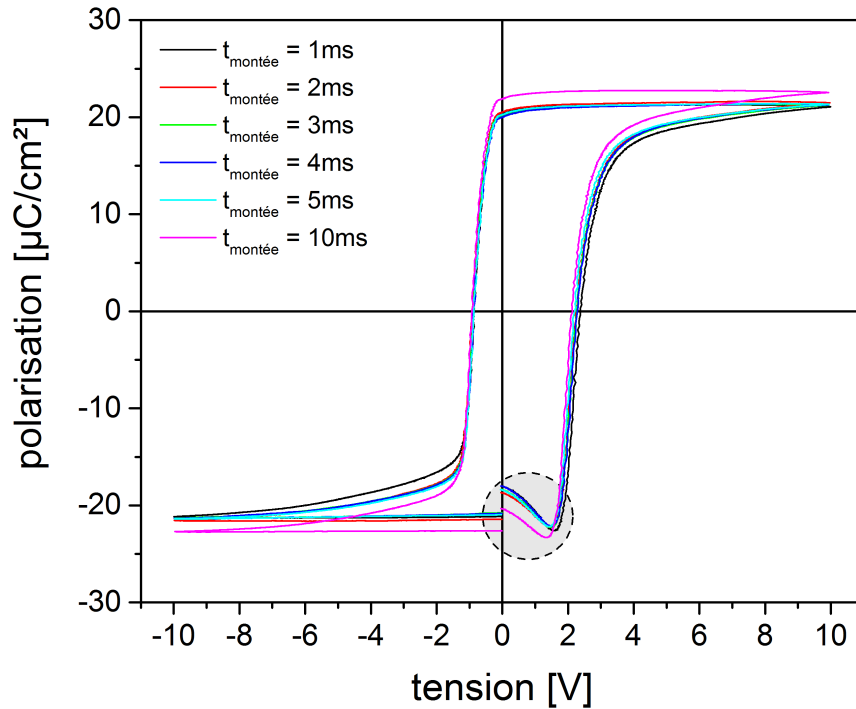


FIGURE 3.8 – Cycle d’hystérésis P-V réalisés pour 6 fréquences différentes

$t_{montée}$ (ms)	fréquence (Hz)	P_r ($\mu C/cm^2$)
1	250	20,3
2	125	20,5
3	83,3	20,2
4	62,5	20,1
5	50	20,3
10	25	21,9

TABLE 3.1 – Valeurs de la polarisation rémanente en fonction du temps de montée et/ou de la fréquence

La figure 3.9 représente les courants I_P et I_N en fonction de la tension. Nous remarquons que le courant diélectrique augmente aussi avec la fréquence selon $C \frac{dV}{dt}$ (voir l’encadré de la figure 3.9).

La zone entourée de la figure 3.8 montre que les cycles P-V ne sont pas totalement clos. Ce phénomène est dû à la surcompensation du courant I_P par le courant I_U . L’asymétrie des tensions coercitives prouve que le point de repos du matériau n’est pas à 0 V. Dans la partie positive de la figure 3.9, on remarque que le matériau commence à se rebasculer à la fin de la rampe décroissante de tension positive. Un faible effet dépolarisant à 0 V est observé lorsque la polarisation du domaine est orientée c^+ . Ainsi, le film mince bascule plus facilement de l’orientation c^+ à c^- que l’inverse. Cette dépolarisation engendre une légère sous-estimation de la polarisation rémanente.

Toutefois, dans notre cas ce phénomène ne pose pas de problème car nous comparons des données acquises dans les mêmes conditions de mesures.

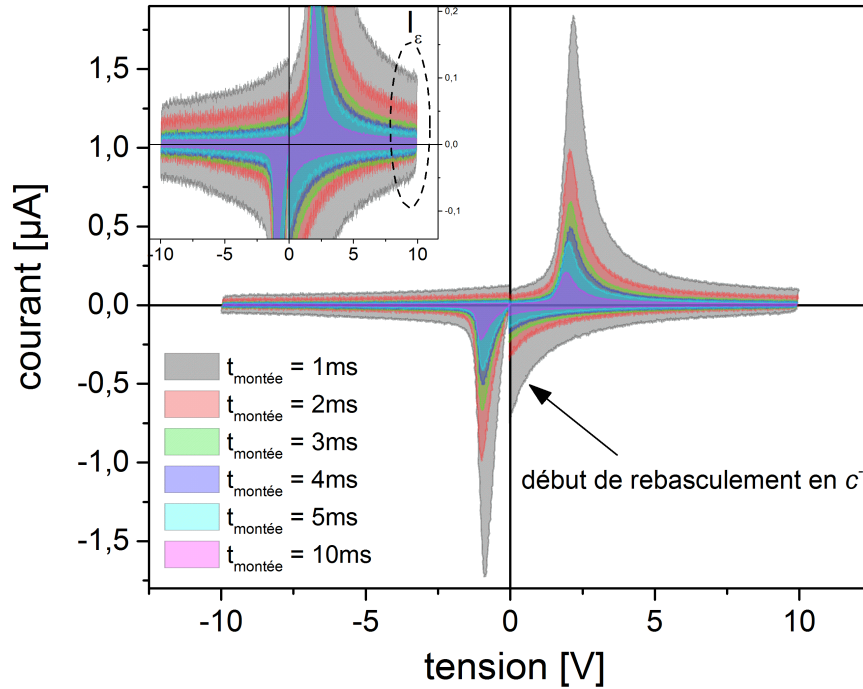


FIGURE 3.9 – Graphique montrant $I_P(V)$ et $I_N(V)$ pour des temps de montée de 1, 2, 3, 4, 5 et 10 ms

3.2.3.2 Etude sur GaFeO_3

Pour les échantillons possédant des fuites importantes tels que GaFeO_3 , il est donc nécessaire de réaliser la mesure PUND à « haute » fréquence. Plus la fréquence est élevée, plus le pic de retournement de polarisation sera haut et étroit. Ainsi, il sera d'autant plus discernable par rapport au courant I_{fuite} . L'utilisation d'une plus haute fréquence peut donc permettre de séparer les différentes contributions de la réponse en courant PUND.

La figure 3.10a montre le courant transitoire en réponse à une séquence PUND 100 fois plus rapide que la mesure précédente ($t_{\text{montée}} = 10 \mu\text{s}$). La densité de courant mesurée est très semblable à la mesure basse fréquence : de 5 à -15 A/cm^2 pour respectivement la rampe positive et la rampe négative. Cette mesure corrobore que le courant de fuite est indépendant de la fréquence de mesure.

Cependant, même avec une fréquence de travail importante dont le signal est montré en figure 3.10b, on ne distingue pas de $I_{\text{retournement}}$ après traitement du signal brut. La figure 3.11, représentant la partie positive du signal PUND, montre clairement que l'augmentation de la fré-

quence entraine l'amplification du courant d'origine diélectrique par rapport au courant de fuite. Ce courant est visualisable sous la forme de « plateaux » (zones entourées du graphique). Sur cette figure, on observe un décalage entre le maximum de courant mesuré et le maximum de tension de l'impulsion. Ceci est dû à l'augmentation de la fréquence par rapport à une bande passante fixe car nous utilisons le même gain de l'amplificateur transimpédance. L'utilisation d'une haute fréquence provoque donc une réponse en courant légèrement déformé avec un retard τ (cf. chapitre 2).

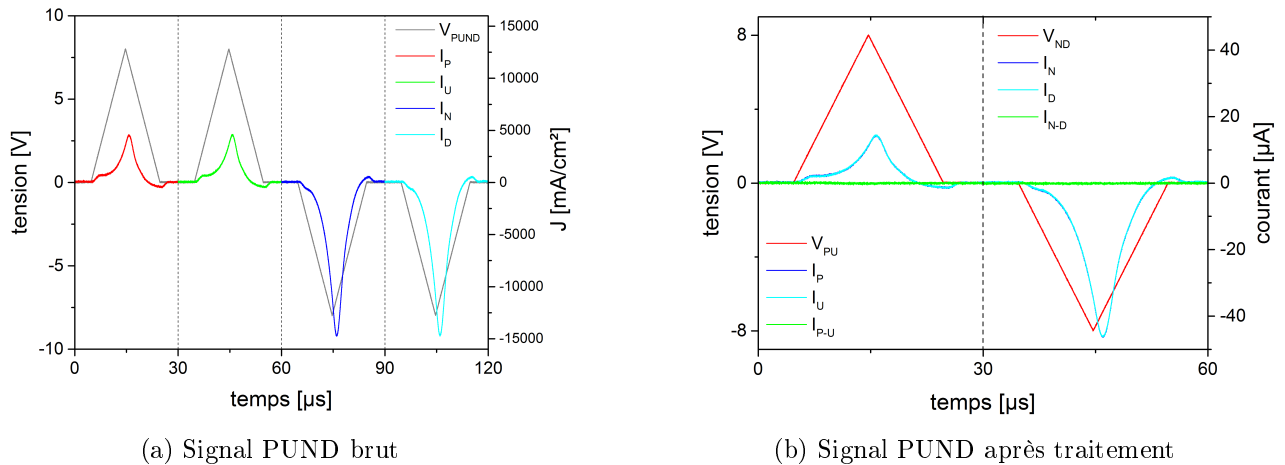


FIGURE 3.10 – PUND haute fréquence réalisé sur GaFeO_3 ($f = 25 \text{ kHz}$)

Dans cette partie, nous avons vu que GaFeO_3 est compliqué à caractériser électriquement en raison du courant de fuite intrinsèque élevé de la couche mince. Pourtant le dopage en magnésium choisi de la couche correspond au minimum de courant de fuite. Le diamètre des capacités étudiées est de $20 \mu\text{m}$, ce qui est relativement faible et ce afin de limiter les valeurs de courant traversant l'échantillon. Les caractérisations macroscopiques ne permettent pas de conclure sur la nature ferroélectrique de ce film mince mais permettent de mettre en évidence uniquement le courant de fuite du GaFeO_3 .

Par la suite, des mesures à température variable ont été effectuées en descendant jusqu'à 77 K (azote liquide) afin d'essayer de réduire le courant de fuite de la couche mince. Toutefois, aucune baisse significative du courant de fuite n'a été observée malgré la diminution de température.

3.3 Mesure électromécanique par AFM

L'échec de la caractérisation purement électrique, constitué par la mesure PUND, sur GaFeO_3 nous incite à réaliser un autre type de mesure dit électromécanique. Celle-ci est réalisée grâce à un AFM et permet des caractérisations à plus petites échelles afin de, potentiellement, diminuer la densité de défauts ponctuels ou étendus qui peuvent participer au courant de fuite élevé que nous observons à l'échelle macroscopique.

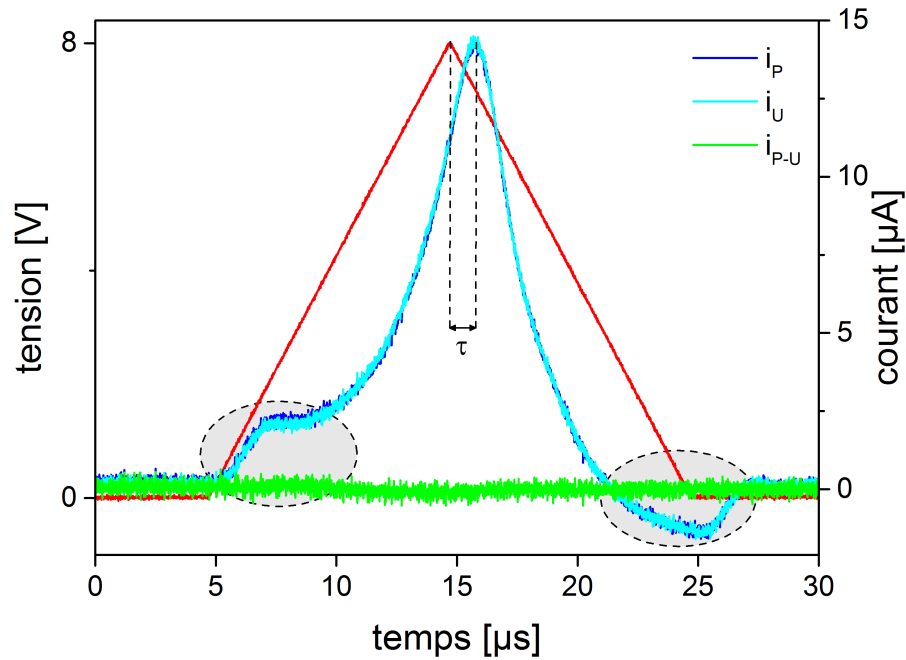


FIGURE 3.11 – Signal PUND traité représentant uniquement la partie correspondant aux tensions positives. Les zones entourées correspondent au courant d’origine diélectrique

Nous utilisons évidemment la PFM qui permet de visualiser les domaines ferroélectriques par effet piézoélectrique inverse. Comme nous l’avons expliqué dans le chapitre précédent, nous réalisons les mesures PFM en mode suivi de fréquence (DFRT-PFM). Les cycles d’hystérésis locaux sont aussi réalisés en mode DFRT. La mesure PFM est exécutée avec une pointe possédant un revêtement PtIr et une constante de raideur de 4 N/m .

3.3.1 Etude PFM sur Pb(Zr, Ti)O₃

Sur le film mince de Pb(Zr, Ti)O₃, trois domaines carrés sont écrits successivement les uns dans les autres. Le premier de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ est écrit pour une tension de $+5 \text{ V}$ puis le second de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en appliquant -5 V et enfin le dernier $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ en appliquant $+5 \text{ V}$. Ces trois domaines sont lithographiés avec une vitesse de balayage constante. La figure 3.12 montre les résultats obtenus en imagerie d’amplitude (b) et en phase (c). Le comportement de Pb(Zr, Ti)O₃ est typique d’un matériau ferroélectrique. L’amplitude PFM est constante entre les domaines c^+ et c^- séparés par des parois de domaines possédant une amplitude nulle (ou très faible). Ce comportement est typique d’une paroi de domaine ferroélectrique dont l’amplitude chute de façon abrupte lors du passage entre deux domaines d’orientation opposée.

L’image de phase (figure 3.12c) est typique du caractère ferroélectrique de la couche mince car nous observons une variation de phase de 180° entre les domaines c^+ et c^- . De plus, la zone

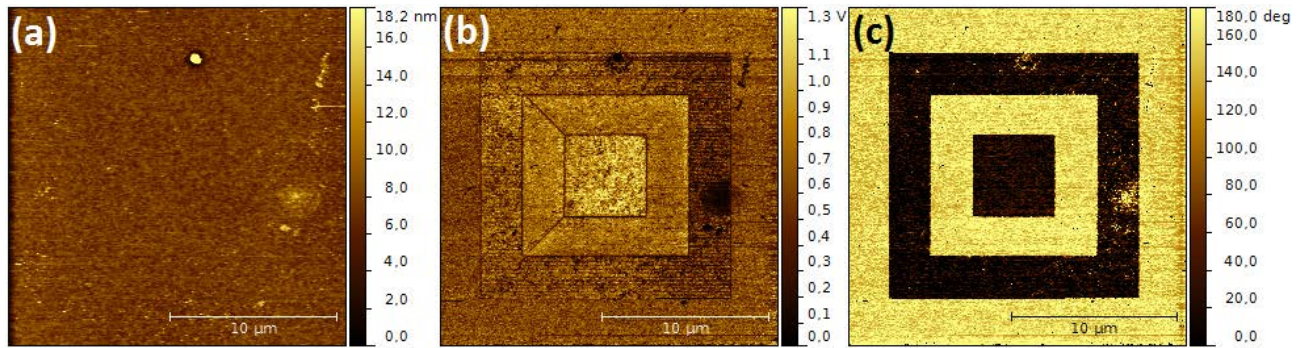


FIGURE 3.12 – Imagerie de domaines sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. L'image de topographie en (a), l'image d'amplitude PFM en (b) et l'image de phase PFM en (c)

extérieure aux domaines lithographiés (zone jaune) est une région « vierge » du matériau qui n'a vu aucun champ électrique. On remarque que cette partie de l'image est uniformément polarisée et correspond à la même orientation de polarisation que le domaine intermédiaire de $10 \times 10 \mu\text{m}$ écrit avec une tension de -5 V (sur l'électrode inférieure). On en déduit donc que la couche mince est prépolarisée c^- . La prépolarisation du matériau est donc orientée vers l'électrode inférieure de SrRuO_3 . La rétention des états de polarisation des domaines écrits est significative car 48 heures après la première observation, ils sont toujours présents.

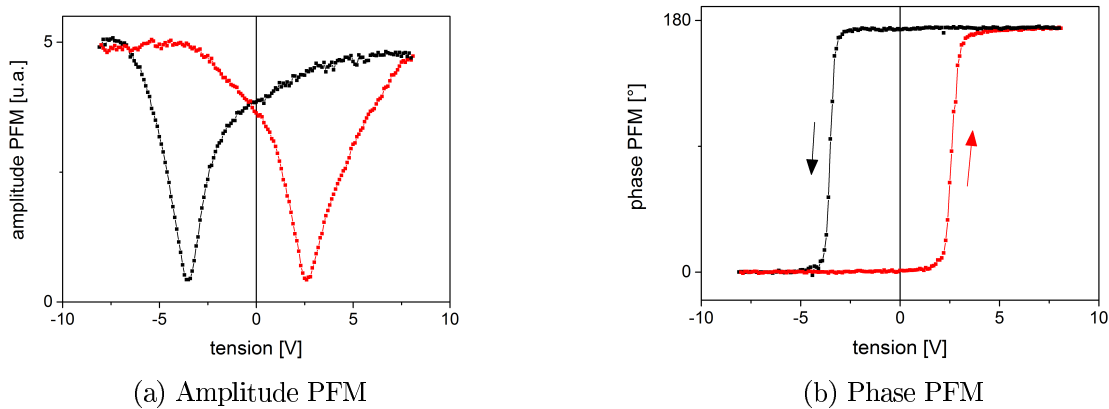


FIGURE 3.13 – Cycles SS-PFM off-field sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

Dans un second temps, des cycles d'hystérésis piézoélectriques sont réalisés. Ils sont effectués en mode rémanent, c'est à dire en relâchant la tension d'écriture V_{dc} du signal d'excitation pendant la mesure PFM. Ces cycles nous permettent alors d'étudier la rétention des états de polarisation en l'absence de champ. Ainsi, nous réalisons la mesure PFM après un temps de relaxation de 250 ms . La figure 3.13 montre les cycles en amplitude (a) et en phase (b). Comme pour l'imagerie de domaines, les cycles présentent la forme attendue pour ce genre de mesure. En effet, on remarque que le cycle en amplitude correspond au passage du domaine c^- sous la pointe en domaine c^+ en passant par une valeur très faible de l'amplitude correspondant au champ coercitif positif. Cette

valeur de tension V_{dc} correspond au passage de la polarisation du domaine sous la pointe d'un état à l'autre. Et inversement pour le champ coercitif négatif. Le cycle en phase illustré en figure 3.13b correspond, pour sa part, au passage du domaine c^- en c^+ marqué par une variation de 180° autour du champ coercitif positif (et inversement pour les tensions négatives). Le sens de rotation du cycle correspond au sens attendu de rotation pour un cycle d'origine ferroélectrique. Ceci correspond donc à un retournement de la polarisation du domaine sous pointe lors de la rampe montante de l'impulsion triangulaire positive et lors de la rampe descendante de l'impulsion triangulaire négative.

On peut donc dire que Pb(Zr, Ti)O₃ se comporte en tous points de façon cohérente avec les mesures attendues pour ce type de matériaux.

3.3.2 Etude électromécanique sur GaFeO₃

Une fois la PFM éprouvée sur une couche mince ferroélectrique classique, nous effectuons le même type de mesure sur la ferrite de gallium. Un premier domaine est lithographié en appliquant $-3V$ sur une surface de $10 \times 10 \mu m^2$ puis le second, à l'intérieur du premier, en appliquant $+5V$ sur une aire de $5 \times 5 \mu m^2$. Les tensions d'écriture des deux domaines sont asymétriques car nous verrons que la couche mince est caractérisée par des tensions de seuil d'injection plus faibles pour les tensions négatives que pour les tensions positives. De plus, que ce soit pour les mesures TUNA réalisées sur les couches minces de GaFeO₃ à différents niveaux de dopage (figure 3.2) ou les mesures PUND présentées en section 3.2.2, nous observons toujours un courant de fuite plus important, à tension égale en valeur absolue, pour les tensions négatives. Ainsi, nous limitons l'excitation électrique pour éviter les courants d'injection trop élevés.

Nous observons que les images d'amplitude et de phase (figure 3.14) sont plus bruitées que celles réalisées sur Pb(Zr, Ti)O₃. Ceci est dû à une amplitude de résonance de contact plus modeste que sur Pb(Zr, Ti)O₃ et donc a un facteur de qualité plus faible. En dépit de ce signal légèrement plus bruité, l'imagerie de domaines en DFRT-PFM semble prouver que GaFeO₃ se comporte de façon identique à un matériau ferroélectrique. Les images générées par PFM sont de bonne qualité et permettent de retrouver les domaines écrits auparavant. Toutefois, nous remarquons que ces domaines ne possèdent pas un état stable dans le temps. Seulement 40 minutes après la première lecture les domaines ont disparus.

Par la suite, des cycles d'hystérésis SS-DFRT-PFM sont réalisés en mode rémanent. Ils représentent des mesures à l'échelle nanoscopique de la cinétique et de la rétention de la polarisation du domaine sous la pointe. Ces cycles sont montrés en figure 3.15a et figure 3.15b pour, respectivement, la phase et l'amplitude. On remarque que ceux-ci ont une forme convenable et opèrent une rotation dans le sens conventionnel.

En considérant les informations combinées de l'imagerie de domaines et des cycles locaux

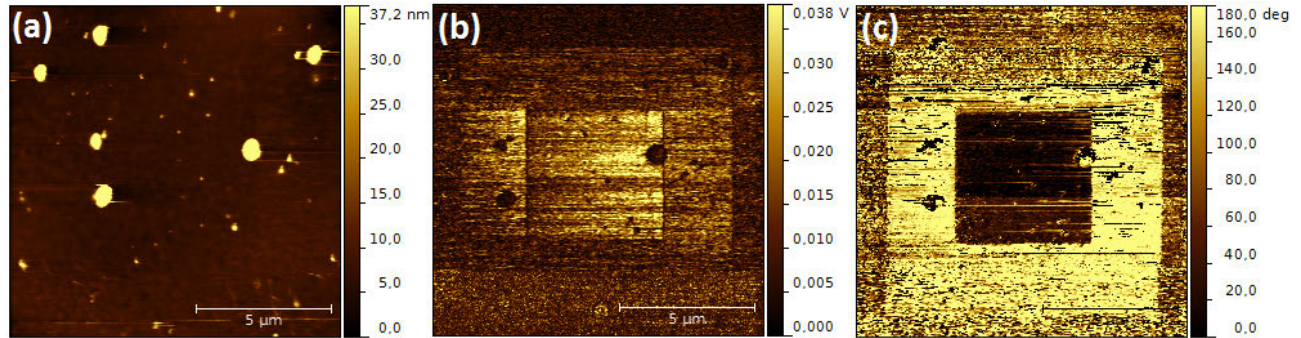


FIGURE 3.14 – Imagerie de domaines sur GaFeO_3 . L'image de topographie en (a), l'image d'amplitude PFM en (b) et l'image de phase PFM en (c)

rémanents, nous en concluons que cette couche mince de GaFeO_3 réagit comme un ferroélectrique. Les résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$.

Toutefois, suite aux résultats précédents, des mesures de courant de fuite sont réalisées sur ce film à l'échelle nanoscopique grâce à une mesure C-AFM. La mesure I-V qui en découle est représentée en figure 3.15c. Une corrélation entre les tensions coercitives des cycles d'hystérésis locaux rémanents et les tensions d'injection de charges déterminées par C-AFM ($V_c^- = -1,2 \text{ V}$ et $V_c^+ = 4,4 \text{ V}$) est observée. Elle suggère que le basculement pourrait être dû à l'injection de charges. Ce courant traversant le film mince pourrait alors provoquer un piégeage important de charges électriques en volume et en surface de la couche. La densité importante de charges piégées pourrait alors provoquer l'apparition d'une zone de charge d'espace et faire émerger ces tensions coercitives apparentes ne correspondant pas à un retournement de polarisation ferroélectrique sous la pointe. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la technique PFM est sensible aux forces électrostatiques locale et non-locale dues respectivement à la pointe et au levier. Ce phénomène pourrait alors suggérer une origine électrostatique du cycle d'hystérésis SS-PFM obtenu mais aussi du contraste mesuré en imagerie de domaines.

Dans un souci d'amélioration des conditions expérimentales, nous utilisons une pointe possédant une constante de raideur 10 fois plus importante que précédemment ($k \sim 40 \text{ N/m}$). Cette nouvelle pointe possède donc une fréquence libre plus élevée que la pointe précédente et donc une fréquence de résonance de contact plus élevée ($f_{\text{contact}} \sim 1,5 \text{ MHz}$). L'intérêt d'utiliser des raideurs et des fréquences plus importantes est de rendre la composante piézoélectrique prédominante par rapport aux contributions électrostatiques [Jesse *et al.*, 2006a].

Alors que pour $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, cette nouvelle pointe ne change pas les résultats par rapport aux premières mesures réalisées à basses fréquences avec une pointe à faible raideur (cf. chapitre 4), sur GaFeO_3 ni l'imagerie ni les cycles ne résistent à ces nouvelles conditions expérimentales. Ceci démontre certainement l'origine électrostatique des images et des cycles réalisés précédemment.

L'influence des conditions expérimentales telles que la raideur de la pointe est développée plus

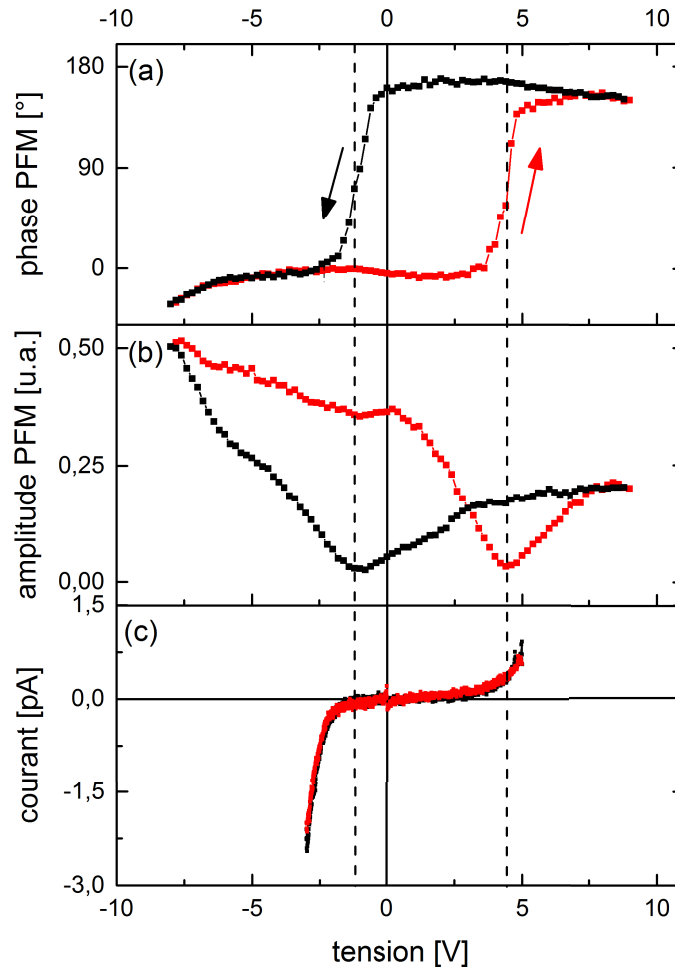


FIGURE 3.15 – Cycles d’hystérésis PFM rémanents sur GaFeO₃ en phase (a) et en amplitude (b) réalisés en DFRT-PFM. La mesure du courant d’injection réalisée par TUNA en (c).

en détails dans le chapitre suivant (cf. chapitre 4).

3.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de montrer les limites des caractérisations électriques standards sur un matériau complexe dont la ferroélectricité n’a jamais été prouvée expérimentalement de manière convaincante.

Dans ce chapitre, des couches minces de GaFeO₃ et Pb(Zr, Ti)O₃ ont été étudiées par des méthodes de caractérisation électrique différentes. Les échelles macroscopique et nanoscopique ont été étudiées avec, respectivement, des techniques de mesure purement électrique (PUND) et électromécanique (PFM).

La mesure macroscopique PUND est une méthode qui permet de surmonter un faible courant de fuite et de s'affranchir du courant d'origine diélectrique. Elle ne retient que l'information rémanente des cycles d'hystérésis P-V, c'est à dire la contribution purement ferroélectrique. Cependant, dans le cas de courants de fuite importants, comme pour GaFeO_3 , cette méthode atteint ses limites car ce courant peut masquer les autres contributions au signal. Notamment la contribution rémanente du signal qui nous intéresse, et ce d'autant plus pour les matériaux possédant une faible polarisation rémanente et un fort courant de fuite.

Afin de d'extraire le courant de retournement de polarisation d'un courant de fuite, une étude en fréquence a été menée. Nous avons vu que l'augmentation de fréquence permet de faire croître la hauteur des pics de courant de retournement. Cette étude en fréquence sur GaFeO_3 n'a pas permis de démontrer le caractère ferroélectrique de ce matériau.

Une nouvelle technique que nous avons développée sera exposée dans le chapitre 5. Elle permet de surmonter, lors d'une mesure PUND, un courant de fuite élevé qui peut potentiellement masquer un courant de retournement.

Les mesures PFM sur GaFeO_3 soulignent le fait que cette technique souffre d'artéfacts de mesure qui peuvent dépendre, entre autres, des conditions expérimentales. Afin de mieux comprendre l'influence des conditions expérimentales de mesure sur l'origine du signal PFM, des expériences supplémentaires seront réalisées dans le chapitre suivant (cf. chapitre 4) où nous verrons l'impact de certains artéfacts sur la mesure. Pour la ferrite de gallium, nous supposons que le piégeage de charges dans la structure dû au courant d'injection modifie les conditions électrostatiques de la couche mince et influence le signal PFM. Ceci confirme que dans certains cas, la séparation des différentes contributions du signal PFM n'est pas facile à réaliser.

Tandis que sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, tous les résultats de mesure convergent vers la preuve du caractère ferroélectrique de ce film mince, sur GaFeO_3 ce n'est pas le cas. La mesure purement électrique a échoué et le signal obtenu lors de la mesure électromécanique n'est sûrement pas d'origine ferroélectrique mais électrostatique. On ne peut donc pas affirmer que cette couche mince soit ferroélectrique.

Plus généralement, cette étude montre que les matériaux souffrant de courants de fuite importants se révèlent compliqués à caractériser. Ces courants de fuite peuvent provoquer l'apparition d'artéfacts dans la mesure, compromettant son interprétation (cf. chapitre 6).

Chapitre 4

Influence des conditions expérimentales sur la mesure PFM

Sommaire

4.1	Influence des conditions expérimentales	91
4.1.1	Influence de la pointe	91
4.1.2	Influence de l'atmosphère	94
4.1.3	Influence des paramètres de mesures	98
4.2	Résultats	100
4.2.1	Pb(Zr, Ti)O ₃ : un ferroélectrique en toutes circonstances	100
4.2.2	LaAlO ₃ : prédominance des contributions électrostatique et électrochimique	112
4.3	Conclusion	119

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence des contributions du signal PFM sur deux types de couches minces : $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, ferroélectrique classique de 200 nm d'épaisseur et LaAlO_3 oxyde high- κ amorphe ultra-mince de 3 nm . Les contributions indésirables telles que les contributions électrostatique et électrochimique peuvent potentiellement perturber le signal PFM (cf. chapitre 2). Nous verrons que la modification de certains paramètres permet de minimiser ces contributions parasites et de maximiser la contribution piézoélectrique. Cependant, il est impossible de s'affranchir totalement de ces composantes indésirables.

La discussion portera principalement sur l'influence de la raideur de la pointe et de l'atmosphère sur la mesure PFM. En effet, ce sont deux paramètres importants, facilement modifiables, qui peuvent avoir des répercussions sur le signal mesuré et sur les propriétés du matériau. Nous examinerons aussi comment la tension d'excitation et le temps de relaxation des cycles de SS-DFRT-PFM peuvent influencer le signal PFM.

4.1 Influence des conditions expérimentales

4.1.1 Influence de la pointe

Les conditions de mesure dites « classiques » sont lorsque la mesure PFM est réalisée sous atmosphère ambiante (température, pression et hygrométrie) avec une pointe générique possédant un revêtement conducteur PtIr et une constante de raideur d'environ 4 N/m . La fréquence de résonance libre (f_{libre}) de cette pointe se trouve aux alentours de 75 kHz et sa fréquence de résonance en contact (f_{contact}) est d'environ 350 kHz . Rabe *et al.* ont calculé que $f_{\text{contact}} \simeq 4,4 \times f_{\text{libre}}$ [Rabe, 2006]. Toutes les mesures PFM sont réalisées en DFRT afin de suivre la fréquence de résonance de contact. Ceci permet de travailler avec un rapport signal sur bruit élevé et de s'affranchir autant que possible des artéfacts de topographie (cf. chapitre 2). Ces conditions de mesure ne posent aucun problème pour les matériaux massifs ou les céramiques, mais peuvent se révéler problématique pour les couches minces.

La pluri-origine du signal PFM (piézoélectrique, électrochimique et électrostatique) peut rendre son interprétation ambiguë à cause des contributions indésirables qui le parasitent. C'est pourquoi, il est indispensable de trouver des conditions expérimentales avancées afin de lever l'ambiguïté sur l'interprétation de la mesure PFM.

Plusieurs études rapportent la présence de cycles d'hystérésis locaux sur des couches minces non-ferroélectriques comme LaAlO_3 [Borowiak *et al.*, 2014], HfO_2 [Balke *et al.*, 2015b], SiO_2 , BaTiO_3 non-ferroélectrique [Miao *et al.*, 2014], etc (voir figure 4.1).

Dans un article publié par Jesse *et al.*, les auteurs ont déterminé les conditions d'expérimentation optimales pour la PFM [Jesse *et al.*, 2006a] en modélisant le comportement de la pointe

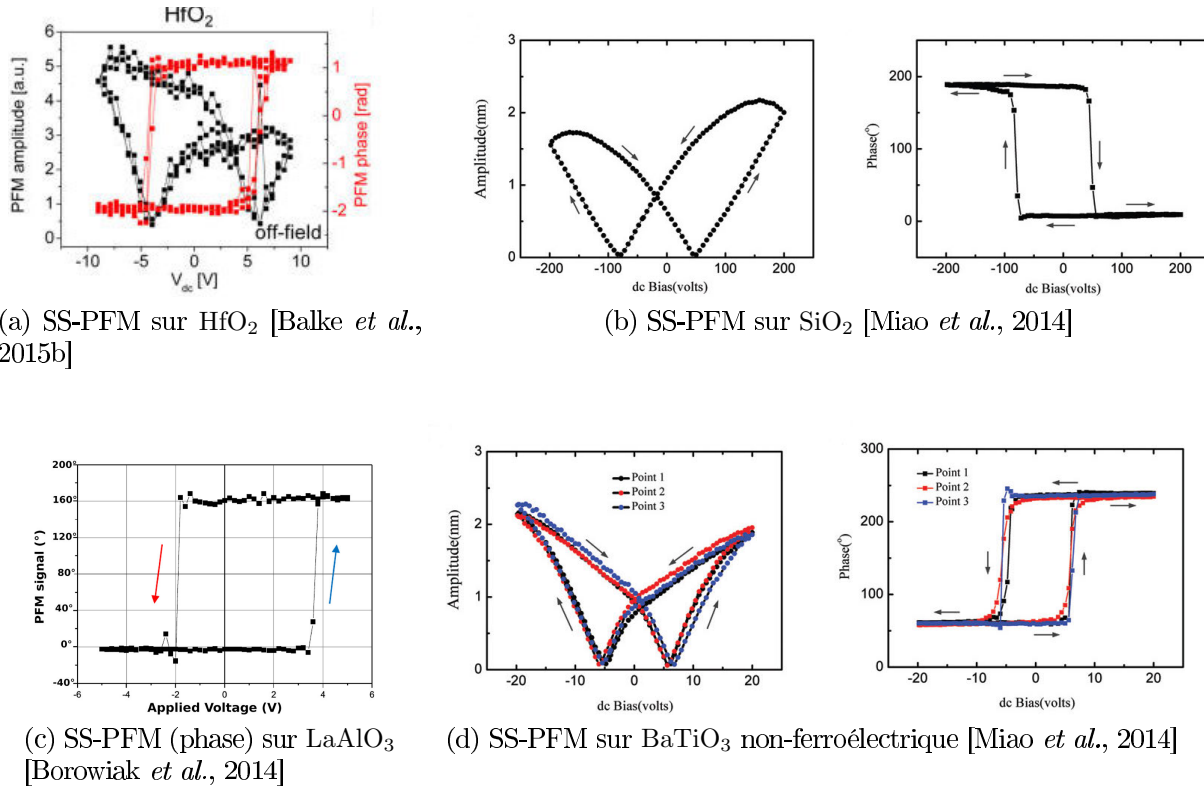


FIGURE 4.1 – Cycles de SS-PFM obtenus sur différents matériaux non-ferroélectriques dans la littérature

soumise à la contribution électromécanique (déformation piézoélectrique de la surface), la contribution électrostatique locale (due à l'interaction électrostatique entre la pointe et l'échantillon) et la contribution électrostatique non-locale (due à l'interaction capacitive entre le cantilever et l'échantillon).

L'amplitude de vibration totale peut alors s'écrire :

$$A = A_{piézo} + A_{el} + A_{enl} \quad (4.1)$$

Ce travail ne prend ni en compte les interactions électrochimiques pouvant se produire entre la pointe et l'échantillon sous atmosphère ambiante ni les mouvements ioniques/lacunaires possibles à l'intérieur du matériau.

La figure 4.2 montre deux diagrammes différents modélisés pour 3 constantes de raideurs différentes (0,1 ; 2,4 et 40 N/m). Le premier représente l'amplitude de vibration en fonction de la fréquence et de la tension excitatrice. Les résonances sont illustrées en blanc alors que les antirésonances sont en noir. Le second diagramme représente la valeur $A_{piézo}/(A_{piézo} + A_{el} + A_{enl})$ en fonction de la fréquence et de la tension. On observe que la contribution électrostatique non-locale (en vert) diminue à mesure que la constante de raideur de la pointe augmente. La zone verte des dia-

grammes devient quasiment inexistante pour la pointe la plus raide. La réponse piézoélectrique (en bleu) est fortement prépondérante lors de l'utilisation de faibles tensions d'excitation tandis que la contribution électrostatique locale (en rouge) devient dominante pour des tensions d'excitation importantes. Ce modèle a été confirmé par des expériences réalisées sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ et LiNbO_3 [Jesse *et al.*, 2006a].

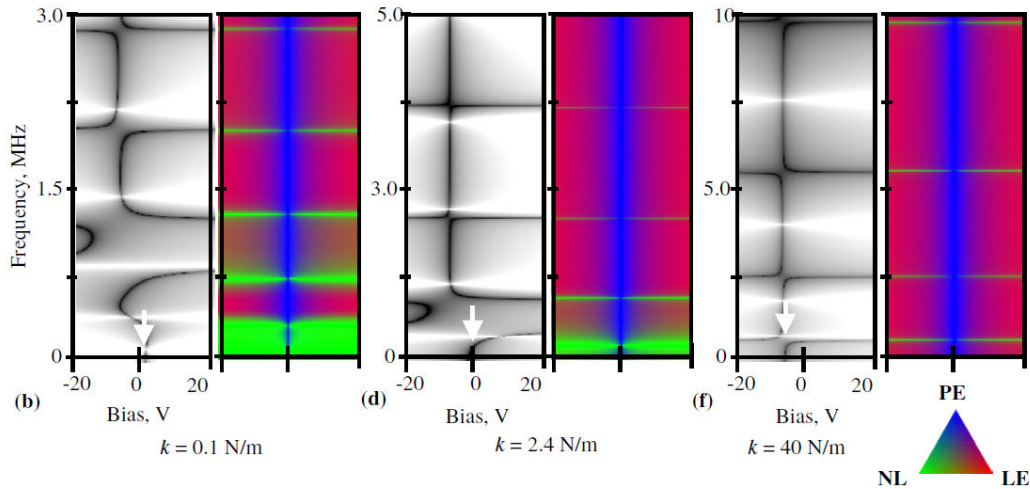


FIGURE 4.2 – Diagrammes de dépendance de l'amplitude par rapport à la fréquence et à la tension d'excitation (en noir et blanc). Diagrammes de réponse PFM calculés incluant les contributions électrostatiques locale et non-locale ainsi que la contribution électromécanique (en couleurs) [Jesse *et al.*, 2006a]

Jesse *et al.* ont démontré que les meilleures conditions pour l'imagerie et la spectroscopie PFM sont les suivantes :

- Une faible tension d'excitation V_{ac}
- Une forte constante de raideur du levier k
- Une haute fréquence permettant de maximiser la contribution verticale et minimiser la contribution latérale

En complément de cette étude, un autre travail réalisé par Seal *et al.* confirme que l'utilisation d'une haute fréquence améliore le signal PFM. La raideur inertielle du cantilever réduit la contribution électrostatique et améliore le contact électrique entre la pointe et l'échantillon à travers la couche de contamination en surface présente sous atmosphère ambiante. Ces auteurs montrent aussi que certains effets dus au spot laser et à la bande passante de la photodiode peuvent altérer le signal de piézoréponse. En effet, la largeur du spot laser a peut affecter l'amplitude de la réponse piézoélectrique pour $a \geq 2L/n$ avec L la longueur du levier et n le mode de vibration du levier (harmonique). De plus, une fréquence de travail élevée, supérieure à la fréquence de coupure de la photodiode dégrade le signal PFM [Seal *et al.*, 2007].

L'utilisation d'une pointe avec un revêtement en diamant dopé (conducteur) plutôt qu'un alliage PtIr est largement préconisée pour la PFM. Ce type de revêtement entraîne une meilleure reproductibilité des mesures, une meilleure stabilité du signal, un plus faible niveau de bruit et des images moins artéfactuelles. Les pointes à revêtement PtIr se dégradent plus rapidement durant le balayage perdant ainsi leur avantage en termes de haute résolution [Henrichs *et al.*, 2015].

Une autre condition énoncée par Kalinin *et al.* est de s'assurer que la pointe est correctement fixée à la surface pour avoir un contact mécanique fort entre la pointe et l'échantillon. Si l'indentation de la pointe n'est pas assez importante, le signal de piézoréponse peut se retrouver sensible aux contributions électrostatiques locales et non-locales [Kalinin & Bonnell, 2002]. Ceci impose le choix d'une force d'appui relativement importante lors de la PFM.

Afin de tenir compte des résultats de toutes ces études, nous utiliserons une pointe possédant un revêtement diamant dopé associé à un levier court pour bénéficier d'une constante de raideur élevée ($k \sim 40 \text{ N/m}$)¹. La fréquence de résonance libre de cette pointe est environ de 350 kHz et donc sa fréquence de résonance en contact se trouve proche $1,5 \text{ MHz}$. Cette pointe nous permet de satisfaire toutes les conditions énumérées ci-dessus. De plus, la force d'appui choisie est d'environ 100 nN correspondant, selon Kalinin *et al.*, à un régime d'indentation élevée et donc à un contact mécanique fort de la pointe avec la surface de l'échantillon.

4.1.2 Influence de l'atmosphère

4.1.2.1 Milieu ambiant : le problème de l'eau

La plupart des expérimentations PFM sont réalisées sous atmosphère ambiante. Or, la présence d'une couche d'eau en surface ainsi que la formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon, dû aux forces de capillarité, modifie les propriétés du contact pointe-échantillon. Berger *et al.* ont montré que la couche d'eau en surface participe aux forces d'adhésion entre la pointe et l'échantillon. Plus l'humidité relative de l'air augmente, plus l'épaisseur de la couche d'eau augmente, plus le ménisque d'eau devient large et épais [Weeks *et al.*, 2005] et plus les forces de capillarité sont importantes [Berger *et al.*, 1995]. Ce phénomène de ménisque d'eau est aussi observé pour le mode non-contact de l'AFM par Garcia *et al.*. La création d'un pont d'eau entre la pointe, qui n'est pas en contact avec la surface, et l'échantillon permet de réaliser la nano-oxydation du SiO_2 après application d'une tension [Garcia *et al.*, 1998]. En effet, l'eau pure (sans impuretés ioniques) possède une faible conductivité de $5,5 \mu\text{S/m}$ à 25°C due à la dissociation de l'eau [Light *et al.*, 2005]. Une très faible proportion de molécules d'eau se dissocie en ions H^+ et HO^- selon :



1. Pointe CDT-NCHR de chez Nanosensors

Cette valeur peut monter à $10 \mu S/m$ pour de l'eau distillée car le processus de déionisation de l'eau courante est imparfait. Des impuretés ioniques résiduelles augmentent légèrement la conductivité de l'eau distillée par rapport à l'eau pure.

L'eau est un bon conducteur ionique mais un médiocre conducteur électronique [Joshi *et al.*, 2003] en raison de l'absence d'électrons libres. Elle peut donc participer aux transports des charges électriques entre la pointe et l'échantillon. L'épaisseur de la couche d'eau adsorbée sur la surface peut varier de 0,1 à 1 nm pour les matériaux isolants [Ewing, 2006].

De plus, le ménisque d'eau entourant la pointe est le siège de phénomènes électrochimiques lorsque celle-ci devient polarisée. La dissociation de l'eau en H^+ et HO^- est amplifiée en présence d'un champ électrique.

Cette pellicule d'eau au contact de l'oxyde mince peut engendrer l'injection de lacunes d'oxygène dans un oxyde comme suit :



avec $V_O^{\bullet\bullet}$ la lacune d'oxygène (doublement chargée positivement), O_2 l'oxygène gazeux, O_O^x l'atome d'oxygène en position normale dans l'oxyde (dans son site d'oxygène) et e' l'électron. La notation de Kröger-Vink est utilisée pour décrire les défauts cristallins.

L'injection de protons peut aussi se produire selon :



avec H_i l'atome d'hydrogène en position interstitielle, H_i^\bullet l'atome d'hydrogène en position interstitielle chargé positivement et e' l'électron.

Les réactions électrochimiques de surface peuvent donc provoquer l'injection de lacunes d'oxygène, de protons mais aussi d'ions hydroxyles dans la couche mince [Kalinin *et al.*, 2011].

Cependant, la couche d'eau adsorbée n'est pas seulement responsable d'une contribution électrochimique néfaste. Elle joue aussi un rôle essentiel dans la stabilité des domaines ferroélectriques par un mécanisme d'écrantage de charges. En effet, les matériaux ferroélectriques étant polaires, la couche d'eau en surface apporte une compensation électrostatique de la charge induite par les dipôles ferroélectriques. La couche d'eau joue le même rôle qu'une électrode supérieure métallique. Spanier *et al.* ont déterminé, grâce à une modélisation *ab initio*, que les adsorbats atmosphériques liées entre autres à la couche d'eau en surface peuvent correctement compenser les charges électrostatiques. Les adsorbats électronégatifs comme HO , O et $HCOO$ peuvent compenser les charges de polarisation positives tandis que les adsorbats électropositifs comme H et HCO peuvent compenser les charges de polarisation négatives [Spanier *et al.*, 2006]. Cette compensation électrostatique permet de minimiser ou de supprimer le champ dépolarisant associé à ces charges polaires (cf. chapitre 1). Kalinin et Bonnell ont démontré qu'un phénomène d'écrantage des charges liées à

la polarisation électrique est à l'œuvre. Les propriétés électrostatiques de la couche mince ferroélectrique sont représentées par la charge de polarisation en surface $\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{n}$, avec \vec{P} le vecteur polarisation et \vec{n} le vecteur normal à la surface (cf. chapitre 1) et la charge d'écrantage associée σ_s , de polarité opposée [Kalinin & Bonnell, 2001].

On distingue quatre cas :

- $\sigma_s = 0$: il n'y a aucun écrantage de la charge de polarisation
- $\sigma_p > -\sigma_s$: il y a un écrantage partiel de la charge de polarisation
- $\sigma_p = -\sigma_s$: il y a un écrantage complet de la charge de polarisation
- $\sigma_p < -\sigma_s$: il y a sur-écrantage de la charge de polarisation

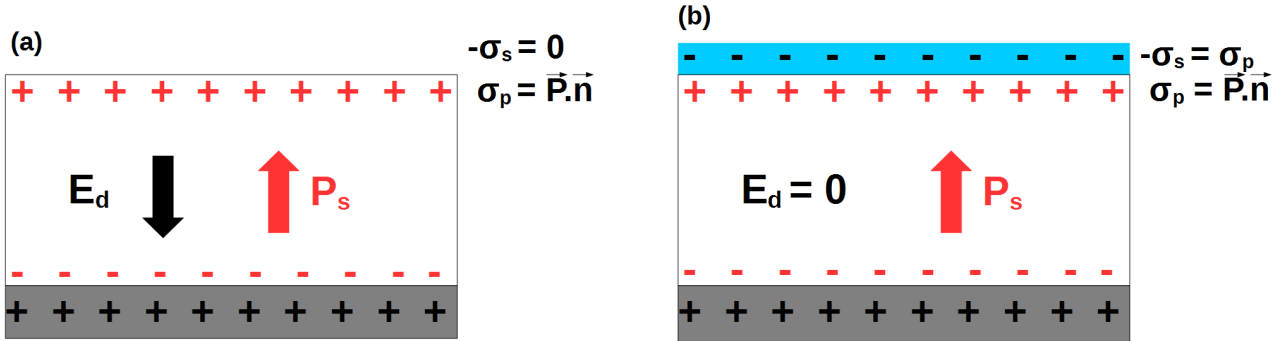


FIGURE 4.3 – Conditions d'écrantage des charges de polarisation. Sans écrantage provoquant l'apparition d'un champ dépolarisant E_d (a) et avec écrantage grâce à la couche d'eau adsorbée ($E_d = 0$) (b)

Tandis que l'absence totale d'écrantage de la charge de polarisation n'est pas favorable d'un point de vue électrostatique (figure 4.3a), les états d'écrantages partiel et complet dominent pour les surfaces ferroélectriques exposées à l'air (figure 4.3b). Le sur-écrantage peut se produire par une tension appliquée afin de provoquer le retournement de la polarisation d'un domaine [Chen *et al.*, 1999]. Plus précisément, Kim *et al.* montrent, dans une autre étude, que la pointe influence largement le mécanisme d'écrantage lors du retournement de la polarisation, notamment en apportant des charges par la pointe lors de l'application de la tension [Kim *et al.*, 2009].

Pour conclure, le milieu ambiant ne permet pas de contrôler les interactions électrochimiques se produisant entre la pointe polarisée, le ménisque d'eau et l'échantillon. Celles-ci peuvent être extrêmement dommageable pour le matériau et la mesure PFM. D'un autre côté, les conditions d'écrantage étant quasiment toujours partielles ou complètes, les charges de polarisation sont toujours convenablement écrantées, ce qui stabilise la polarisation spontanée.

4.1.2.2 Atmosphère d'azote

La solution pour limiter l'humidité relative est de contrôler l'atmosphère dans laquelle la mesure est réalisée. C'est pourquoi, le travail sous un flux de diazote gazeux peut être intéressant. En effet, la diminution de l'hygrométrie réduit, en théorie, les effets électrochimiques sans modifier les conditions d'écrantage électrostatiques. La couche d'eau adsorbée en surface est très fortement liée à la surface et sera toujours présente même pour des faibles valeurs d'humidité relative. La compensation électrostatique de la charge de polarisation et la stabilité des domaines doivent donc être préservées. L'injection d'azote dans l'enceinte de mesure nous permet de diminuer l'humidité relative et de la stabiliser à une valeur de 7%. Cet assèchement de l'air s'accompagne d'un chauffage à 80 °C pendant 15 minutes afin de « flasher » l'échantillon et de désorber un maximum d'eau. Malheureusement, cette configuration ne permet pas de contrôler l'eau adsorbée présente sur la pointe AFM.

4.1.2.3 L'Ultravide

La solution la plus avantageuse pour éliminer les problèmes dus à l'atmosphère consiste à réaliser les mesures sous ultravide afin de réduire drastiquement les interactions électrochimiques qui pourraient se produire entre la pointe, l'échantillon et la couche d'eau. L'ultravide permet de descendre jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} mbar.

Nous savons que la conduction lacunaire (et/ou ionique) influence le signal PFM. Il est donc intéressant de supprimer les interactions électrochimiques entre l'atmosphère, la pointe et l'oxyde. Cependant, l'atmosphère d'ultravide ne permet pas de contrôler des lacunes intrinsèques du matériau qui sont produites lors de leur fabrication. Elle permet seulement d'étudier les propriétés intrinsèques du matériau, sans modification de l'oxyde après croissance par des phénomènes électrochimiques extérieurs. Nous verrons, notamment, dans le chapitre 6, que la couche d'eau présente sous atmosphère ambiante peut modifier les propriétés électriques d'un oxyde mince de BaTiO₃.

Cependant, en plus du contrôle des effets électrochimiques, le travail sous ultravide peut aussi modifier aussi les conditions de compensation électrostatique de la couche mince. En effet, la compensation étant précédemment assurée par les adsorbats atmosphériques pour l'interface supérieure du film, la disparition de ces adsorbats affecte l'équilibre électrostatique du film. Les conditions d'écrantage par les charges libres du métal de l'électrode inférieure restent inchangées sous ultravide. Néanmoins, même dans le vide secondaire il reste une densité minimale d'espèces qui, combinées aux charges provenant potentiellement du ferroélectrique lui-même, peuvent produire un écrantage non-nul [Ivanchik, 1993]. On considère donc que l'écrantage de la charge de polarisation est vraiment faible mais non-nul : $\sigma_s \rightarrow 0$ mais $\neq 0$. Ce phénomène peut provoquer l'apparition d'un fort champ dépolarisant comme vu en figure 4.3a.

Malheureusement, nous avons été confronté à la limitation technique de la bande passante de

l'électronique liée à la photodiode du microscope *Omicron VT XA* possédant une fréquence de coupure aux alentours de 500 kHz . Ceci a rendu l'utilisation des pointes CDT-NCHR impossible en DFRT-PFM sous ultraviolet car leur fréquence de résonance de contact se situe au delà du MHz . Nous utiliserons donc, à défaut, les pointes PtIr possédant une fréquence de résonance de contact plus faible ($\sim 350\text{ kHz}$).

4.1.2.4 Conclusion

La limitation des phénomènes électrochimiques liés à la couche d'eau adsorbée en surface est nécessaire afin de ne pas modifier les propriétés intrinsèques des oxydes. Elle passe par la diminution ou la suppression de cette dernière. Cependant, la couche d'eau est importante pour la stabilité des domaines ferroélectriques : elle est responsable des mécanismes d'écrantage électrostatique des charges de polarisation. Cette pellicule d'eau est donc bénéfique pour la stabilité des domaines mais défavorable d'un point de vue électrochimique à cause des réactions produites entre l'eau et la pointe polarisée.

4.1.3 Influence des paramètres de mesures

4.1.3.1 Temps de relaxation

Comme évoqué en chapitre 2, il existe deux façons distinctes de réaliser des cycles de SS-PFM : la première dite « rémanente » (ou off-field), où on mesure la vibration du levier lorsque la tension continue est relâchée, contrairement à la seconde dite « en champ » (on-field) où la vibration est mesurée lorsque la tension continue est encore appliquée.

Le temps de relaxation des cycles rémanents est un paramètre important. Par exemple, pour les matériaux relaxeurs, plus l'attente est longue avant de réaliser la mesure plus le matériau aura le temps de se relaxer.

4.1.3.2 Tension excitatrice

L'influence de la tension sinusoïdale sur les cycles SS-PFM a été montrée dans la littérature par Strelcov *et al.*. En effet, il est logique qu'une tension d'excitation d'amplitude supérieure aux tensions coercitives du matériau provoque l'effondrement du cycle d'hystérésis rémanent. Ce phénomène est visible sur la figure 4.4a. Le signal d'excitation fait basculer la polarisation du domaine ferroélectrique à chaque demi-période en fonction de polarité de la tension. Pour les cycles en champ, lorsque V_{ac} augmente on remarque que les cycles deviennent plus étroits (figure 4.4b). De plus, les deux états de polarisation des cycles en champ sont maintenus par la tension continue appliquée pendant la mesure [Strelcov *et al.*, 2012]. On observe que la hauteur et la largeur des cycles en champ et rémanents diminuent avec l'augmentation du V_{ac} (figure 4.4c et figure 4.4d).

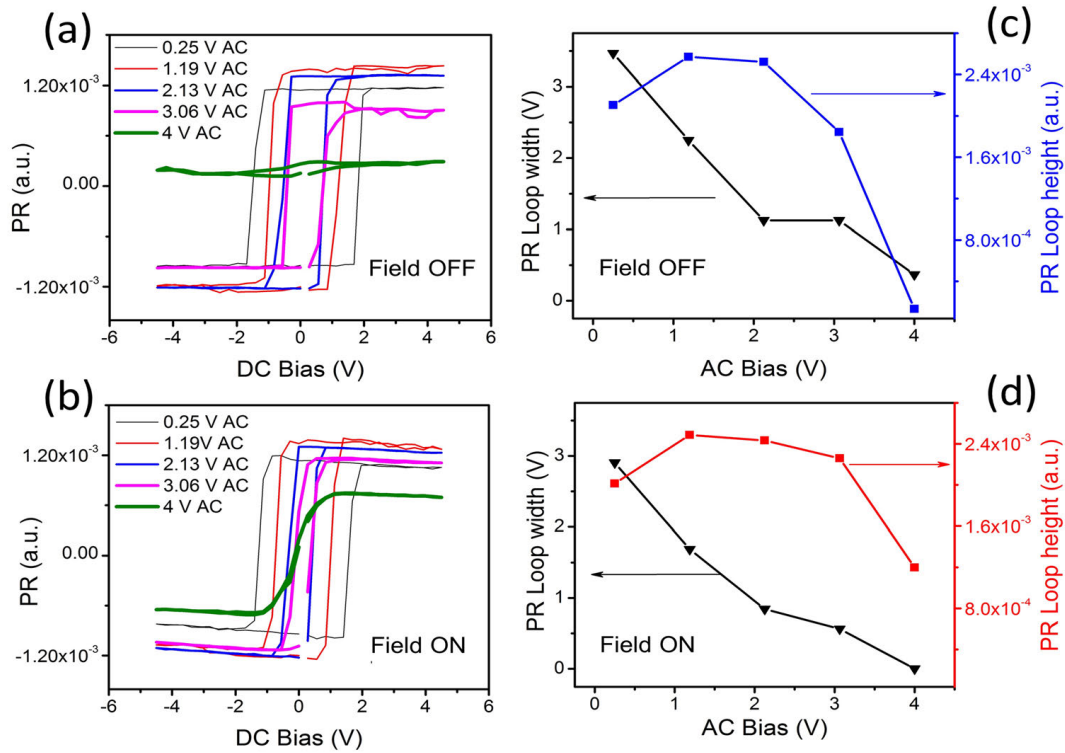


FIGURE 4.4 – Evolution du cycle d’hystérésis de SS-PFM ($A\cos\varphi$) avec V_{ac} qui varie pour (a) les cycles off-field et (b) les cycles on-field. La dépendance des paramètres des cycles (hauteur et largeur) en fonction de V_{ac} est montrée pour les cycles off-field en (c) et onfield en (d). [Strelcov *et al.*, 2012].

Afin d’éviter ce phénomène, nous effectuons nos mesures avec des tensions d’excitation relativement faibles rendues possible par le mode DFRT. Cette observation expérimentale est compatible avec le travail de Jesse *et al.* cité en section 4.1.1 où la même recommandation a été faite mais pour des raisons différentes (minimisation de la contribution électrostatique) [Jesse *et al.*, 2006a].

Balke *et al.* montrent un exemple de l’influence de la tension sinusoïdale sur une couche mince non-ferroélectrique de HfO_2 [Balke *et al.*, 2015b]. Les cycles rémanents obtenus sur HfO_2 (figure 4.5a) sont similaires à ceux réalisés sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (figure 4.5b). En faisant varier V_{ac} , les auteurs se sont aperçus que les cycles sur HfO_2 ne dépendent pas de la tension excitatrice, comme on peut le voir sur la figure 4.6b. Effectivement, le cycle ne s’écroule pas quand V_{ac} devient supérieur aux tensions coercitives apparentes. On peut donc avancer que les cycles SS-PFM rémanents obtenus ne sont pas d’origine ferroélectrique. De plus, la forme des cycles en champ révèle une origine purement électrostatique de ces cycles (cf. chapitre 2).

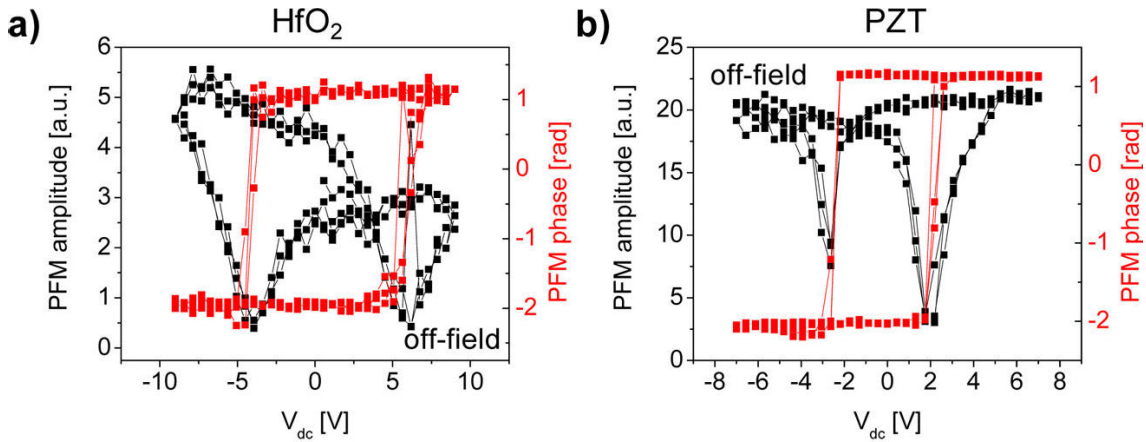


FIGURE 4.5 – Cycles SS-PFM en phase (rouge) et en amplitude (noire) pour (a) HfO_2 et (b) $Pb(Zr, Ti)O_3$ [Balke *et al.*, 2015b]

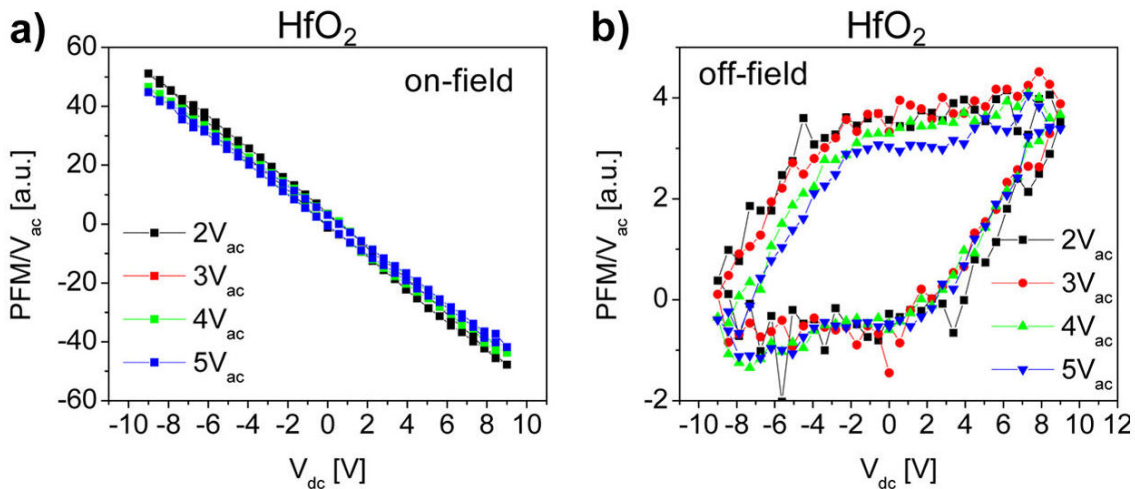


FIGURE 4.6 – Cycles SS-PFM $A \cos \varphi$ (a) on-field et (b) off-field en fonction de V_{ac} pour HfO_2 [Balke *et al.*, 2015b]

4.2 Résultats

Dans cette partie, nous exposons les résultats de mesure obtenus pour les différentes conditions expérimentales dans le but de les comparer. Dans un premier temps, les mesures sont réalisées sur un film mince de $Pb(Zr, Ti)O_3$ puis sur $LaAlO_3$ amorphe.

4.2.1 $Pb(Zr, Ti)O_3$: un ferroélectrique en toutes circonstances

$Pb(Zr, Ti)O_3$ est un ferroélectrique classique que nous avons testé dans de nombreuses conditions expérimentales afin de visualiser leur influence sur le signal de piézoréponse.

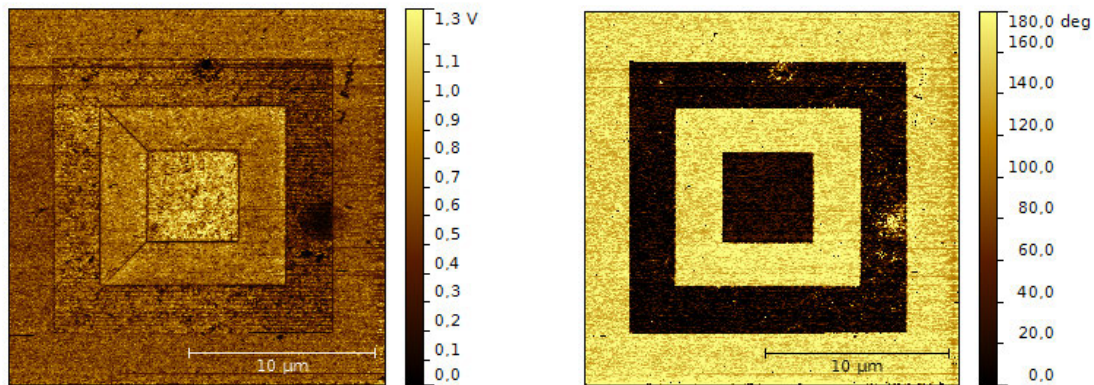
On respecte la procédure suivante afin d'effectuer toujours la même série de mesure. Avant tout, il faut obtenir un spectre de résonance en fréquence, sur l'amplitude et la phase, permettant de paramétrer la détection synchrone et le régulateur PID pour la mise en place du suivi de la

fréquence de résonance de contact. Par la suite, nous effectuons une série d'écritures de domaines ferroélectriques sur le matériau suivie d'une visualisation de ces domaines en DFRT-PFM. Puis enfin, on réalise des cycles SS-DFRT-PFM rémanents afin d'obtenir les tensions coercitives locales par une mesure spectroscopique.

4.2.1.1 Atmosphère ambiante et pointe à faible raideur

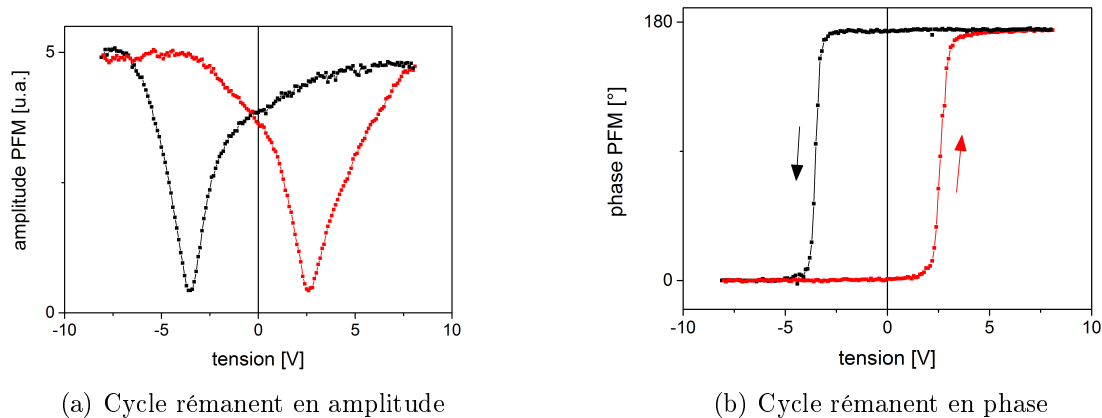
Les premières conditions choisies ont une sensibilité importante à la contribution électrostatique mais possèdent des conditions d'écrantage électrostatique idéales.

Certaines mesures montrées dans cette section, en particulier l'imagerie des domaines et les cycles rémanents, ont déjà été exposées en chapitre 3. Elles sont reprises ici pour contextualiser l'étude de l'influence des conditions expérimentales sur la mesure PFM.



(a) Amplitude DFRT-PFM

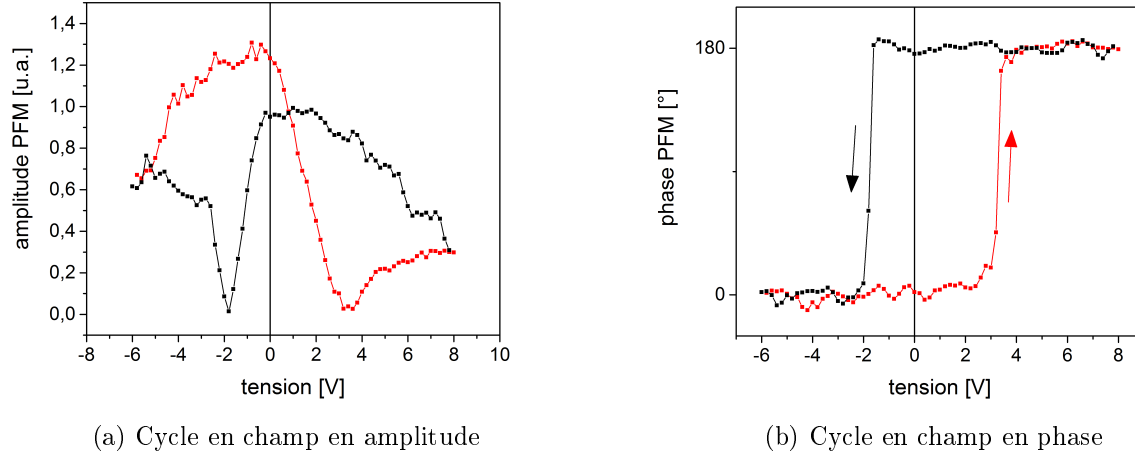
(b) Phase DFRT-PFM

FIGURE 4.7 – Imagerie de domaines réalisée avec une pointe à faible k 

(a) Cycle rémanent en amplitude

(b) Cycle rémanent en phase

FIGURE 4.8 – SS-PFM off-field réalisé avec une pointe à faible k


 FIGURE 4.9 – SS-PFM on-field réalisé avec une pointe à faible k

La figure 4.7 représente trois domaines différents de $15 \times 15 \mu m^2$, $10 \times 10 \mu m^2$ et $5 \times 5 \mu m^2$ inscrits durant trois cycles d'écriture distincts avec des tensions respectives de $+5V$, $-5V$ et $+5V$ appliquées sur l'électrode inférieure. Les images PFM de ces domaines montrent que $Pb(Zr, Ti)O_3$ se comporte en accord avec la théorie. En effet, la phase entre les deux états de polarisation c^+ et c^- vaut 180° et l'amplitude est constante entre c^+ et c^- avec des frontières de domaines non-vibrantes. De plus, la rétention des états de polarisation des domaines est observée 48 heures après l'écriture. Les domaines sont donc stables dans le temps.

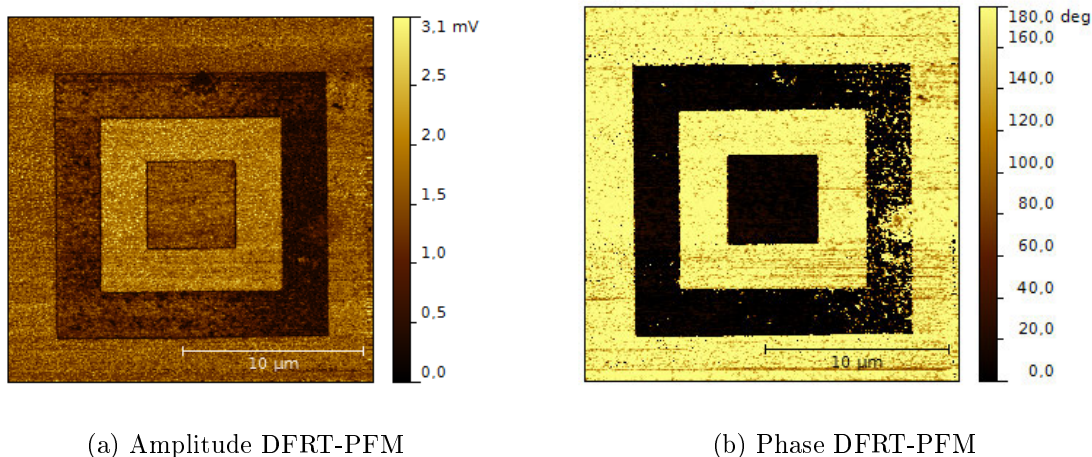
Par la suite, des cycles de SS-DFRT-PFM sont réalisés. La figure 4.8 représente des cycles rémanents tandis que la figure 4.9 montre des cycles en champ. Ces deux séries de mesures se comportent de façon optimale pour un ferroélectrique (cf. chapitre 2). Leur forme et leur sens de rotation sont ceux attendus pour ce type de matériau. Le cycle d'amplitude on-field (figure 4.9a) montre l'influence de la force électrostatique comparé au cycle off-field car la mesure est réalisée avec la tension continue appliquée. Les contributions électrostatique et électromécanique sont alors intriquées.

Toutes ces mesures convergent en faveur de l'origine ferroélectrique du signal PFM dans tous les cas de figures : domaines, cycles rémanents et en champ.

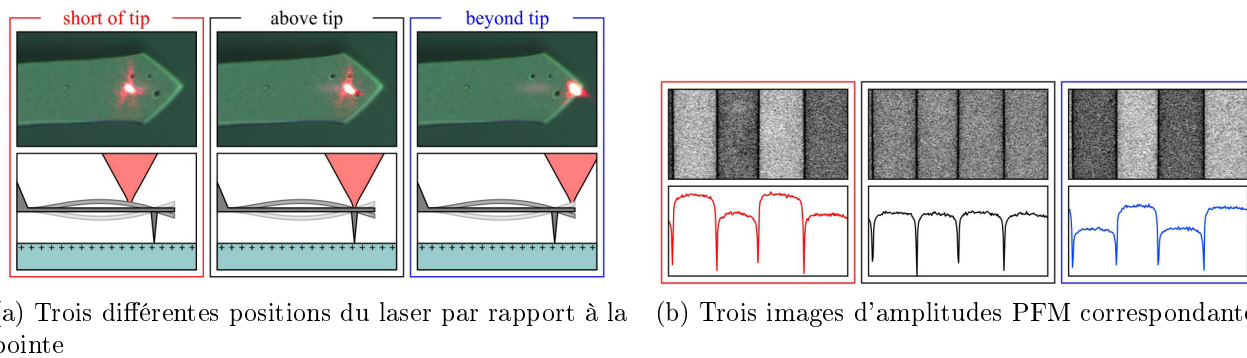
4.2.1.2 Atmosphère ambiante et pointe à forte raideur

Dans la section 4.1.1, il a été démontré que l'influence des contributions électrostatiques sur la mesure PFM peut être diminuée. Pour cela, des conditions de mesure ont été énoncées et doivent être respectées afin de garantir un signal PFM plus fiable. Ainsi, nous utilisons une pointe raide ($k = 40 N/m$) possédant un revêtement en diamant dopé.

La figure 4.10a et la figure 4.10b montrent des images PFM sur les mêmes domaines que la section précédente mais réalisées avec la nouvelle pointe.

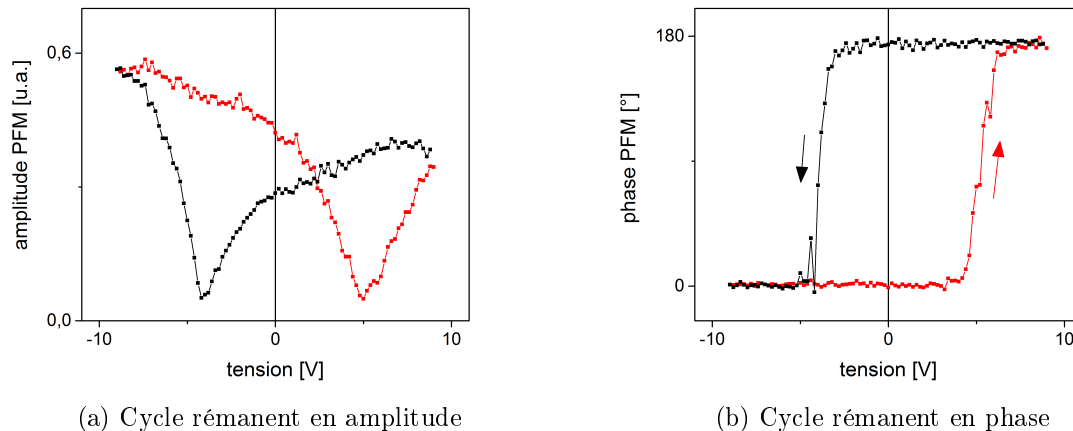
FIGURE 4.10 – Imagerie des domaines réalisée avec une pointe à k élevé

On remarque que l'image de l'amplitude est légèrement différente de celle de la section précédente. En effet, l'image n'est plus tout à fait en accord avec la théorie. On visualise clairement que les domaines c^+ et c^- ne vibrent plus exactement à la même amplitude. Ce phénomène peut s'expliquer par le réglage du laser sur la pointe. Labuda *et al.* ont montré que le positionnement du laser sur le levier influence l'amplitude de vibration sur les domaines en opposition de phase [Labuda & Proksch, 2015]. La figure 4.11 montre la corrélation entre le positionnement du laser sur le levier et les images d'amplitude PFM associées. La meilleure position pour le réglage du laser se situe à l'aplomb de la pointe. Dès que le laser se décale par rapport à cette position, on observe une plus forte amplitude de vibration d'un domaine par rapport à l'autre (c^+ ou c^-).

FIGURE 4.11 – Illustration du décalage d'amplitude entre les c^+ et c^- par rapport au positionnement du laser sur le levier [Labuda & Proksch, 2015]

Le déphasage entre les domaines opposés est bien de 180° et une bonne rétention des domaines dans le temps est observée. Le même phénomène sur les cycles de SS-DFRT-PFM en amplitude est montré en figure 4.12a où les amplitudes pour c^+ et c^- sont légèrement différentes.

Nous observons, avec la pointe raide, quasiment les mêmes résultats qui ont été obtenus avec la pointe à faible raideur d'un point de vue qualitatif (section 4.2.1.1). Uniquement une légère


 FIGURE 4.12 – SS-PFM off-field réalisé avec une pointe à k élevé

variation de l'amplitude de vibration des domaines en opposition de phase a été observée et expliquée. Néanmoins, d'un point de vue quantitatif, il est compliqué de comparer les valeurs des tensions coercitives car les différentes pointes utilisées possèdent des travaux de sorties différents ainsi que des diamètres de pointe différents. Nous pouvons cependant considérer que la contribution responsable du signal PFM est la même dans les deux systèmes, à savoir la contribution piézoélectrique.

4.2.1.3 Atmosphère d'azote et pointe à forte raideur

Suite au changement de la pointe, nous faisons varier l'atmosphère de mesure. Nous travaillons en atmosphère sèche. La figure 4.13 et la figure 4.14 montrent la même série de mesure avec une atmosphère d'azote gazeux. On observe clairement qu'il n'y a aucune différence sous air ou sous azote. De plus, la rétention sous azote du contraste PFM est aussi très bonne.

Pour conclure, on considère que les conditions d'écrantage avec une humidité relative de 7% sont aussi efficaces que celles à atmosphère ambiante. Cependant, le gain concernant la réduction des phénomènes électrochimiques semble relativement faible. Le ménisque d'eau est toujours bien présent et les interactions électrochimiques aussi.

Le signal PFM généré sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ semble toujours de bonne qualité et indépendant de la pointe ou de l'atmosphère. Ceci est sûrement dû aux coefficients piézoélectriques élevés (une centaine de pm/V [Lian & Sottos, 2000]) et à la constante diélectrique forte qu'il possède à la frontière morphotrope [Berlincourt, 1971]. Ces caractéristiques impliquent une prédominance du régime piézoélectrique indépendamment des conditions de mesures.

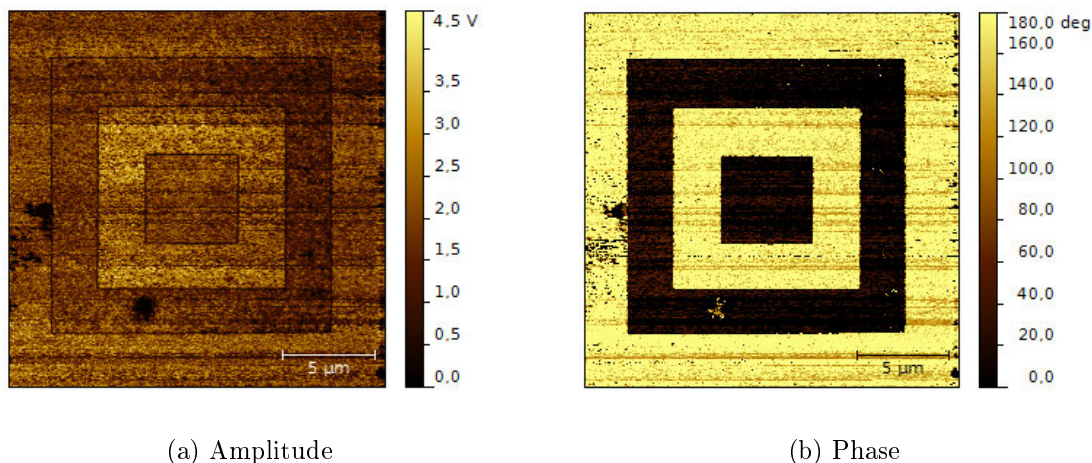
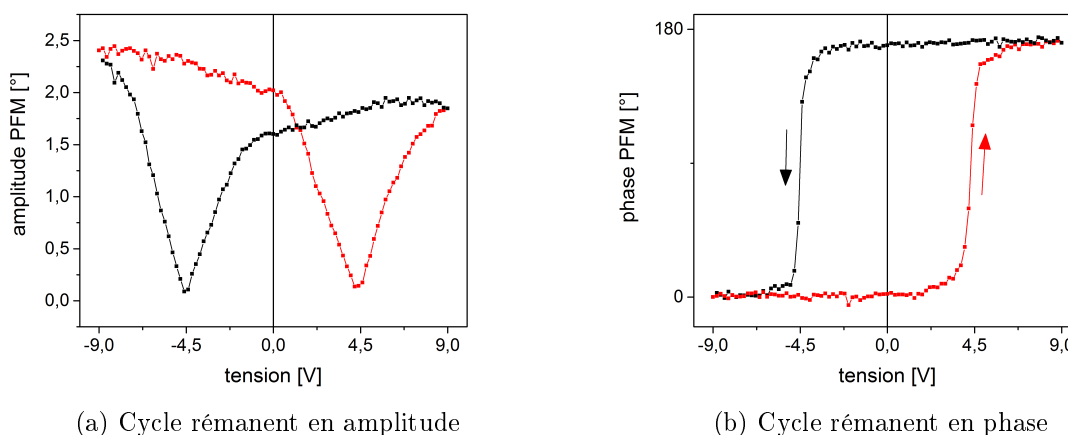


FIGURE 4.13 – Imagerie de domaines sous atmosphère d’azote et pointe à forte raideur

FIGURE 4.14 – SS-PFM réalisé avec une pointe à k élevé et sous atmosphère d’azote

4.2.1.4 Atmosphère contrôlée et pointe à faible raideur

Les expérimentations réalisées sous air et sous atmosphère contrôlée d’azote avec une pointe raide mettent en évidence la ferroélectricité du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Cependant afin d’éviter tout phénomène électrochimique entre le milieu ambiant et l’oxyde mince des mesures DFRT-PFM sous ultravide sont effectuées.

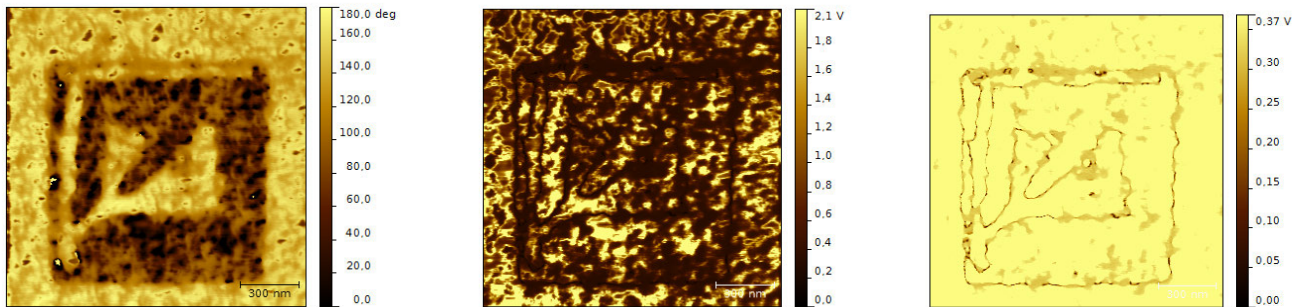
Les facteurs de qualité de résonance des leviers sous ultravide étant beaucoup plus importants qu’en milieu ambiant, il faut être particulièrement attentif aux réglages des paramètres concernant le suivi de fréquence pour la DFRT. Comme nous l’avons vu, la bande passante de l’électronique est limitée et nous impose l’utilisation d’une pointe à faible constante de raideur pour rester dans une faible gamme de fréquence.

La céramique piézoélectrique du microscope *Omicron* ne permet pas des balayages de grandes tailles. Ainsi, nous étudierons des domaines de tailles plus modestes.

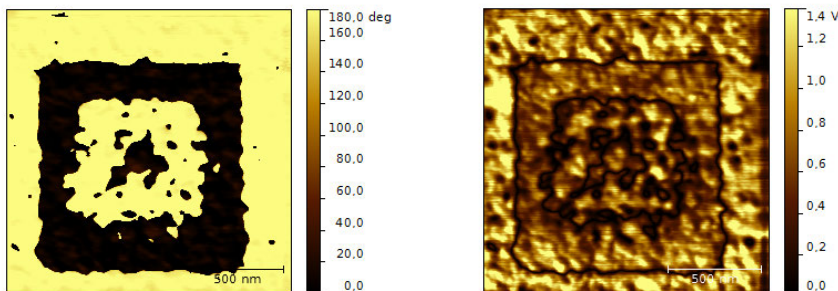
Dans un premier temps, des domaines de $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ et $500 \times 500 \text{ nm}^2$ sont réalisés. La figure 4.15 montre la comparaison de ces domaines sous ultravide et sous air.

Les figures 4.15a et 4.15d montrent les images de phase PFM, respectivement sous ultravide et sous air. Il y a bien 180° entre c^+ et c^- , cependant sous ultravide le contraste du domaine extérieur est moins homogène par rapport au même domaine sous air. De plus, on observe clairement que certains grains de la zone « vierge » sont orientés de façon opposée à la pré-polarisation du matériau c^- indépendamment de l'atmosphère.

Sur les images d'amplitude (figure 4.15b sous ultravide et figure 4.15e sous air), nous observons des zones faiblement vibrantes sur une surface plus importante sous ultravide (domaines en bande) sûrement dues aux conditions d'écrantage électrostatiques différentes. La figure 4.15c représente l'image d'amplitude sous ultravide filtrée afin de mieux distinguer les frontières de domaines. Cette image montre que les parois de domaines restent les zones les moins vibrantes de l'image. Ivanchik *et al.* ont prouvé qu'en l'absence de charges d'écrantage électrostatique, les électrons et les trous intrinsèques à la couche mince ferroélectrique peuvent participer à la compensation électrostatique [Ivanchik, 1993]. Néanmoins, ces charges élémentaires peuvent être largement insuffisantes pour écranter complètement les dipôles ferroélectriques ($\sigma_p \gg -\sigma_s$).



(a) Phase DFRT-PFM sous ultravide (b) Amplitude DFRT-PFM sous ultravide (c) Amplitude DFRT-PFM filtrée sous ultravide



(d) Phase DFRT-PFM sous air (e) Amplitude DFRT-PFM sous air

FIGURE 4.15 – Comparaison des imageries de domaines ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ et $500 \times 500 \text{ nm}^2$) sous ultravide et sous air

On observe, sur les images en ultraviolet, un rebasculement de la polarisation sur le trajet de la pointe, en fin d'écriture, lorsque celle-ci est à la masse et retourne à sa position initiale (en bas à gauche). Ce rebasculement de la polarisation est indépendant de l'état de polarisation. Les domaines c^+ basculent en c^- et inversement. Chong *et al.* ont modélisé le mécanisme de retournement de la polarisation et ont démontré qu'il est principalement dû à l'application d'un champ externe. Les fluctuations thermiques n'influencent que peu le basculement de la polarisation [Chong *et al.*, 2008]. Nous faisons donc l'hypothèse que ce retournement de domaine est dû à la pointe reliée à la masse qui modifie ponctuellement les conditions d'écrantage électrostatique à son passage. La pointe se comporte comme une électrode supérieure dont les charges libres du métal (PtIr) viennent compenser localement les charges induites par le matériau ferroélectrique, la compensation électrostatique est alors complète ou partielle ($\sigma_p \geq -\sigma_s$). Ensuite la pointe bouge et la zone du matériau où les charges étaient compensées se retrouve dans une compensation nulle ou très faible ($\sigma_p \gg -\sigma_s$). Le champ électrostatique vu aux bornes du matériau (champ dépolarisant) à ce moment là est important et abrupt, provoquant le retournement du domaine indépendamment de son orientation.

De plus, sous air nous avons aussi observé un phénomène de retournement de polarisation lorsque la pointe est mise à la masse, après écriture et replacée à sa position initiale située au centre de l'image (figure 4.15d) pour le microscope *NT - MDT Ntegra*. Les configurations des positions initiales diffèrent en fonction des microscopes utilisés. Ce phénomène ressemble à un retournement de domaine antiparallèle observé dans de nombreuses études de la propagation des domaines en pointe fixe dans les mono-cristaux (comme LiTaO_3 [Dahan *et al.*, 2006, Brugère, 2011]). Le domaine ferroélectrique s'étend sous la pointe, dans la direction z , jusqu'à sa fixation sur l'électrode inférieure et s'étend ensuite dans la direction radiale, mais lors du relâchement de la tension un domaine orienté de façon opposée se crée sous la pointe (domaine antiparallèle). Dahan *et al.* attribuent ce retournement au ménisque d'eau présent entre la pointe et l'échantillon [Dahan *et al.*, 2006].

Kholkin *et al.* proposent l'interprétation suivante (illustrée en figure 4.16) : lors de l'application de la tension, des charges sont injectées et piégées sous la pointe juste sous la surface de l'échantillon puis la tension est relâchée. C'est alors qu'un champ interne, qui peut être d'intensité égale à celui appliqué, est ressenti aux bornes de la couche mince, ce qui provoque le retournement du domaine [Kholkin *et al.*, 2007b]. Dans notre cas, ce phénomène se produit après l'écriture du domaine interne. La pointe revient à sa position d'origine au centre de l'image. Le champ électrique externe est ensuite relâché, ce qui provoque le retournement du domaine sous la pointe. La nature des charges piégées sous la pointe est dans notre cas positive. Ce ne sont donc pas des électrons piégés comme le propose Kholkin *et al.* mais des espèces chargées positivement comme des cations (H^+) par exemple (cf. section 4.1.2.1).

Zeng *et al.* ont montré, sur $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, que plus la diminution de pression

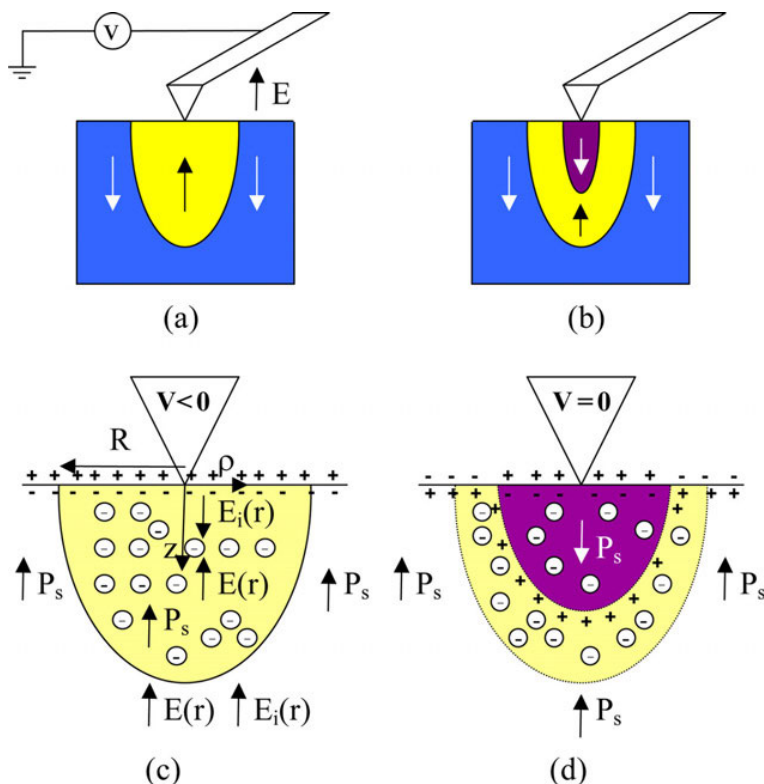


FIGURE 4.16 – Modèle proposé pour la formation du domaine antiparallèle par Kholkin *et al.* [Kholkin *et al.*, 2007b]

est importante (jusqu'à 10^{-6} mbar), plus les conditions d'écrantage sont modifiées et plus les domaines ferroélectriques deviennent instables [Zeng *et al.*, 2003]. Cependant, les mesures PFM sont renouvelées 24 heures plus tard notre cas. Les domaines lithographiés sont toujours présents et leur morphologie n'a pas été modifiée.

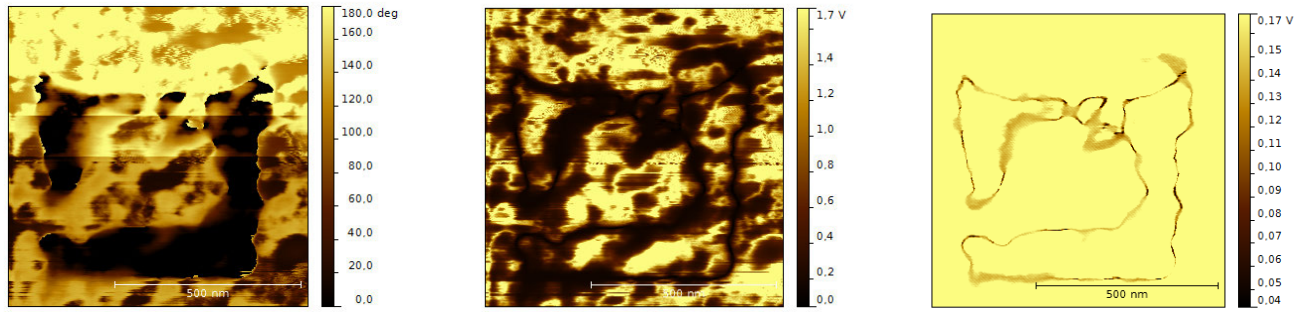
Dans un second temps, nous réduisons encore la taille des domaines étudiés : 400×400 nm² pour le domaine extérieur et 200×200 nm² pour le domaine intérieur afin d'observer à plus petites échelles le comportement des domaines ferroélectriques pour la couche mince de Pb(Zr, Ti)O₃.

A ces dimensions, on observe l'influence des grains de la couche mince sur les domaines créés. En effet, ces derniers sont délimités par les joints de grains indépendamment de l'atmosphère (figure 4.17).

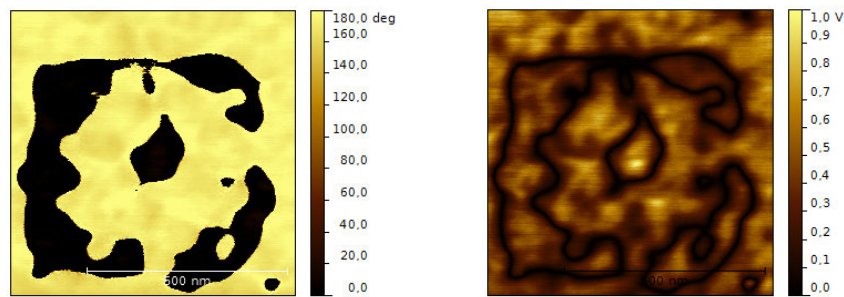
De plus, ces figures montrent que certains grains ne se retournent pas ou ont déjà rebasculé avant la première lecture. Que ce soit sous ultravide ou à l'air, les domaines carrés lithographiés ne sont pas complets et possèdent des frontières de domaines suivant les joints de grains du film.

La présence du domaine antiparallèle en milieu d'image sous air est encore observable à cause de la présence du ménisque d'eau. L'image d'amplitude ultravide (figure 4.17b) montre qu'il y a plus de zones non-vibrantes (ou faiblement vibrantes) sous ultravide que sous air (figure 4.17e).

De plus, l'image de phase sous air (figure 4.17d) révèle la pré-polarisation de la couche mince, qui



(a) Phase DFRT-PFM sous ultravide (b) Amplitude DFRT-PFM sous ultravide (c) Amplitude DFRT-PFM filtrée sous ultravide



(d) Phase DFRT-PFM sous air (e) Amplitude DFRT-PFM sous air

FIGURE 4.17 – Comparaison des imageries de domaines ($400 \times 400 \text{ nm}^2$ et $200 \times 200 \text{ nm}^2$) sous ultravide et sous air

a déjà été observée à plus grande échelle (cf. section 4.2.1.1). Tandis que sous ultravide (figure 4.17a) plusieurs contrastes différents apparaissent. Nous faisons l'hypothèse que les zones non-vibrantes de l'image d'amplitude appartiennent à des domaines c qui ont basculé en domaines a . Les différents contrastes en phase correspondent à des domaines c^- (état préférentiel) devenus c^+ ou a .

L'absence d'adsorbats atmosphériques à la surface du ferroélectrique modifie les conditions d'écrantage et force la couche mince à se réorganiser pour retrouver son équilibre électrostatique. On voit bien que la polarisation spontanée n'a pas disparu. Le champ dépolarisant a donc été compensé par un autre mécanisme qui pourrait être le mécanisme de Landau-Lifshitz (cf. chapitre 1) qui réorganise les domaines ferroélectriques pour que la couche mince soit électrostatiquement stable. Ce mécanisme implique le retournement de domaines c à 180° (c^- en c^+) ainsi que des domaines c en domaine a (basculement de 90°) qui sont appelés domaines de fermeture (figure 4.18). Les charges libres de la couche mince (trous et électrons) ne sont pas assez nombreux pour assurer la compensation électrostatique de la polarisation à eux seuls [Zeng *et al.*, 2003]. La couche mince de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ opère donc une transition : elle passe de monodomaine à l'air ambiant à polydomaine sous ultravide.

Dans ce cas, il aurait été intéressant de pratiquer une mesure de PFM latérale afin de visualiser

les domaines *a*. Cependant, la PFM latérale s'est révélée impossible à réaliser pour des raisons techniques car la fréquence de résonance latérale de contact est toujours plus importante que la fréquence de résonance verticale de contact [Zelisko *et al.*, 2014, Balke *et al.*, 2011]. En effet, pour la pointe utilisée, la valeur $f_{contact}$ verticale vaut environ 350 kHz alors que $f_{contact}$ latérale est trouvée aux alentours de 1 MHz (sous air). On se trouve donc au delà de la fréquence de coupure de l'électronique de la photodiode du microscope *Omicron VT XA*.

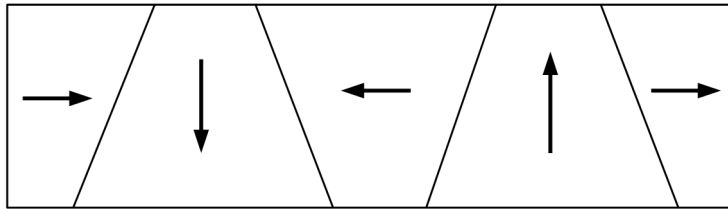


FIGURE 4.18 – Mécanisme de compensation Landau-Lifshitz du champ de dépolérisation

L'écriture des domaines dans ce système de compensation Landau-Lifshitz perturbe l'équilibre électrostatique de la compensation mise en place par le matériau pour contrer le champ dépolérisant. En effet, on force la partie du matériau sous la pointe polarisée à se réorienter selon le sens du champ électrique appliqué.

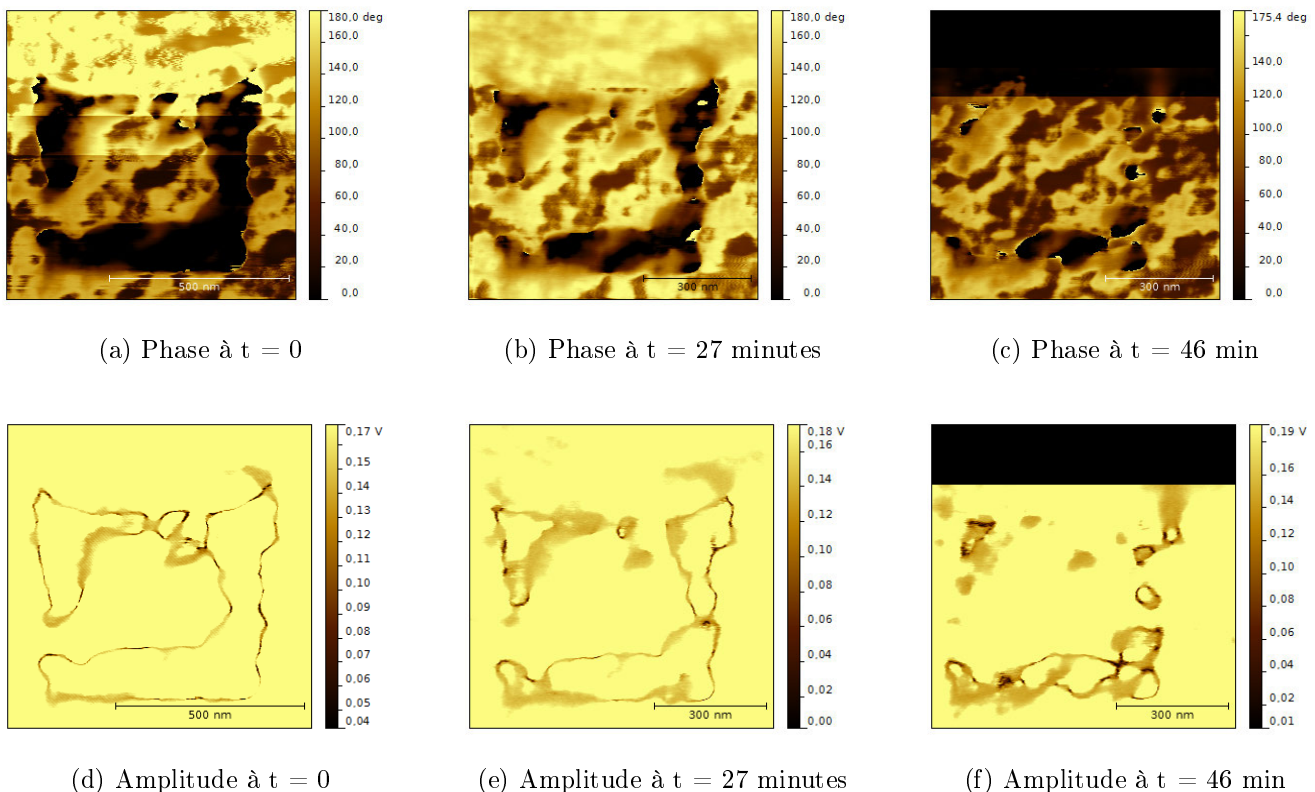


FIGURE 4.19 – Evolution des domaines sous ultraviolet au cours du temps sur la phase (a,b,c) et l'amplitude filtrée (d,e,f)

La perturbation générée par l'écriture des domaines est telle que la stabilité des domaines s'en trouve affectée. La figure 4.19 montre l'évolution des domaines de $400 \times 400 \text{ nm}^2$ et $200 \times 200 \text{ nm}^2$ dans le temps sous ultravide. On voit que la stabilité des domaines écrits dans une compensation de type Landau-Lifshitz n'est pas stable. La couche mince cherche donc à retrouver sa stabilité en faisant rebasculer les domaines écrits dans un état stable.

Dans le milieu ambiant, ces domaines sont stables (figure 4.17e et figure 4.17d) alors que sous ultravide, ils disparaissent complètement après une heure environ. Nous avons déjà vu que les domaines de plus grande taille ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$) sont beaucoup plus stables sous ultravide en comparaison des plus petits domaines (testés après plus de 24 heures).

Nous supposons que cette instabilité est due à une influence plus importante des domaines orientés a qui forcent les domaines créés à rebasculer, ce qui n'est pas le cas pour les domaines de plus grande taille car l'influence des domaines a est moindre.

Dans la littérature, des travaux sur le changement des conditions d'écrantage des charges de polarisation ont été réalisés. Notamment par Lichtensteiger *et al.* qui ont montré que les conditions d'écrantage peuvent être modifiées sur une couche mince de PbTiO_3 [Lichtensteiger *et al.*, 2014]. Ces auteurs n'utilisent pas une atmosphère ultravide pour changer les conditions d'écrantage mais une couche très mince du matériau diélectrique SrTiO_3 . La figure 4.20 montre l'évolution des mesures PFM (phase et amplitude) avec la présence ou non de la couche diélectrique modifiant les conditions d'écrantage. On remarque que le matériau brut est mono-orienté (c^+). Lorsqu'une couche diélectrique est insérée entre l'électrode inférieure et le film de PbTiO_3 , une redistribution des domaines est engendrée pour compenser le champ dépolarisant selon le modèle Landau-Lifshitz-Kittel (présence de c^+ et c^-). De plus, ces auteurs ont observé une influence de la couche diélectrique plus importante lorsque celle-ci est positionnée entre l'électrode inférieure et la couche ferroélectrique (figure 4.20b). En effet, quand la couche diélectrique se trouve uniquement sur la couche ferroélectrique, il n'y a pas de réagencement des domaines (figure 4.20d). Ceci tend à prouver que la polarisation est plus fortement ancrée sur l'électrode inférieure.

Dans notre cas, les conditions d'écrantage ne sont pas strictement identiques à cette étude. Lichtensteiger *et al.* augmentent la longueur d'écrantage entre les charges de polarisation et les charges de compensation. Dans notre cas, il n'y a plus de charges de compensation (ou en concentration infime) sur la couche ferroélectrique alors que l'écrantage électrostatique par le métal de l'électrode inférieure est toujours actif.

Nous allons maintenant montrer que la réalisation de cycles de SS-DFRT-PFM ne pose aucun problème sous ultravide. La pointe fixe joue le rôle d'électrode supérieure durant la mesure du cycle. Ainsi, pendant toute la durée du cycle, les conditions d'écrantage classique d'une structure MFM sont rétablies. La seule différence se situe au niveau de la surface de contact. En milieu ambiant, la surface de contact qui prend en compte la pointe et le ménisque d'eau engendre une zone de contact électrique largement supérieure au diamètre de la pointe. Ceci est alors dépendante

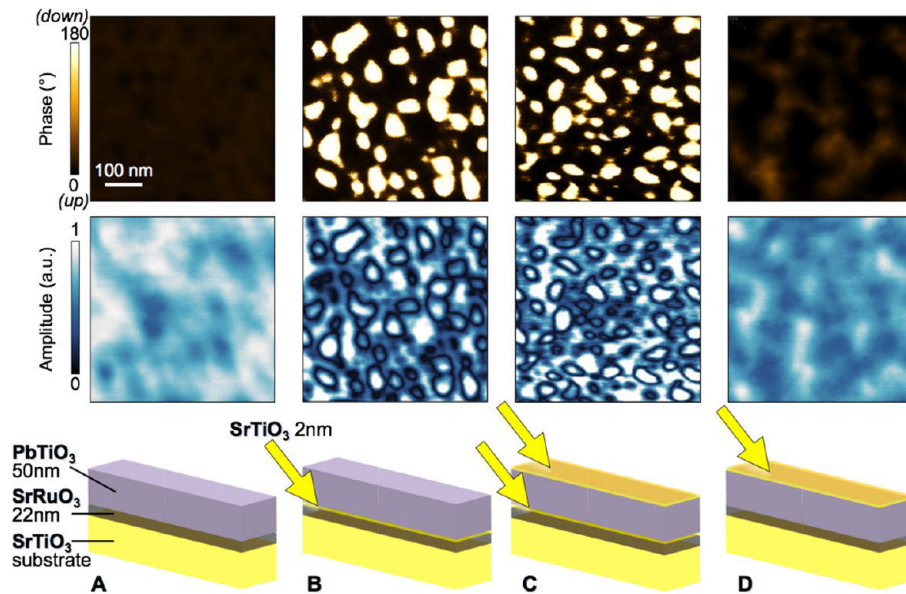


FIGURE 4.20 – Influence des couches ultra-minces diélectriques de SrTiO_3 sur quatre échantillons de PbTiO_3 de 50 nm d'épaisseur sans couche diélectrique (a), avec une couche diélectrique de 2 nm sur l'électrode inférieure (b), avec des couches diélectriques de 2 nm sur l'électrode inférieure et sur la couche mince (c) et avec seulement une couche diélectrique sur la couche mince ferroélectrique (d) [Lichtensteiger *et al.*, 2014]

de la humidité relative. Tandis que sous ultravide, le contact pointe-échantillon est inférieur au diamètre de la pointe et dépendant de la rugosité de la surface [Sire *et al.*, 2007]. La mesure PFM concerne donc une surface plus petite de l'échantillon et potentiellement un seul grain de la couche mince. Un exemple de cycle SS-PFM rémanent est montré en figure 4.21.

4.2.2 LaAlO_3 : prédominance des contributions électrostatique et électrochimique

Ce film ultra-mince de LaAlO_3 amorphe de 3 nm d'épaisseur est testé avec le même protocole expérimental que pour $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, en progressant par étapes successives. Dans un premier temps, les expérimentations sont réalisées en conditions « classiques » : en milieu ambiant avec une pointe à faible raideur possédant un revêtement PtIr.

Sur la figure 4.22, nous observons la présence de domaines apparents (en amplitude et en phase), écrits préalablement à des tensions de -7V et $+7\text{V}$ respectivement pour le domaine externe et interne. Ces tensions d'écriture sont choisies plus faibles que les tensions de seuil d'injection de charge (mesurées par TUNA). Ces mesures de courant ont été réalisées par Borowiak *et al.*, qui ont aussi reporté un comportement similaire à un ferroélectrique en PFM simple fréquence dans ce film ultra-mince amorphe [Borowiak *et al.*, 2014].

De plus, nous obtenons des cycles rémanents SS-PFM en mode DFRT qui sont typiques de la signature d'un ferroélectrique sur un matériau qui ne l'est pas (figure 4.23).

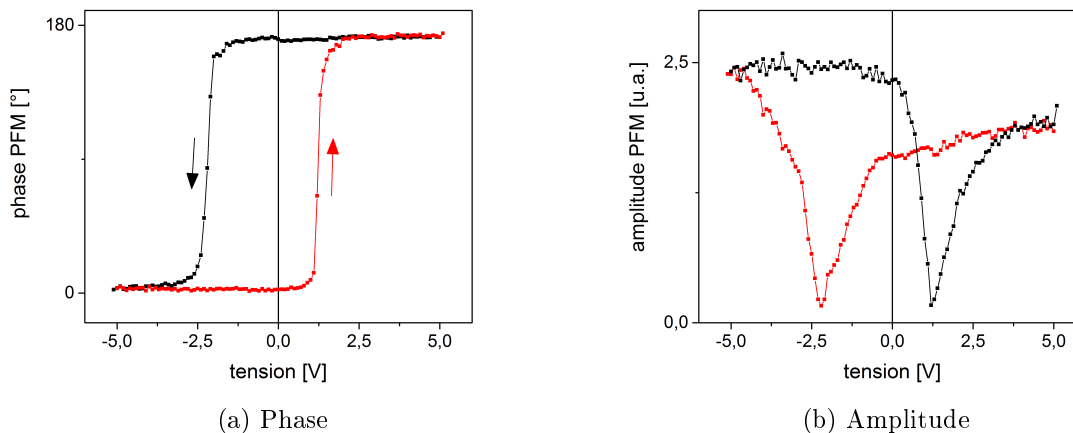
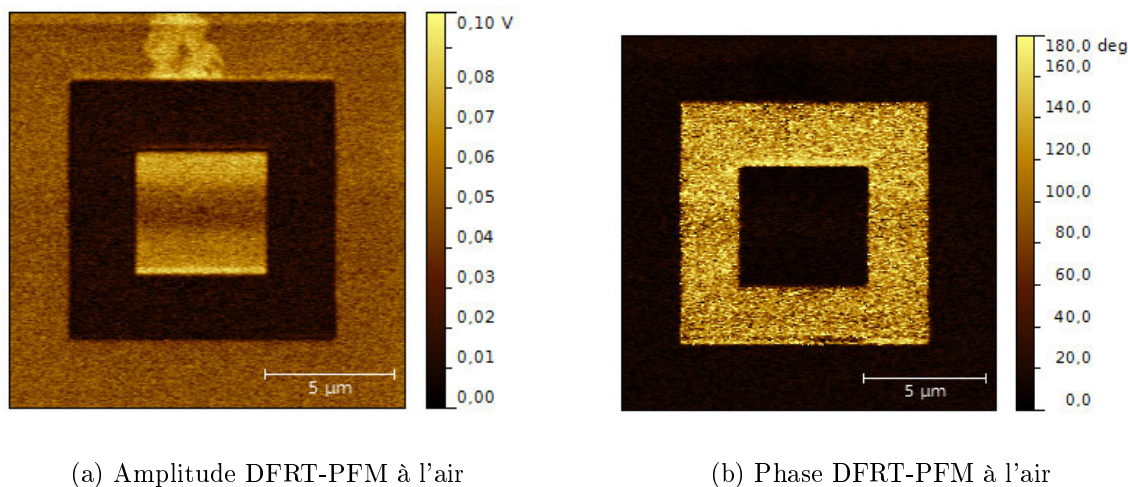
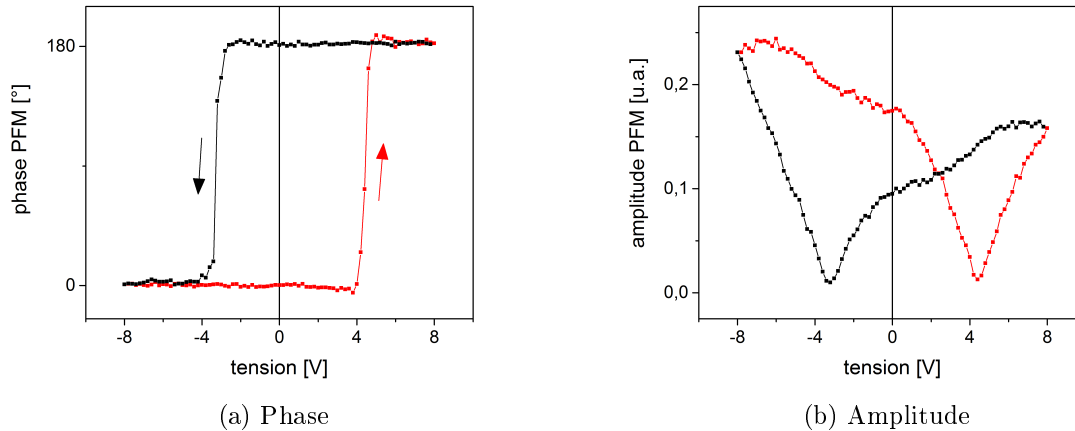
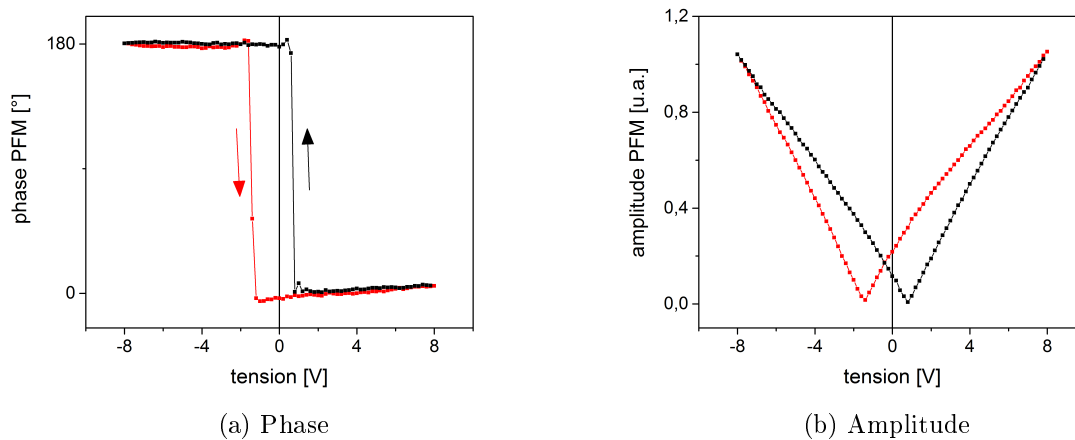


FIGURE 4.21 – Cycle SS-DFRT-PFM rémanent sous ultravide

FIGURE 4.22 – Imagerie de domaines DFRT-PFM sur LaAlO_3 avec une pointe 4 N/m

Dans les conditions classiques de mesure, nous obtenons un signal PFM typique (imagerie de domaines et cycles d'hystérésis locaux) d'un matériau ferroélectrique sur un matériau amorphe, comme de nombreux groupes dans la littérature. Cependant, la forme des cycles locaux on-field n'est pas celle attendue pour un matériau ferroélectrique. En effet, comme vu dans le chapitre 2, les cycles rémanents sont une signature de la rémanence ferroélectrique alors que les cycles on-field sont une signature de l'association de la force électrostatique et de la contribution électromécanique. La figure 4.24 représente les cycles en champ obtenus sur LaAlO_3 . On observe un cycle d'hystérésis qui ne possède pas de composante piézoélectrique (inexistant dans LaAlO_3) mais uniquement une origine électrostatique comme vu en section 4.1.1.

En effet, les cycles d'amplitude et de phase opèrent une rotation dans le sens inverse à celui attendu. De plus, l'absence de plateau en amplitude démontre un caractère non-ferroélectrique car l'amplitude de vibration des deux états de polarisation doit avoir une valeur saturée.


 FIGURE 4.23 – Cycles rémanents sur LaAlO₃ réalisés dans les conditions classiques de mesure

 FIGURE 4.24 – Cycles on-field sur LaAlO₃ réalisés dans les conditions classiques de mesure

Or ici, on observe uniquement une dépendance linéaire de l'amplitude avec la tension continue appliquée ce qui est caractéristique de la force électrostatique pointe/échantillon décrite par :

$$F_{elec} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (4.5)$$

avec $V = V_{surface} + V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t$

$$F_{elec} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{surface} + V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t)^2 \quad (4.6)$$

A la fréquence de travail ω , on a :

$$F_{\omega} = \frac{dC}{dz} (V_{surface} + V_{dc}) V_{ac} \sin \omega t \quad (4.7)$$

A excitation constante ($V_{ac} = cte$), on voit bien que :

$$F_{\omega} \propto V_{dc} \quad (4.8)$$

Lorsque $V_{dc} = -V_{surface}$:

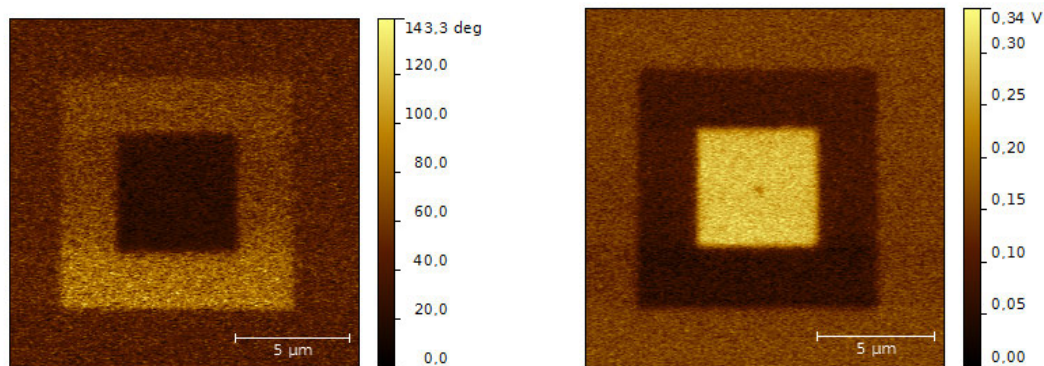
$$F_{\omega} = 0 \quad (4.9)$$

On est donc au minimum du cycle d'amplitude.

L'ouverture du cycle on-field est uniquement due à la modification du potentiel de surface induit par la tension continue appliquée [Girard, 2001]. Cette modification peut être causée par le piégeage et dépiégeage de charges sous la pointe ou bien par des mouvements ioniques sous la pointe. Une hypothétique nature ferroélectrique de la couche mince n'est pas nécessaire pour expliquer la présence de ce cycle, il est simplement de d'origine électrostatique.

Il convient alors d'effectuer la même série de mesures, avec des paramètres identiques, équipée d'une pointe raide. Les résultats sont montrés en figure 4.25 et figure 4.26. Le signal est légèrement plus bruité, cependant on obtient tout de même une imagerie de domaines ainsi que des cycles off-field et on-field. Nous interprétons l'observation de « domaines » apparents et de cycles off-field avec la pointe raide à la nature électrochimique du signal PFM car l'usage de cette pointe est censé diminuer la sensibilité à la contribution électrostatique.

Néanmoins, les cycles on-field témoignent encore de la dépendance linéaire de l'amplitude avec la tension continue et de la rotation inverse du cycle SS-DFRT-PFM. En l'absence de contribution piézoélectrique, les contributions électrostatiques locale et non-locale dominent car celles-ci sont présentes dès l'application d'un champ électrique sur la pointe. Elles sont responsables de la forme des cycles on-field obtenus.



(a) Phase

(b) Amplitude

FIGURE 4.25 – Imagerie de domaines DFRT-PFM sur LaAlO_3 avec une pointe 40 N/m

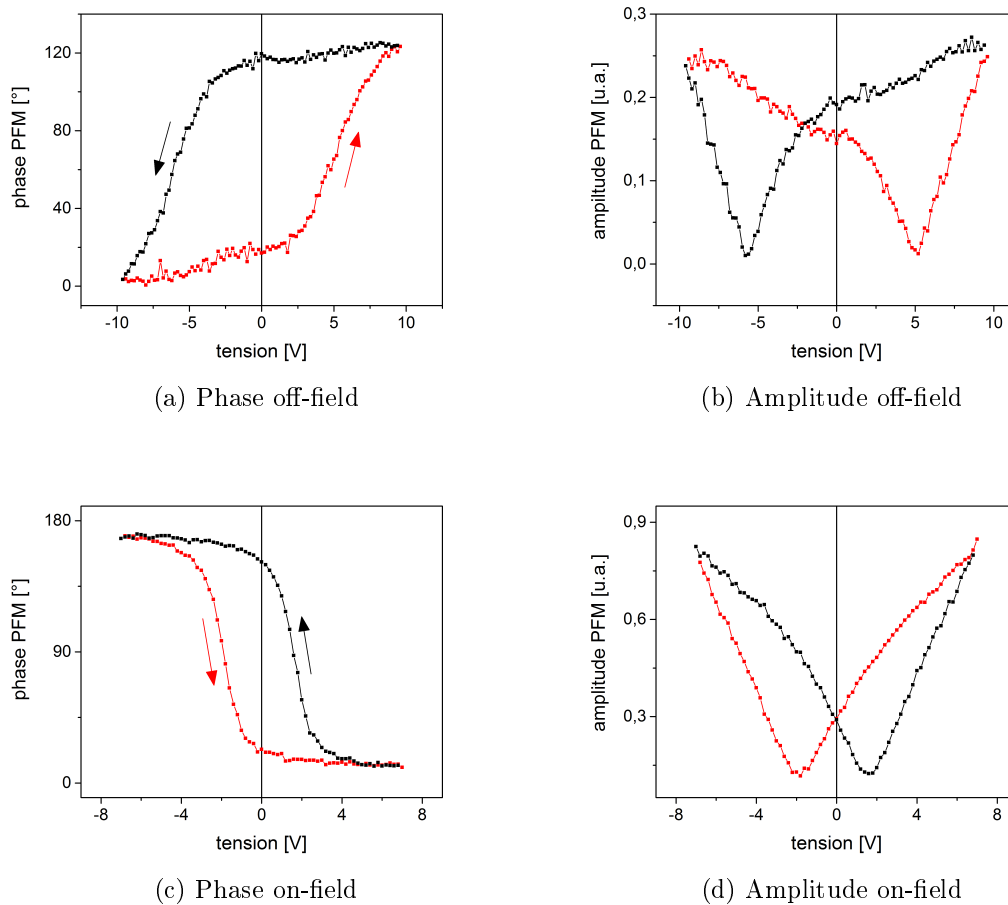


FIGURE 4.26 – Cycles SS-PFM sur LaAlO_3 off-field (a) et (b) et on-field (c) et (d) réalisés avec une pointe 40 N/m

L'origine du signal de piézoréponse sur ce film ultra-mince est soit de nature électrochimique soit électrostatique (cycle on-field).

La présence d'un cycle après une période de relaxation suggère une origine électrochimique de celui-ci. Dans la littérature, on trouve des cycles ESM réalisés sur des oxydes non-ferroélectriques qui sont similaires au cycle rémanent que nous mesurons sur LaAlO_3 . Nous avons vu dans le chapitre 2 que les techniques ESM et PFM sont semblables. La première est sensible à la variation de volume due aux mouvements ioniques sous la pointe alors que la seconde détecte la vibration piézoélectrique de la surface.

La figure 4.27a montre des cycles ESM obtenus par Kim *et al.* [Kim *et al.*, 2012] sur TiO_2 avec différentes valeurs maximales V_{dc} appliquées. Ces cycles sont réalisés en Band Excitation, pour chaque point de chaque cycle, un spectre en fréquence est effectué (de 310 à 390 kHz) et montré en figure 4.27b. On en déduit donc qu'une fréquence de résonance est obtenue en chaque point.

La figure 4.28 décrit nos mesures réalisées sur LaAlO_3 . Le cycle PFM sous la forme $\text{Acos}\varphi$ de

la figure 4.28a est accompagné d'un spectre de résonance en amplitude (figure 4.28b).

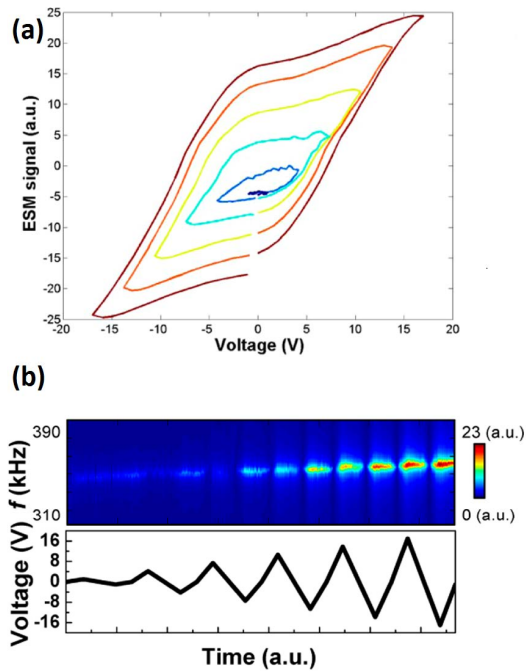


FIGURE 4.27 – Cycle ESM obtenu sur TiO_2 (a) et spectre de résonance à différentes amplitudes (b) [Kim *et al.*, 2012]

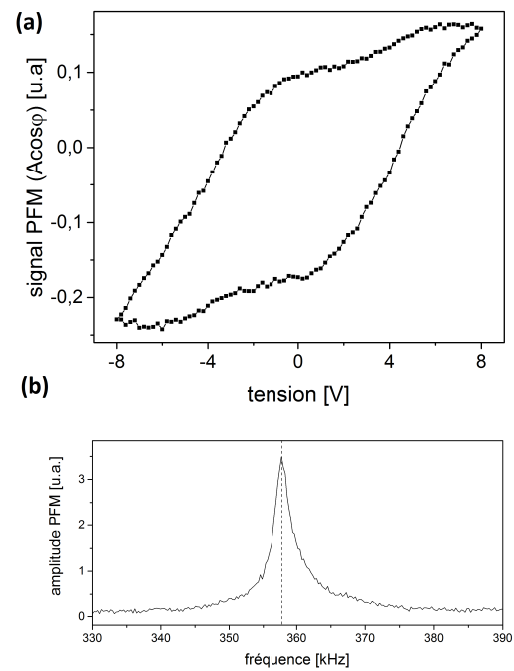


FIGURE 4.28 – Cycle PFM ($A\cos\varphi$) obtenu sur LaAlO_3 (a) et le spectre de résonance associé (b)

On dénote une certaine similitude entre la figure 4.27 et la figure 4.28. Nous pouvons donc considérer que les mêmes phénomènes sont à l'œuvre dans les deux oxydes (LaAlO_3 et TiO_2). Les mouvements lacunaires sous la pointe provoquent un déplacement mécanique de la surface en fonction de la polarité de la tension d'excitation. Elles induisent alors un mouvement oscillant de la surface causé par V_{ac} qui provoque le phénomène de résonance comme dans tout système oscillant. L'obtention de spectre de résonance sur une couche mince soumise à une tension alternative n'est pas gage de la nature piézoélectrique de cette vibration. Ce spectre indique juste la présence d'un mouvement oscillant de la pointe en contact avec la surface.

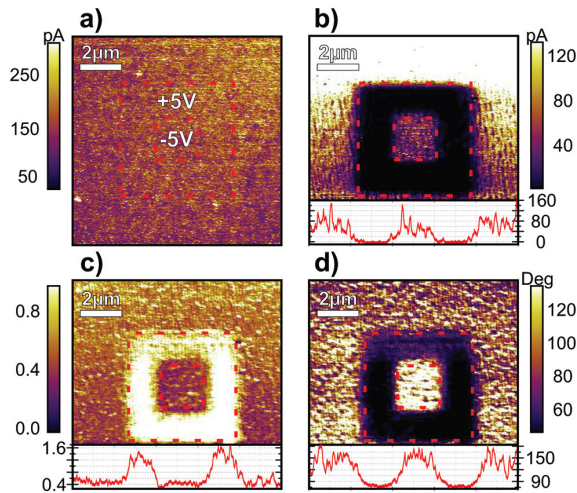


FIGURE 4.29 – Topographie (a), C-AFM (b), amplitude PFM (c) et phase PFM (d) sur SrTiO_3 [Andrä *et al.*, 2015]

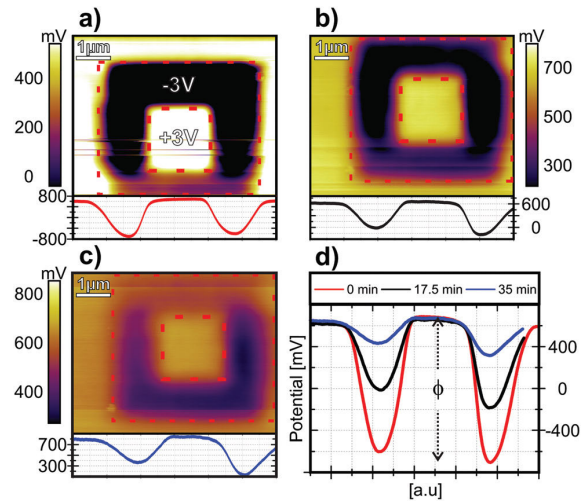


FIGURE 4.30 – Evolution du potentiel de surface mesuré par KPFM au cours du temps : à $t = 0$ en (a), à $t = 17,5 \text{ min}$ en (b) et $t = 35 \text{ min}$ en (c). Le résumé des profils pour les trois temps est fait en (d) [Andrä *et al.*, 2015]

Dans la littérature, Andréa *et al.* ont aussi prouvé qu'un signal PFM, obtenu en simple fréquence en dehors de la résonance, sur SrTiO_3 était dû à l'injection, au mouvement et à la diffusion des lacunes d'oxygène sous la pointe lors de l'écriture et de la lecture des « domaines ». Ils ont aussi montré que ce phénomène influence la conduction de la couche mince [Andrä *et al.*, 2015]. Des mesures KPFM menées dans le but de déterminer le potentiel de contact de ces « domaines » démontrent que celui-ci diminue avec le temps à cause de la diffusion lente des lacunes d'oxygène. Les mesures PFM et C-AFM réalisées par ces auteurs sont montrées en figure 4.29 alors que les mesures KPFM sont illustrées en figure 4.30.

Dans notre cas, les « domaines » écrits dans le LaAlO_3 ne semblent pas diffuser, ou très lentement, 72 heures après la première mesure un contraste PFM est toujours observé. Il est donc relativement difficile de conclure sur la nature électrochimique ou électrostatique du signal. Soit le LaAlO_3 est un bon électret, soit il est électrochimiquement actif. Une association de ces deux facteurs semble le plus plausible. En effet, à cause de la méthode de fabrication du LaAlO_3 déposé par jets moléculaires (MBE), nous savons que la couche mince est sous-stœchiométrique en oxygène. Il y a donc une forte densité de $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ et la capture de charges peut être importante dans ce type de défauts [Kimmel *et al.*, 2009].

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de certaines conditions expérimentales sur le signal PFM. L'influence de l'atmosphère de mesure ainsi que le rôle de la pointe ont été analysés sur deux couches minces différentes.

Dans un premier temps, les mesures PFM ont été focalisées sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ où nous n'avons pas observé de dépendance aux conditions expérimentales. Il s'agit d'un matériau qui réagit bien dans tous les cas de figures étudiés : pointe à faible raideur, pointe raide, atmosphère humide, sèche. Ces propriétés remarquables lui viennent incontestablement de ses amples coefficients piézoélectrique et diélectrique à la frontière morphotropique. De plus, sa méthode de fabrication par voie sol-gel lui procure une bonne stœchiométrie en oxygène limitant les phénomènes électrochimiques internes. Toutefois, afin d'éradiquer toutes réactions électrochimiques provoquées entre la couche d'eau et la pointe polarisée, nous avons réalisé et mis en place la mesure PFM en suivi de fréquence sous ultravide. Cette technique a été compliquée à mettre en œuvre car les contraintes liées à la microscopie sous ultravide sont plus nombreuses qu'en milieu ambiant et les constantes de temps sont plus élevées. Nous avons remarqué, sous ultravide, que les conditions de compensation électrostatique des charges de polarisation changent en raison de l'absence des adsorbats atmosphériques qui compensent le champ dépolarisant à l'air. La structure de la couche mince se réarrange en domaines dits de Landau-Lifshitz et passe d'une pré-polarisation c^- à atmosphère ambiante (couche mince mono-orientée) à la présence de multiples domaines c^- , c^+ et a en ultravide afin de conserver la polarisation face au champ dépolarisant.

Dans un second temps, des mesures sur LaAlO_3 amorphe ont été réalisées où un contraste PFM d'origine non-ferroélectrique a été observé. Les résultats montrent la présence de « domaines » ainsi que de cycles locaux rémanents. Plusieurs travaux dans la littérature prouvent que la PFM souffre d'artéfacts de mesure dus aux contributions électrostatique et/ou électrochimique pouvant mener à une mauvaise interprétation de la mesure PFM. La mesure des cycles en champ a permis de montrer la non-ferroélectricité en démontrant l'origine électrostatique de ces cycles. Même avec l'utilisation de pointe raide, l'absence de contribution piézoélectrique fait émerger la contribution électrostatique toujours présente lors de la polarisation de la pointe par V_{dc} . L'origine des cycles rémanents est sûrement due à une contribution électrochimique telle que le mouvement de lacunes d'oxygène sous la pointe. Effectivement, la technique de croissance du LaAlO_3 par jets moléculaires engendre une forte densité de lacunes d'oxygène au sein du matériau. Ces lacunes peuvent à leur tour capturer des charges pouvant participer aux forces électrostatiques.

Dans certains cas, il est donc possible de discriminer la composante électromécanique des contributions indésirables. Toutes les mesures réalisées sur un même matériau doivent constituer un faisceau de résultats convergeant vers la confirmation ou l'infirmité du caractère ferroélectrique

du matériau testé. Une mesure PFM isolée ne peut pas être gage de la ferroélectricité d'un matériau.

Au delà des résultats obtenus dans ce chapitre, la PFM est une technique très largement utilisée pour la caractérisation des matériaux ferroélectriques. Toutefois, l'étude des couches minces a révélé la sensibilité de cet outil à d'autres contributions qui parasitent la mesure et qui peuvent rendre la technique très difficile à interpréter. Des paramètres de mesure judicieusement choisis peuvent alors permettre de lever certaines ambiguïtés.

Une technique de mesure complémentaire à la PFM sera développée dans le chapitre 5 afin de caractériser de manière non ambiguë les films minces à l'échelle nanoscopique.

Chapitre 5

Continuité des propriétés ferroélectriques de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

Sommaire

5.1	De l'échelle macroscopique à microscopique	123
5.1.1	Caractéristique C-V	123
5.1.2	Cycles d'hystérésis P-V	127
5.1.3	Conclusion	129
5.2	De l'échelle microscopique à l'échelle nanométrique	130
5.2.1	Etat de l'art de la compensation de la capacité parasite	130
5.2.2	Dispositif expérimental	131
5.2.3	Résultats	135
5.2.4	Comparaison entre le nano-PUND et les cycles de SS-PFM	140
5.3	Compensation dynamique in-situ du courant de fuite en PUND	142
5.3.1	Etat de l'art de la compensation du courant de fuite	142
5.3.2	Dispositif expérimental et preuve de concept	145
5.3.3	Influence de la synchronisation des signaux	148
5.3.4	Résultats	149
5.4	Conclusion	151

Dans un premier temps, le but de ce chapitre est d'étudier les effets de taille sur les propriétés ferroélectriques des capacités dont le diamètre varie de quelques centaines de microns à quelques microns. Dans un second temps, nous discuterons de la continuité de ces propriétés de l'échelle des dispositifs (macroscopique) jusqu'à l'échelle nanométrique, pour une meilleure compréhension physique des propriétés électriques dans l'éventualité de leur miniaturisation.

5.1 De l'échelle macroscopique à microscopique

Nous avons réalisé des caractérisations électriques (C-V et cycles P-V) sur des électrodes dont la taille varie de plusieurs ordres de grandeurs. La transition de taille de la structure MFM (Métal-Ferroélectrique-Métal) de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique est assurée par un masque développé au sein de l'INL. Ce masque permet le dépôt d'électrodes supérieures circulaires de $1000\ \mu\text{m}$ à $2\ \mu\text{m}$ de diamètre (figure 5.1) par photolithographie (cf. chapitre 1). Cette large plage de diamètres permet d'évaluer les propriétés ferroélectriques sur 5 décades de surface de mesure.

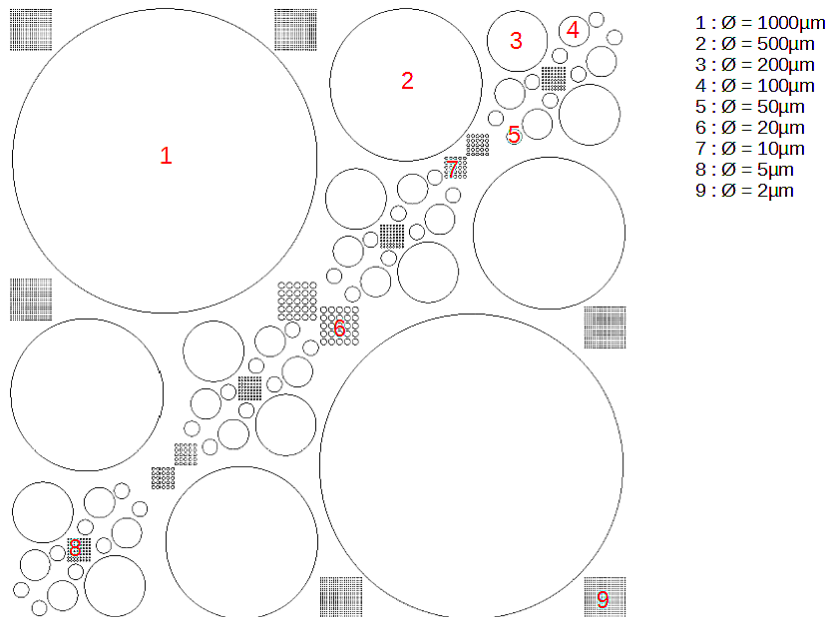


FIGURE 5.1 – Masque multi-échelle pour lithographie UV

5.1.1 Caractéristique C-V

Une étude statistique est réalisée sur une série de 5 électrodes de même taille pour chaque taille d'électrodes sur $\text{Pt/Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (sol-gel de $200\ \text{nm}$) / SrRuO_3 / SrTiO_3 . Les capacités de $2\ \mu\text{m}$ jusqu'à $200\ \mu\text{m}$ de diamètre sont étudiées en configuration « bottom-top ». Le contact électrique pour les capacités de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre est réalisé sur un AFM à l'aide d'une pointe

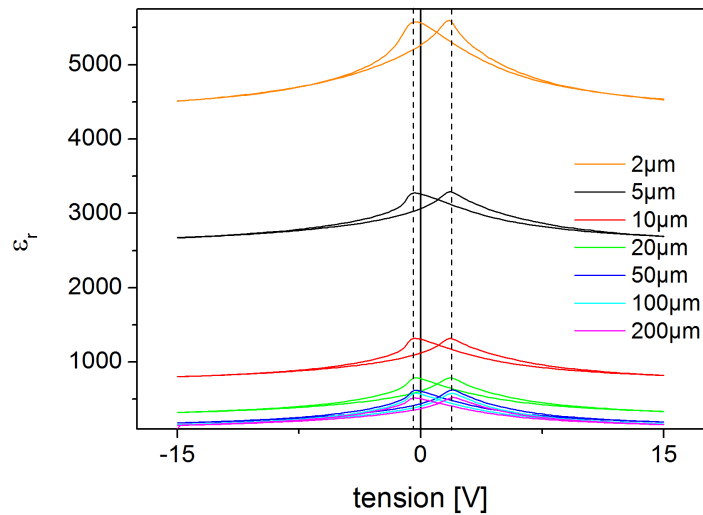


FIGURE 5.2 – Mesure de permittivité relative sur différentes tailles d'électrodes

conductrice, l'électrode étant trop petite pour la sonde utilisée dans la station sous pointe. Les capacités supérieures à $200 \mu\text{m}$ de diamètre (500 et $1000 \mu\text{m}$) ne sont pas prises en compte à cause de la non-reproductibilité des mesures probablement due à la présence de défauts extrinsèques.

Les mesures C-V permettent d'extraire la permittivité relative (ϵ_r) du ferroélectrique par l'approximation du condensateur plan-plan (cf. chapitre 2) :

$$\epsilon_r = \frac{C e}{\epsilon_0 S} \quad (5.1)$$

avec C la capacité, e l'épaisseur la couche mince, ϵ_0 la permittivité du vide et S la surface de contact.

Cette opération permet de normaliser les mesures C-V par rapport à l'épaisseur et à la surface afin de les comparer pour différentes tailles d'électrodes. La figure 5.2 montre l'ensemble des mesures sur les capacités de $2 \mu\text{m}$ à $200 \mu\text{m}$. On observe une grande dispersion de la permittivité entre les petites capacités et les plus grandes avec une dispersion plus faible entre les plus grandes capacités. En effet, la capacité parasite du système (les câbles, le micro-manipulateur, la pointe et le seuil de bruit à vide du capacimètre) perturbe la mesure et il faut donc la retrancher de la capacité mesurée (capacité en circuit ouvert). Cela explique pourquoi les capacités de petites tailles sont plus sensibles à cette capacité parasite que les grandes.

La figure 5.3 représente la même série de mesure débarrassée de la capacité parasite, on notera une assez bonne corrélation entre les capacités de $10 \mu\text{m}$ à $200 \mu\text{m}$ mais il reste une dispersion entre ce groupe et celles de 5 et $2 \mu\text{m}$.

Nous interprétons cette écart comme un problème dans l'approximation de la permittivité relative par le modèle de la capacité plan-plan. En effet, les surfaces effectives ne sont pas tout

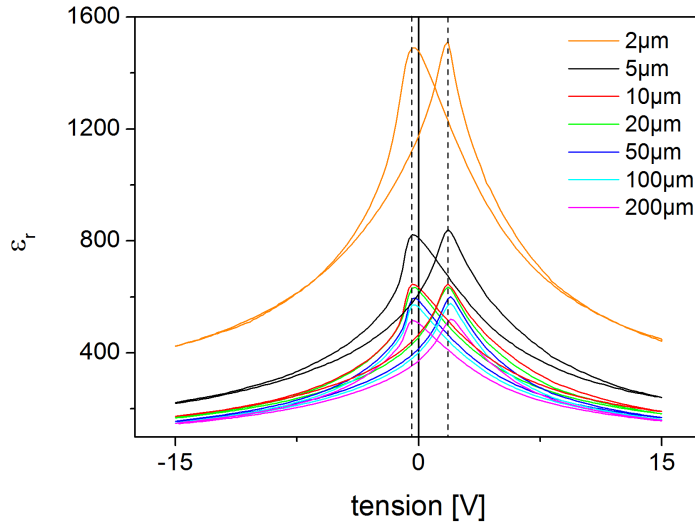


FIGURE 5.3 – Mesure de permittivité relative sur différentes tailles d'électrodes sans la capacité parasite du montage

à fait égales aux surfaces nominales, ce qui entraîne un léger décalage de la permittivité relative calculée. Ce décalage est d'autant plus grand que la capacité est petite.

Si la couche mince de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ possède une capacité spécifique (C^s) intrinsèque au matériau et indépendante de la surface, les capacités mesurées C_{S_1} et C_{S_2} pour deux surfaces différentes peuvent s'écrire ainsi :

$$C_{S_1} = S_1 C^s + C_{\text{parasite}} \quad (5.2)$$

$$C_{S_2} = S_2 C^s + C_{\text{parasite}} \quad (5.3)$$

Avec C_{parasite} correspondant à la capacité parasite du système (valeur non nulle de la capacité pointe relevée $\sim 2 \text{ pF}$), et S_1 et S_2 les deux surfaces considérées.

La comparaison des différentes capacités les unes par rapport aux autres donne :

$$C_{S_2} = \frac{S_2}{S_1} C_{S_1} + \left[C_{\text{parasite}} \left(1 - \frac{S_2}{S_1} \right) \right] = \frac{S_2}{S_1} C_{S_1} + \beta \quad (5.4)$$

Un comportement linéaire entre les capacités de différentes surfaces doit être observé si les propriétés ferroélectriques sont continues. La figure 5.4 prend comme référence la capacité moyenne de l'électrode de $200 \mu\text{m}$ tracée en fonction de toutes les autres. La similarité des courbes tend à montrer que les propriétés ferroélectriques sont continues. De plus, la linéarité des courbes en échelle log-log montre que $\beta \rightarrow 0$ car elles sont réalisées avec la série de mesure déjà débarrassée de la capacité parasite (figure 5.3). A partir de cette figure nous pouvons calculer les diamètres des différentes électrodes à partir des données expérimentales et en prenant comme référence la plus grande capacité. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 5.1.

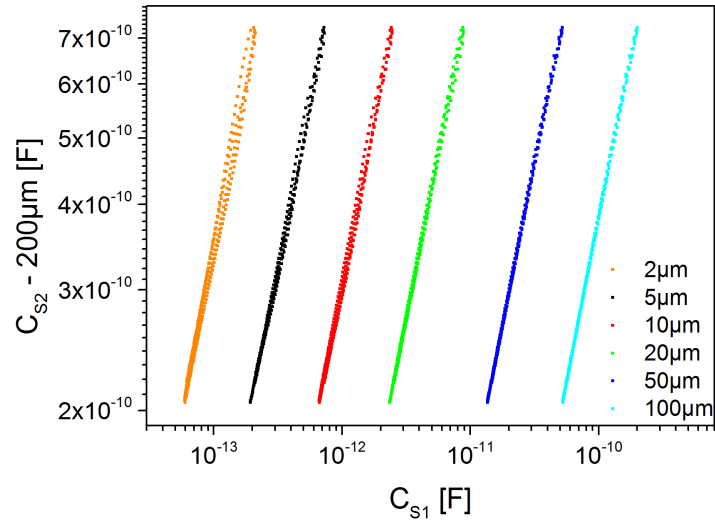


FIGURE 5.4 – Rapport des surfaces des électrodes

diamètre en μm (nominal)	s_2/s_1 (nominal)	s_2/s_1 (calculé)	diamètre en μm (calculé)	écart relatif (%)
200 (réf)	1	1	200	0
100	4	3,6	105,8	5,8
50	16	13,7	53,9	8
20	100	80,6	22,3	11,5
10	400	289,1	11,8	18
5	1600	963,7	6,4	28
2	10000	3342,1	3,4	70

TABLE 5.1 – Comparaison des valeurs des diamètres des électrodes supérieures

diamètre en μm (nominal)	diamètre en μm (mesuré)	écart relatif* (%)	diamètre en μm (calculé)
20	20,9	4,75	22,3
10	10,8	8,3	11,8
5	6,2	23,4	6,4
2	3,1	55,5	3,4

TABLE 5.2 – Diamètres réels des plus petites électrodes (* entre les valeurs nominales et mesurées)

Les diamètres calculés sont tous supérieurs aux valeurs théoriques. De plus, l'écart relatif augmente au fur et à mesure que le diamètre diminue jusqu'à atteindre une valeur conséquente de 70% d'erreur pour la capacité de 2 μm . Par la suite, une mesure précise des diamètres des électrodes est effectuée à l'AFM (pour les plus petites tailles) et au microscope à balayage électronique (MEB), révélant des surfaces de contact comparables à celles calculées grâce aux données expérimentales (tableau 5.2).

Les processus de micro-fabrication utilisés pour la réalisation des électrodes supérieures que sont la lithographie UV, le dépôt de platine par pulvérisation cathodique et le « lift-off » (cf. chapitre 1) sont adaptés pour la création de motifs microniques compris entre 1 μm et 1 mm . La résolution est donc de l'ordre du micromètre ce qui semble en cohérence avec les valeurs obtenues. De plus, la technique de « lift-off » engendre des motifs plus larges à leur base et peut provoquer des effets d'ombrages si la technique de dépôt utilisée n'est pas directionnelle (ce qui est le cas de la pulvérisation) [Venuat, 2006]. Ces observations montrent qu'il est normal que la surface réelle des capacités (calculées et mesurées) soient supérieures aux surfaces attendues.

La prise en compte des diamètres mesurés dans le calcul de la permittivité relative n'entraîne plus qu'une faible dispersion des mesures, et la continuité de la permittivité pour les différentes taille de capacités est vérifiée (figure 5.5).

5.1.2 Cycles d'hystérésis P-V

Les caractéristiques P-V sont autant influencées par les problèmes de surface que la permittivité relative. En effet, la figure 5.6 montre une forte variation de P_r pour les plus petites électrodes (2 et 5 μm) due à l'important écart relatif entre la valeur théorique et la surface réelle de la capacité.

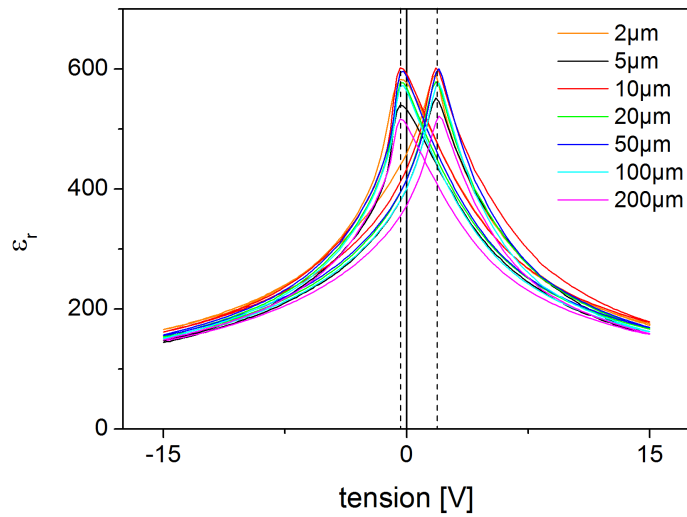


FIGURE 5.5 – Mesure de permittivité sur différentes tailles d'électrodes avec capacité parasite et surface de contact corrigées

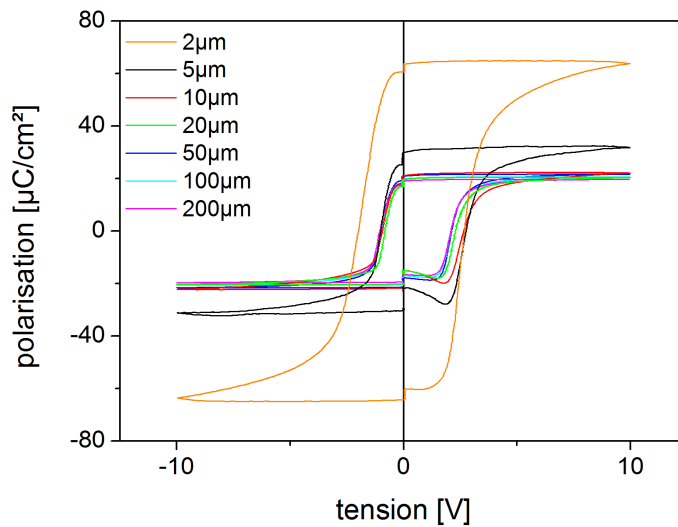


FIGURE 5.6 – Cycles d'hystérésis P-V réalisés à 250 Hz sur les différentes tailles d'électrodes

La polarisation étant recalculée pour les capacités de 2 μm jusqu'à 20 μm , la dispersion des cycles d'hystérésis devient ténue et la polarisation P_r , moyenne est calculée à 21,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (figure 5.7).

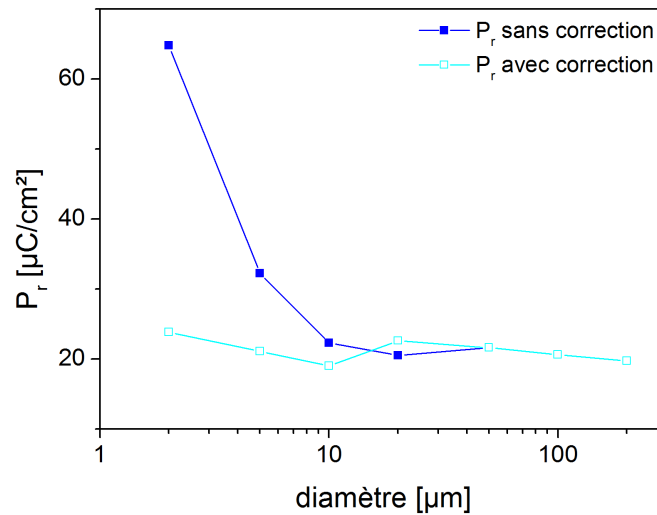


FIGURE 5.8 – Comparaison des P_r avant et après correction

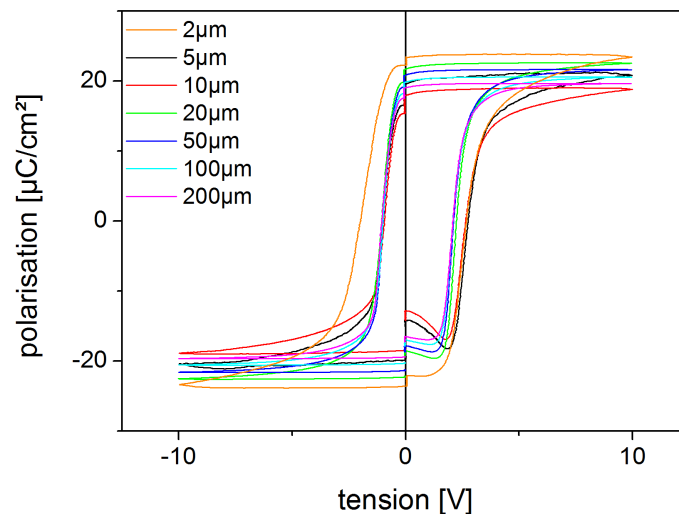


FIGURE 5.7 – Cycles d'hystérésis P-V réalisés à 250 Hz sur les différentes tailles d'électrodes avec correction sur de surface

Les polarisations rémanentes des différentes tailles de capacités sont comparées avant et après correction en figure 5.8.

5.1.3 Conclusion

Pour conclure, nous avons vu que la correction des données de mesures - capacité en circuit ouvert et surface des capacités - est importante car elle a permis l'observation d'un comportement continu des propriétés ferroélectriques qui, non corrigées, semblaient discontinues. Les effets de

bords provoqués par la modification des lignes de champ aux extrémités de l'électrode (cf. chapitre 2) restent négligeables pour ces tailles de capacités par rapport à l'épaisseur de la couche ferroélectrique. En effet, dans notre cas, la largeur de la plus petite électrode L vaut environ $3,1 \mu\text{m}$ qui est largement supérieure à l'épaisseur e de 200 nm ($L \gg e$). Les effets de bords commencent à être non-négligeables lorsque L et e sont du même ordre de grandeur [Schneegans *et al.*, 2007]. Nous pouvons alors considérer que l'approximation de la capacité par le modèle plan-plan reste convenable pour cette étude. Il a donc été montré dans cette partie que la permittivité relative et la polarisation rémanente sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ sont équivalentes de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique sur 4 décades de surface de mesure.

5.2 De l'échelle microscopique à l'échelle nanométrique

Comme nous l'avons constaté dans la partie précédente, la capacité parasite du système perturbe les mesures électriques. Plus la surface de mesure est petite, plus la capacité parasite perturbe la mesure. Dans cette partie, nous diminuons la surface de la capacité testée jusqu'à l'échelle nanoscopique, l'effet de la capacité parasite va alors augmenter. Une technique de mesure est développée afin de compenser cette capacité parasite in-situ pour obtenir une mesure électrique fiable.

5.2.1 Etat de l'art de la compensation de la capacité parasite

Des études ont déjà été réalisées concernant la caractérisation du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ à des échelles sub-micrométriques. Notamment par Tiedke *et al.* qui ont réalisés des hystérésis P-V sur des plots de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ de 600 , 400 et 200 nm de côté déposés entre des électrodes de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ [Tiedke *et al.*, 2001] contactées électriquement grâce à une pointe AFM. Cependant, la réalisation de ces plots dépend de nombreuses étapes de nano-fabrication : gravure par sonde ionique focalisée (FIB) et lithographie à faisceau d'électrons (E-beam) (figure 5.9).

Les mesures sub-micrométriques sont faussées par la capacité parasite du dispositif expérimental (pointe AFM et câbles) qui devient non-négligeable devant la capacité du matériau ferroélectrique. Nous avons vu que c'était déjà le cas pour les plus petites capacités dans la section précédente. Le courant induit par cette capacité parasite peut masquer le courant de polarisation que l'on cherche à mesurer, rendant délicat ce type de mesure. La correction de la capacité parasite en circuit ouvert (figure 5.10b), qu'il faut retrancher à la capacité brute mesurée (figure 5.10a), est alors obligatoire. Le résultat obtenu (figure 5.10c) montre qu'il reste une capacité qui n'a pas été compensée car la capacité parasite réelle n'est pas strictement égale à la valeur de capacité pointe relevée. La compensation de la capacité supplémentaire est réalisée de façon empirique en la calculant à partir de la dérivée depuis la région saturée du cycle en (c). On obtient alors un cycle d'hystérésis sans capacité parasite (figure 5.10d). Cette dernière correction surcompense la capacité diélectrique de l'échantillon mais n'a pas d'influence, ou très peu, sur les tensions coercitives ou la polarisation

rémanente.

La figure 5.11 représente les mesures sur les plus petites capacités. On note que le rapport signal sur bruit se détériore fortement pour la capacité de $0,04 \mu m^2$ et que la valeur de P_r n'est plus cohérente.

Par la suite, Prume *et al.* ont réalisé un modèle analytique par éléments finis afin de déterminer la capacité parasite réelle de leur système pointe en contact [Prume *et al.*, 2002] pour éviter la surcompensation de Tiedke *et al.* Celle-ci dépend de l'angle entre le levier et la surface ainsi que de la distance pointe-surface, mais est indépendante de la forme et de la surface (fixes) du levier. De plus, la principale contribution à la capacité parasite est le porte-levier de la pointe AFM, celle du levier étant négligeable. Ce modèle est appliqué sur une capacité de $300 \times 300 nm^2$ en figure 5.12 et montre l'avantage de la compensation grâce au modèle par éléments finis (compensation de la capacité parasite en contact - courbe grise) par rapport à la compensation de la capacité parasite pointe relevée (hystérésis noire). Cependant, le rapport signal sur bruit est toujours faible.

Le traitement post-mesure n'est pas adapté pour ce genre de compensation, tant que le rapport signal sur bruit est faible. Schmitz *et al.* introduisent une façon de compenser in-situ la capacité parasite mais sans préciser la méthode utilisée [Schmitz *et al.*, 2004]. Ces auteurs arrivent néanmoins à observer un courant de retournement de polarisation sur une capacité ferroélectrique de $300nm \times 300nm$ en soustrayant la capacité parasite pendant la mesure de courant (figure 5.13), et à obtenir un cycle d'hystérésis P-V avec un rapport signal sur bruit nettement amélioré (figure 5.13c).

5.2.2 Dispositif expérimental

Dans cette section, nous proposons une façon de réaliser cette compensation in-situ de la capacité parasite afin de mesurer directement le courant de retournement de polarisation (en PUND) de la couche mince ferroélectrique en utilisant la pointe AFM comme électrode supérieure. Ce dispositif a pour but de sonder les propriétés ferroélectriques à l'échelle nanoscopique avec une technique différente et complémentaire de la PFM, qui peut souffrir de nombreux artéfacts et d'interprétations ambiguës (cf. chapitre 4). De plus, cette solution est élégante car elle ne nécessite pas d'étapes de nano-fabrication supplémentaires. Elle peut être directement réalisée après le dépôt de la couche mince (similaire à la PFM), contrairement aux travaux présentés dans l'état de l'art où les procédures de nano-structuration après dépôt de la couche mince sont fastidieuses et peuvent potentiellement en modifier les propriétés.

Des pointes avec un revêtement de diamant dopé¹(de $100 nm$ de diamètre à leur apex) sont utilisées car ce revêtement les rendent plus robustes aux contraintes mécaniques et aux tensions électriques plus élevées. Une adaptation de l'AFM est alors indispensable pour rendre la mesure plus fiable, plus précise et moins bruitée : une isolation électrique complète du porte échantillon et de la pointe AFM sont réalisées ainsi qu'une isolation électrostatique grâce une cage de Faraday

1. NCHR-CDT de chez Nanosensors

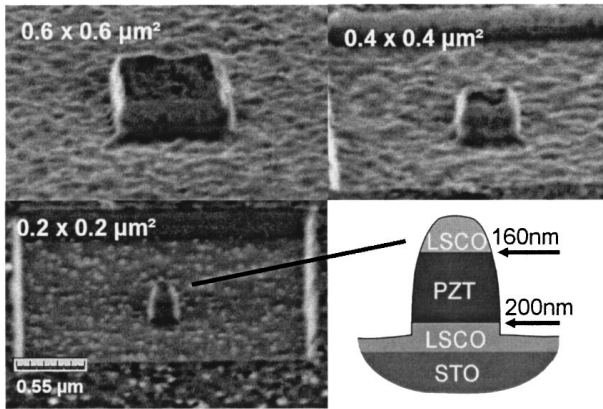


FIGURE 5.9 – Image MEB des capacités ferroélectriques fabriquées par FIB [Tiedke *et al.*, 2001]

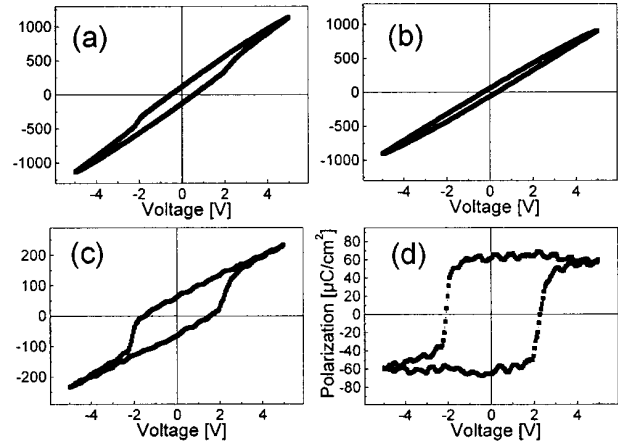


FIGURE 5.10 – Compensation post-mesure : (a) mesure brute, (b) mesure en circuit ouvert, (c) polarisation électrique compensée après soustraction de la mesure du circuit ouvert, (d) Hystérésis finale obtenue après correction linéaire sur une capacité de $0,36 \mu\text{m}^2$ [Tiedke *et al.*, 2001]

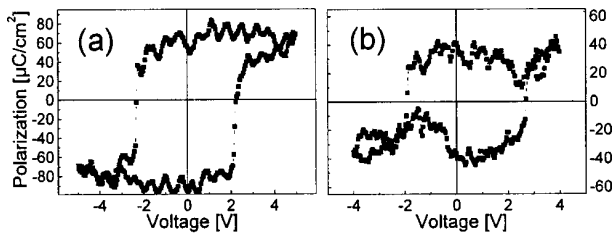


FIGURE 5.11 – Cycles d'hystérésis obtenus sur les capacités de (a) $0,16 \mu\text{m}^2$ et (b) $0,04 \mu\text{m}^2$ [Tiedke *et al.*, 2001]

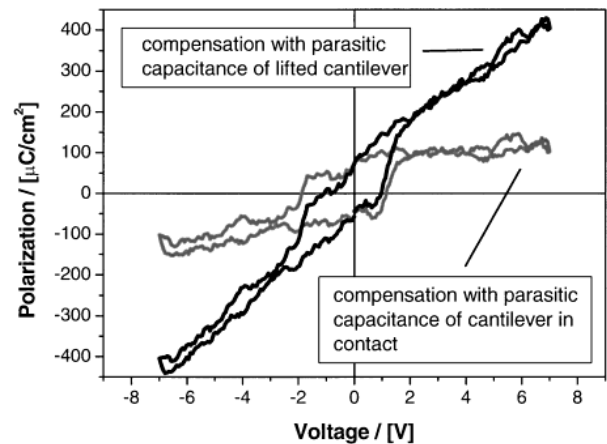
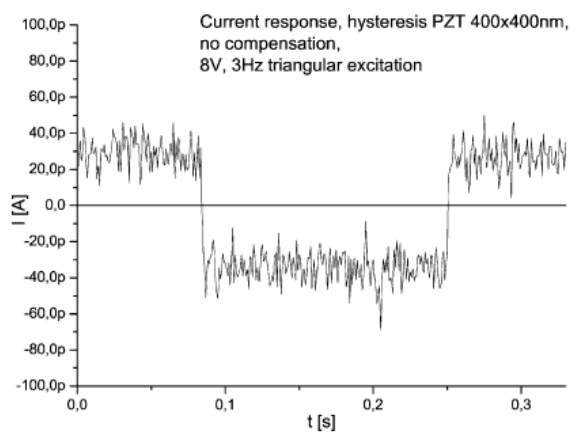
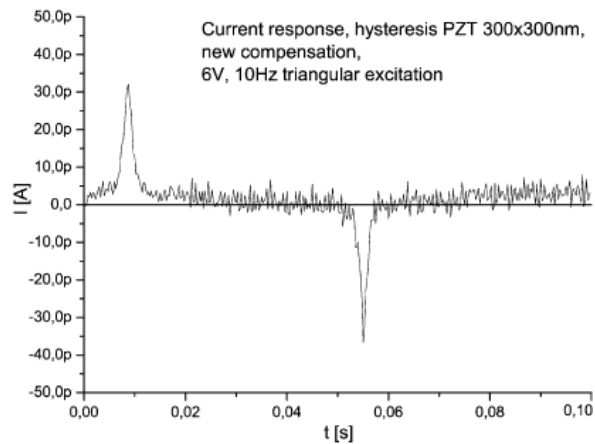


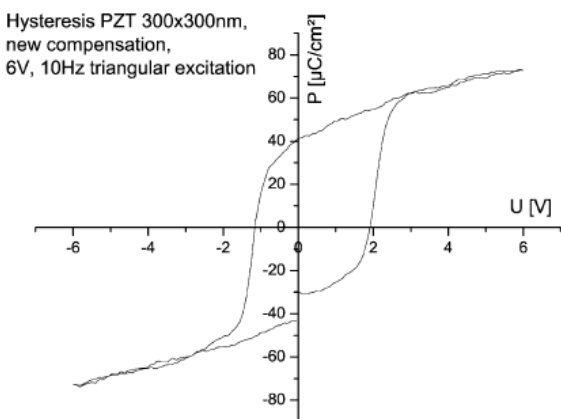
FIGURE 5.12 – Mesure compensée de la polarisation. En noir : compensation de la capacité parasite pointe relevée, en gris avec la capacité parasite pointe en contact (modélisation) [Prume *et al.*, 2002]



(a) Réponse temporelle en courant non-compensé



(b) Réponse temporelle en courant avec compensation in-situ



(c) Cycle d'hystérésis P-V associé

FIGURE 5.13 – Compensation in-situ [Schmitz *et al.*, 2004]

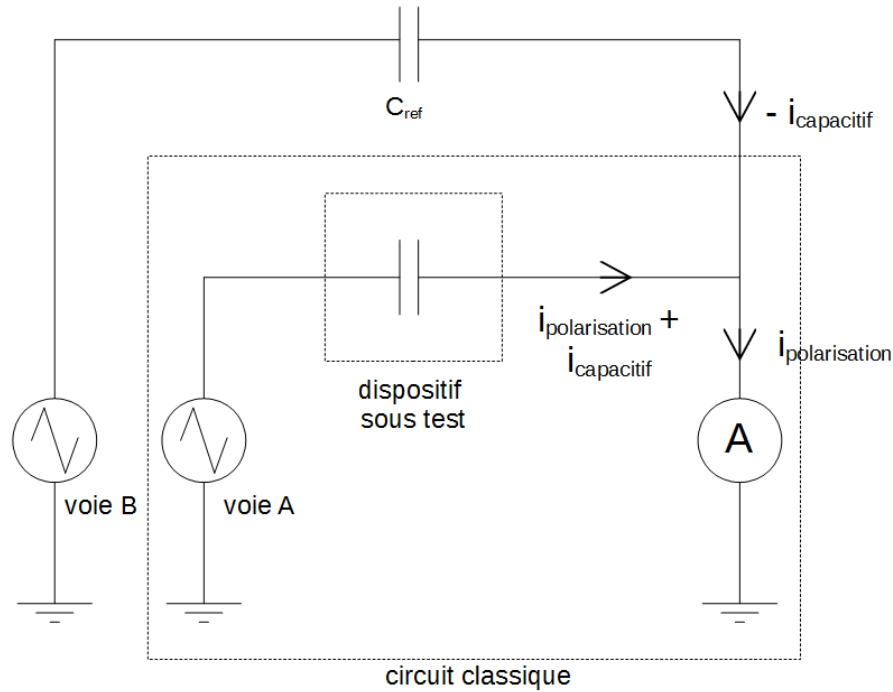


FIGURE 5.14 – Schéma électrique du montage expérimental pour la compensation de la capacité parasite

entourant le dispositif. De plus, les instruments de mesure sont reliés de façon direct à la pointe AFM et au porte échantillon afin de limiter la longueur de câble utilisée et minimiser le bruit.

Pour compenser le courant capacitif indésirable du système ($I_{capacitif} = I_{diélectrique} + I_{montage}$) qui est supérieur au courant de polarisation ($I_{retournement}$), il faut soustraire le courant capacitif avant l'entrée dans l'amplificateur transimpédance comme montré sur le schéma du montage expérimental (figure 5.14). En effet, ce dernier possède des tensions maximales de sortie de $\pm 10\text{V}$ proportionnelles au courant mesuré, le courant capacitif parasite sature donc l'amplificateur bien avant de pouvoir mesurer un quelconque courant de polarisation. La figure 5.15 illustre le principe théorique de fonctionnement de la compensation du courant capacitif. En (a), une séquence PUND est envoyée sur le matériau à caractériser et la réponse en courant associée où prédomine la partie capacitive. En (b), le courant opposé du (a) obtenu à l'aide d'une séquence opposée au PUND (NDPU) sur une capacité de référence. Enfin en (c), l'addition des deux signaux de courants (a) et (b) dont le résultat est nul. Ceci va permettre d'augmenter le gain d'amplification de plusieurs décades en évitant de le saturer pour mesurer des courants plus faibles. L'addition de signaux opposés plutôt que la soustraction du signal indésirable est bien plus simple à mettre en place. Notons que la synchronisation des deux signaux (PUND et NDPU) est un point crucial dans l'obtention d'une correction du courant capacitif. Ici la synchronisation est assurée par un générateur de fonction² qui génère deux signaux avec une parfaite synchronisation temporelle.

2. NF WF 1966

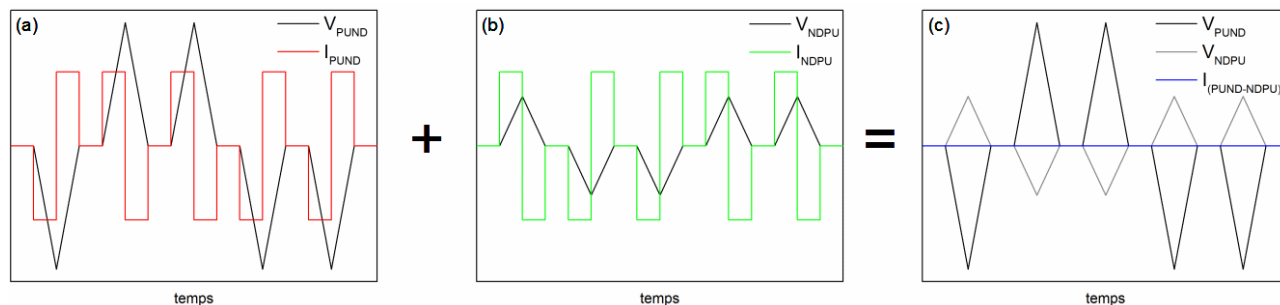
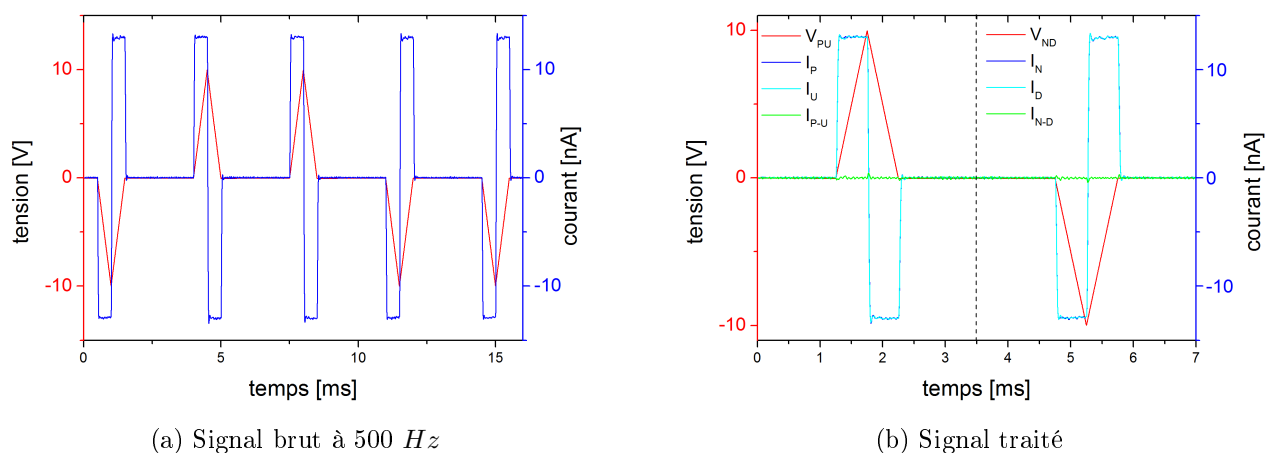


FIGURE 5.15 – Principe théorique de soustraction du courant capacitif parasite pour nano-PUND



(a) Signal brut à 500 Hz

(b) Signal traité

FIGURE 5.16 – Réponse en courant lors du nano-PUND sans correction du courant capacitif parasite sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

5.2.3 Résultats

De même que dans la section §5.1, une étude statistique est réalisée : 5 points de mesure différents sont effectués sur le $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 200nm sol-gel, ainsi qu'une mesure successive de 128 séquences PUND avec compensation à chaque point. Elles sont ensuite moyennées afin de minimiser le bruit du système. Néanmoins, le bruit intrinsèque de l'amplificateur transimpédance est environ de 2 pA pour le gain utilisé (10^{10}). Une première série de mesures est effectuée sans compensation de la capacité parasite pour déterminer sa valeur (figure 5.16). La figure 5.16a montre la réponse brute en courant associée à la séquence PUND, dont on peut extraire la valeur de la capacité du système grâce à la formule suivante : $i = C \frac{dV}{dt}$ ainsi $C = 0,65 \text{ pF}$. Cette valeur est propre au système pointe-levier-porte-levier par rapport à la surface. La figure 5.16b souligne l'absence de courant de retournement de polarisation post-traitement sans la mise en place de la compensation (courbe verte : $I_{P-U} = 0$ et $I_{N-D} = 0$).

La séquence PUND choisie est légèrement différente (avec $t_{montée}$ qui est 2 fois plus court et t_{relax} qui est 2 fois plus long par rapport aux mesures macroscopiques) à cause de l'utilisation d'un gain élevé pour mesurer des faibles courants. La réponse en courant se trouve déformée et retardée

à cause de la faible bande passante des gains élevés (cf. chapitre 2). La figure 5.17a montre bien un décalage temporel entre la tension et la réponse en courant s'accompagnant d'une déformation du signal. En conséquence, un temps de relaxation plus important est nécessaire entre les impulsions de tension pour ne pas perturber la mesure du courant. De plus, un temps de montée plus rapide permet d'augmenter la fréquence et de rendre le pic de retournement de polarisation plus haut et plus fin (cf. chapitre 3).

Lors du traitement de la réponse en courant (figure 5.17b), on observe un courant de polarisation en utilisant directement la pointe AFM en contact avec la surface. La compensation a permis une diminution du courant capacitif d'un facteur 100 entre la figure 5.16a et la figure 5.17a. La bande passante étant faible, les tensions coercitives du matériau sont décalées et se trouvent à cheval entre la partie croissante et décroissante de l'impulsion de tension. Ainsi, il devient impossible de réaliser un cycle d'hystérésis P-V ou plus exactement Q-V car surface de contact est indéterminée ($P = \frac{Q}{S}$).

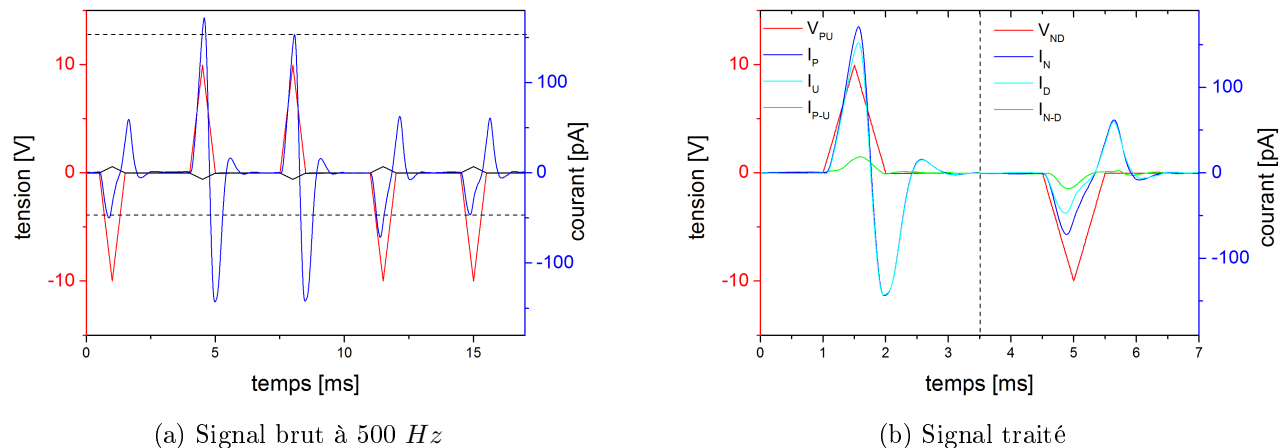
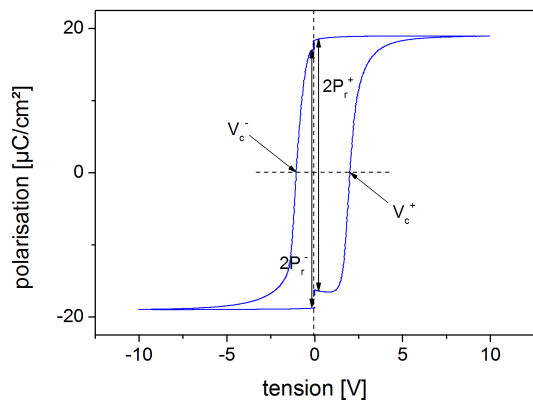


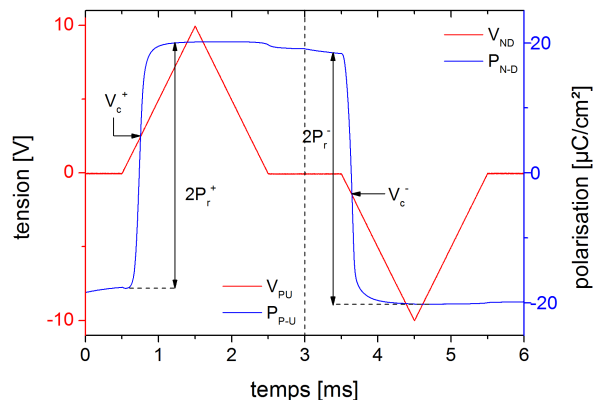
FIGURE 5.17 – Réponse en courant lors du nano-PUND avec correction sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

Néanmoins, il est quand même possible de déterminer la charge rémanente avant et après les impulsions de tension. Lors du retournement de domaine, il se produit une variation de $2P_r$ ou $2Q_r$ qui permet déterminer la charge rémanente. Sur la figure 5.18, nous montrons la corrélation entre le cycle P-V et le chronogramme de la polarisation pour les impulsions de tension positive et négative sur une capacité de grande taille ($100 \mu\text{m}$ de diamètre). En utilisant le même processus et après intégration du courant de polarisation selon $Q = \int I(t)dt$, nous pouvons déterminer la valeur de la charge rémanente (quelques fC) comme étant la moitié de la variation de charge avant et après l'impulsion de tension (figure 5.19).

Pour s'assurer de la viabilité des mesures, plusieurs matériaux ferroélectriques ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ sol-gel de 200 et 133 nm) et non-ferroélectriques (LaAlO_3 , SiO_2 et Al_2O_3) sont testés dans les mêmes conditions de mesure afin de déterminer le bruit sur la charge rémanente. Toutes les mesures



(a) Cycle P-V



(b) Chronogramme de la polarisation associé au cycle P-V

FIGURE 5.18 – Exemple pour déterminer la polarisation (charge) rémanente sur une capacité de $100 \mu\text{m}$ de diamètre

sont moyennées 128 fois sur 5 points différents avant d'être intégrées pour déterminer la charge rémanente Q_r (figure 5.20).

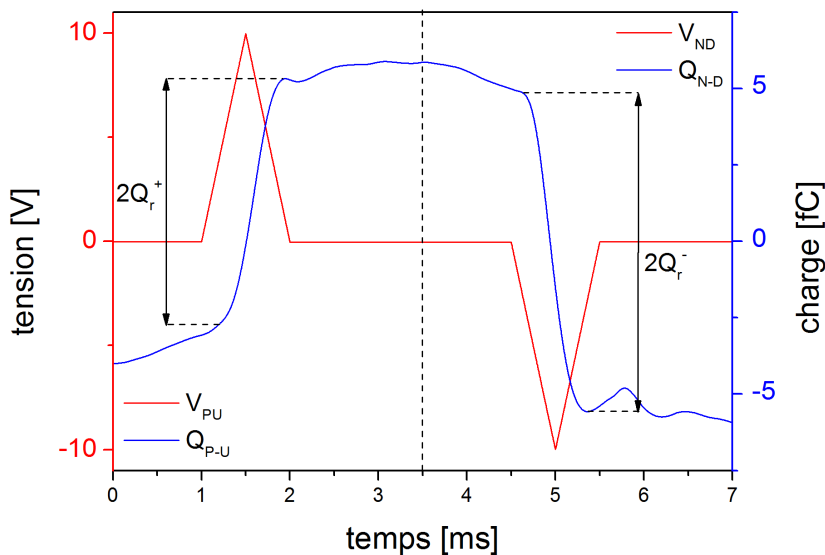


FIGURE 5.19 – Charge lors du nano-PUND sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

Les matériaux non-ferroélectriques possèdent une charge rémanente non-nulle qui correspond au bruit du courant mesuré lors de la soustraction des courants des impulsions positives (I_{P-U}) puis négatives (I_{N-D}). Ce bruit, une fois intégré, abouti à une charge apparente non-nulle. Les valeurs de Q_r entre les 3 couches minces non ferroélectriques sont très proches et donnent une charge rémanente moyenne de $0,42 \text{ fC}$ en positif et $-0,56 \text{ fC}$ en négatif, avec une faible dispersion.

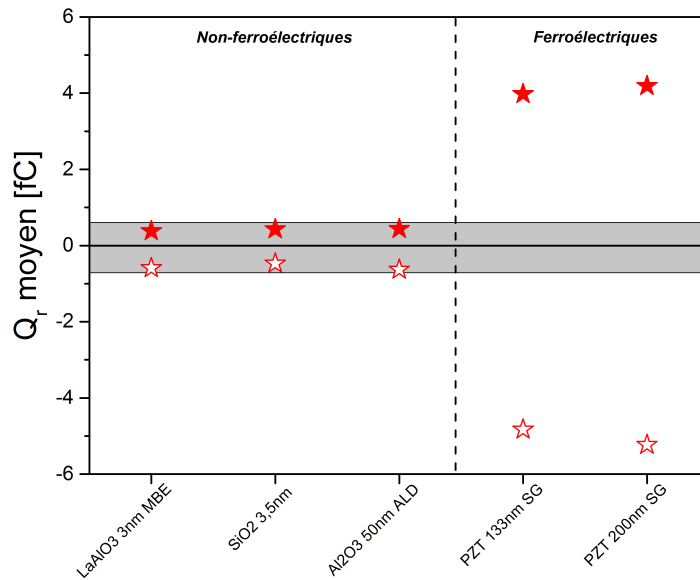


FIGURE 5.20 – Charges rémanentes sur plusieurs oxydes ferroélectriques et non-ferroélectriques

Grâce à la précédente étude réalisée de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, la preuve a été faite que les propriétés ferroélectriques du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ mono-orienté sont continues. Nous faisons la même hypothèse jusqu'à l'échelle nanoscopique, ce qui permet la comparaison de la charge électrique rémanente entre les différentes échelles. La charge rémanente moyenne sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ est de $4,2 \text{ fC}$ à l'échelle nanoscopique après soustraction du bruit. La polarisation rémanente moyenne calculée pour les échelles macroscopiques est de $21,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le calcul de la surface de contact pointe-échantillon donne un diamètre de contact de 158 nm , ce qui est supérieur à la valeur attendue (100 nm) mais correspond à l'ordre de grandeur dans les conditions d'un régime d'indentation forte (pointe incrustée dans la surface).

Ce diamètre plus important peut s'expliquer à cause des effets de bords non-négligeables liés au contact entre la pointe AFM et la surface de l'échantillon. Les lignes de champ électrique s'échappent de la pointe AFM et pénétrant dans le matériau polarisent une surface plus importante que la surface de contact réelle. De plus, ces mesures sont effectuées en atmosphère ambiante (hygrométrie et température). Le ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon participe à la mesure du courant à cause de la conductivité non-nulle de l'eau (cf. chapitre 4), en augmentant l'aire de contact (figure 5.22). La conjonction de ces deux phénomènes montre qu'il est logique que la surface de contact calculée soit supérieure au diamètre de la pointe AFM. La figure 5.21 représente une simulation, réalisée par Ievlev *et al.*, du champ électrique généré entre la pointe et un matériau massif en prenant en compte la forme de la pointe et le ménisque d'eau [Ievlev *et al.*, 2014]. Cette simulation montre que plus le ménisque d'eau est haut et large, plus les lignes de champ s'étendent latéralement et donc plus une zone importante du matériau est soumise au champ électrique.

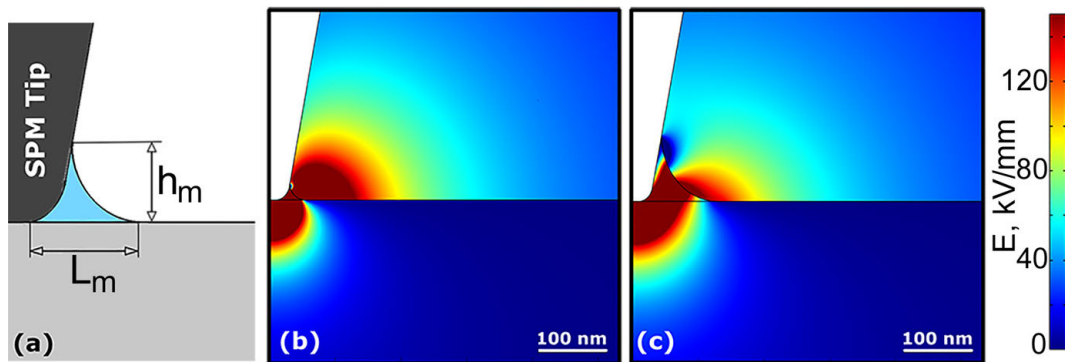


FIGURE 5.21 – Simulation du champ électrique produit par la pointe AFM dans un matériau massif avec (b) $h_m = 25 \text{ nm}$ et (c) $h_m = 100 \text{ nm}$ [Ievlev *et al.*, 2014]

Un autre travail produit par Sire *et al.* montre que la surface de contact entre la pointe et l'échantillon en ultra-vide,³ donc en l'absence du ménisque d'eau, est inférieure au diamètre de la pointe utilisée et dépend de la rugosité de la surface. Ils obtiennent une valeur 10 nm^2 de surface de contact entre la pointe et l'échantillon pour une topographie possédant une rugosité RMS de 1 nm et avec une pointe dont le diamètre est compris entre 10 et 20 nm . Cela représente une surface de contact d'environ 3 à 6 fois plus faible que le diamètre de la pointe [Sire *et al.*, 2007].

Nous pouvons donc considérer que le ménisque d'eau participe à la mesure du courant et joue le rôle « d'électrode » nanoscopique. Une estimation du diamètre du ménisque montre qu'il peut atteindre une centaine de nanomètres de large [Israelachvili, 2011], ce qui est en accord avec la surface de contact trouvée. Nos mesures sont réalisées dans une atmosphère chargée en humidité relative (entre 40 et 45 %).

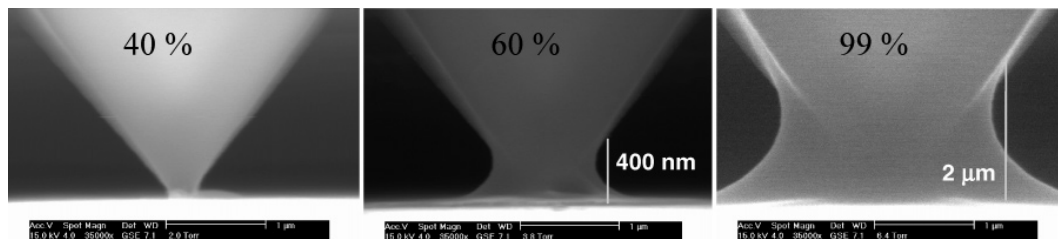


FIGURE 5.22 – Séquence d'images MEB du ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon à différentes hygrométries [Weeks *et al.*, 2005]

L'hypothèse qui est faite peut être considérée comme correcte. Les propriétés du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ de 200 nm sur $\text{SrRuO}_3 / \text{SrTiO}_3$ élaboré par sol-gel semblent être continues de l'échelle macroscopique (électrode de $200 \mu\text{m}$ de diamètre) à l'échelle nanoscopique (pointe AFM de 100 nm de diamètre) soit 6 décades de surface de mesures et ceci en dépit des effets de bords et du ménisque d'eau présents à l'échelle nanoscopique. Il n'y a donc pas d'effets de tailles sur les caractéristiques ferroélectriques.

3. $P < 10^{-9} \text{ Torr}$

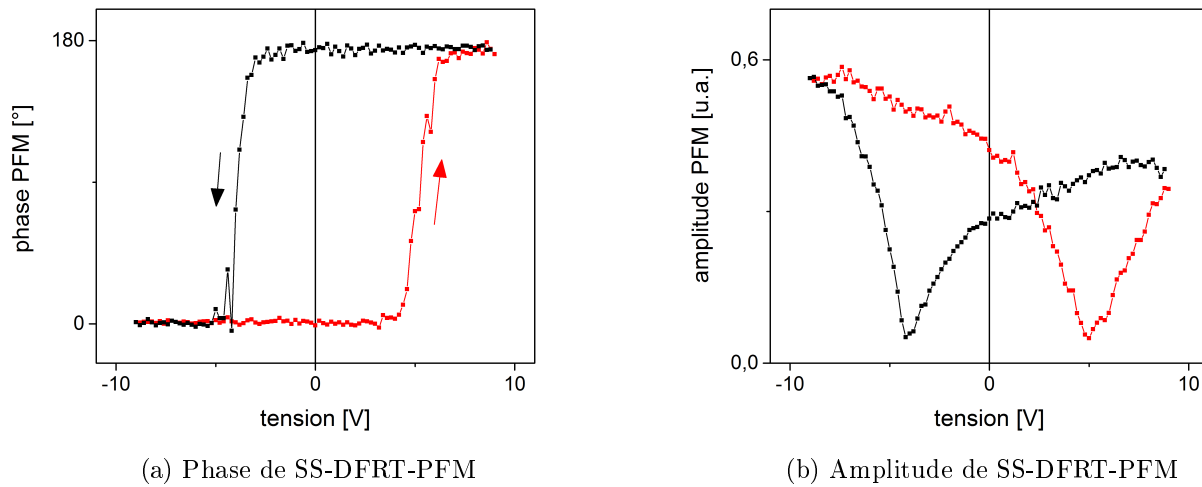


FIGURE 5.23 – SS-DFRT-PFM rémanent sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

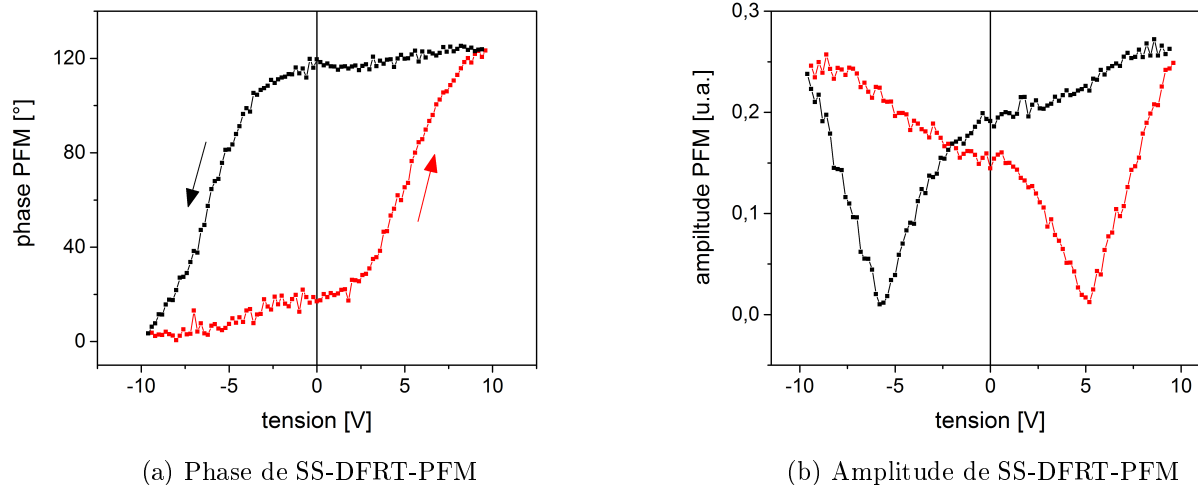
De plus, la technique de soustraction du courant capacitif parasite employée peut permettre de soustraire n'importe quelle forme d'onde indésirable au signal de courant mesuré. Ainsi, il est aussi possible de compenser un courant de fuite dans une couche mince pour étudier ses propriétés ferroélectriques. Nous verrons cela en section §5.3.

5.2.4 Comparaison entre le nano-PUND et les cycles de SS-PFM

Dans la partie précédente, nous avons vu que le nano-PUND peut être un outil intéressant pour la caractérisation des couches minces ferroélectriques à l'échelle nanoscopique. Cette technique de mesure électrique est complémentaire au cycle SS-PFM (mesure vibrationnelle). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, les nombreux artéfacts présents en PFM peuvent significativement compliquer l'interprétation du signal ce qui n'est pas le cas en nano-PUND. Le seul facteur limitant en nano-PUND est le bruit généré par le convertisseur courant-tension. En effet, si le courant de polarisation est tenu à cause de la faible polarisation rémanente du matériau, alors celui-ci peut être noyée dans le bruit ($\sim 2 \text{ pA}$). Cette limite de détection peut être abaissée grâce à un amplificateur transimpédance plus performant.

Nous allons voir que la combinaison de ces deux techniques permet de trancher quant à la nature ferroélectrique de certaines couches minces. Le même type de pointe est utilisée pour le nano-PUND et la SS-PFM qui sont les pointes NCHR-CDT.

Les cycles obtenus en SS-PFM montrent que le $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ se comporte de façon idéale (figure 5.23). De plus, nous pouvons observer des pics de courants sur la figure 5.25 correspondant au retournement de l'état de polarisation sous la pointe AFM (courbe bleue). Il y a une bonne concordance entre les résultats des deux différentes mesures sur ce matériau, aucun doute n'est possible le $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ est ferroélectrique car toutes les mesures réalisées le confirment. De plus,

FIGURE 5.24 – SS-DFRT-PFM rémanent sur LaAlO_3

l'asymétrie concernant les tensions coercitives (imprint) observée sur les cycles de SS-PFM ($V_C^+ > V_C^-$) est aussi visible en nano-PUND. Malgré le retard du courant par rapport à la tension appliquée, causée par la bande passante du convertisseur courant-tension, on observe bien que $V_C^+ > V_C^-$.

Concernant le film de LaAlO_3 amorphe, nous observons un cycle de SS-PFM satisfaisant (figure 5.24) malgré l'utilisation d'une pointe raide. Cependant, la mesure nano-PUND met en évidence l'absence de pics de polarisation (courbe verte de la figure 5.25). Il n'y a donc pas de retournement de polarisation sous la pointe. Les cycles de SS-PFM sont probablement dus aux mouvements ioniques/lacunaires sous la pointe (cf. chapitre 4).

Enfin, aucun résultat n'est obtenu sur la couche de Al_2O_3 . Ni des cycles de SS-PFM ni des pics de courant en nano-PUND (courbe violette de la figure 5.25) ne sont observés. On peut donc raisonnablement conclure que ce matériau n'est pas ferroélectrique.

Le récapitulatif de la comparaison entre les cycles de SS-PFM et le nano-PUND sur ces trois matériaux est montré en tableau 5.3.

Une information plus fiable est obtenue sur la propriété ferroélectrique d'un matériau en recoupant le résultat de ces deux mesures pour les comparer. L'une est une mesure purement électrique (nano-PUND) tandis que l'autre est une mesure électromécanique (PFM). Ces deux techniques sont donc complémentaires. Grâce à la mesure nano-PUND, nous pouvons discriminer les mesures PFM sur LaAlO_3 et trancher sur l'origine non-ferroélectrique du signal obtenu par PFM.

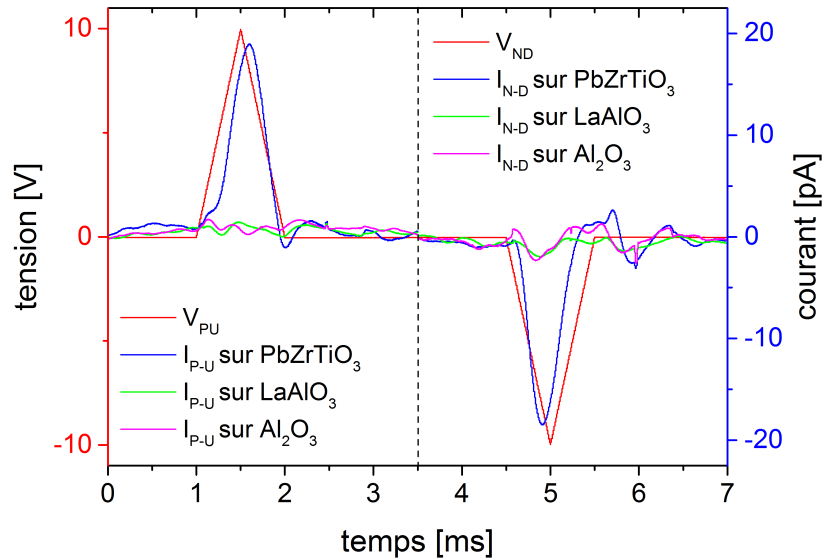


FIGURE 5.25 – Comparaison des courants nano-PUND sur Pb(Zr, Ti)O₃, LaAlO₃ et Al₂O₃

matériau	SS-DFRT-PFM	nano-PUND	ferroélectricité
Pb(Zr, Ti)O ₃	✓	✓	✓
LaAlO ₃	✓	✗	✗
Al ₂ O ₃	✗	✗	✗

TABLE 5.3 – Comparaison SS-DFRT-PFM et nano-PUND

5.3 Compensation dynamique in-situ du courant de fuite en PUND

Dans la section précédente, nous avons vu comment se débarrasser d'un courant capacitif parasite qui fausse la réponse en courant du signal PUND à l'échelle nanoscopique. Dans cette partie, nous allons voir que nous pouvons appliquer cette méthode aux courants de fuite.

5.3.1 Etat de l'art de la compensation du courant de fuite

Dans la littérature, Meyer *et al.* proposent une solution pour compenser les courants de fuite des capacités ferroélectriques dans le but d'avoir accès aux véritables propriétés de la couche mince ferroélectrique, qui sont modifiées par le courant de fuite [Meyer *et al.*, 2005]. Cette solution se nomme DLCC pour Dynamic Leakage Current Compensation (cf. chapitre 2).

Ils postulent que le courant de fuite est indépendant de la fréquence :

$$I_{fuite} = \frac{V_{ext}}{R} \neq f(\omega) \quad (5.5)$$

Si on considère la fuite comme purement ohmique avec V_{ext} la tension appliquée et R la résistance interne de la couche mince.

Or, le courant capacitif et le courant de polarisation sont dépendants de la fréquence (cf. chapitre 3) :

$$I_{capacitif} = j\omega C \times V_{ext} \propto \omega \quad (5.6)$$

$$I_{retournement} \propto \omega \quad (5.7)$$

Le courant transitoire total mesuré est la somme de ces différentes contributions :

$$I_{tot} = I_{fuite} + I_{capacitif}(\omega) + I_{retournement}(\omega) \quad (5.8)$$

Si on considère une dépendance linéaire en fréquence :

$$I_{tot} = I_{fuite} + I_{capacitif}^0 \times \omega + I_{retournement}^0 \times \omega \quad (5.9)$$

Maintenant, on choisit 2 fréquences de travail différentes ω_1 et ω_2 , la différence des courants mesurés peut s'écrire :

$$\Delta i = i(\omega_2) - i(\omega_1) = (\omega_2 - \omega_1)(I_{capacitif}^0 + I_{retournement}^0) \quad (5.10)$$

Les deux fréquences sont choisies tel que $\omega_2 = 2\omega_1$, la différence s'écrit alors :

$$\Delta i = \omega_1 I_{capacitif}^0 + \omega_1 I_{retournement}^0 \equiv i_{compensation}(\omega_1) \quad (5.11)$$

En soustrayant les deux courants on arrive donc à supprimer le courant de fuite de l'équation.

Pour toute fréquence ω , on a :

$$i_{compensation}(\omega) = \frac{\omega}{\omega_2 - \omega_1} [i(\omega_2) - i(\omega_1)] \quad (5.12)$$

En pratique, cette technique de compensation est éprouvée sur une capacité Pt / Pb(Zr, Ti)O₃ / IrO₂ de 150 nm d'épaisseur. La figure 5.26 montre les données brutes et les données corrigées du courant de fuite. La correction apportée aux données brutes permet de connaître les caractéristiques réelles du matériau qui sont la polarisation rémanente et les tensions coercitives. On note aussi que le courant de fuite compensé est du même ordre de grandeur que le courant de polarisation.

Une compensation du courant de fuite peut aussi être réalisée simplement par la méthode

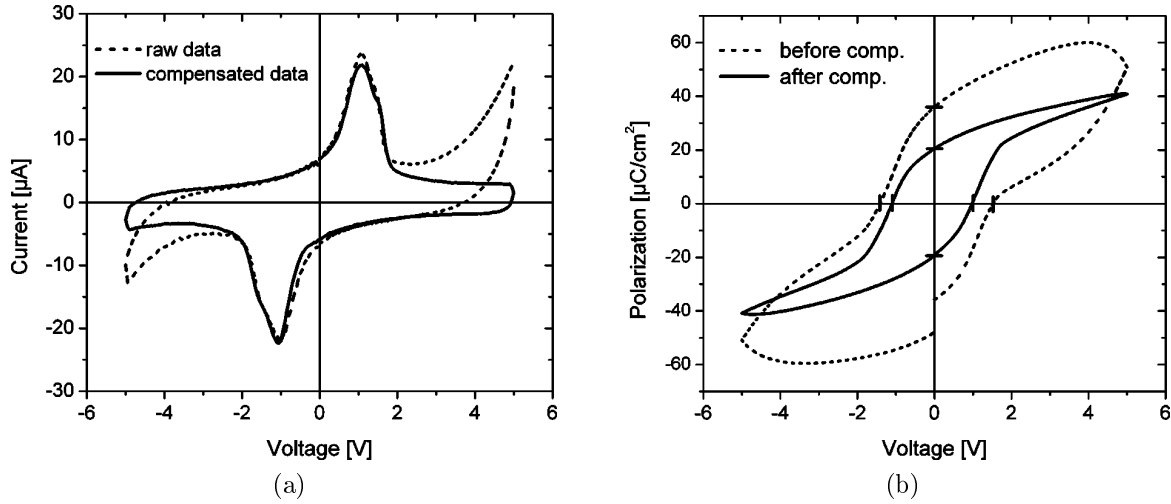


FIGURE 5.26 – I-V (a) et cycle P-V (b) avant et après compensation du I_{fuite} [Meyer *et al.*, 2005]

PUND ayant comme seule hypothèse :

$$I_{fuite}(P) = I_{fuite}(U) \quad (5.13)$$

et

$$I_{fuite}(N) = I_{fuite}(D) \quad (5.14)$$

En effet, il faut que lors de la soustraction des contributions non rémanentes, les courants de fuite soient identiques sur les impulsions positifs (P et U) et négatifs (N et D) pour que la compensation soit idéale.

Expérimentalement, lorsque la condition est respectée, on obtient une compensation du courant de fuite qui permet obtenir une caractéristique P-V correcte (figure 5.27). Ici, la mesure est réalisée sur une capacité $\text{Pt}/\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. On note que le courant de fuite compensé est légèrement inférieur au courant de polarisation ($I_{retournement} \geq I_{fuite}$). Nous remarquons aussi que le courant de fuite provoque une surestimation de la polarisation rémanente et des tensions coercitives (figures 5.26b et 5.27b).

Ces deux méthodes fonctionnent convenablement pour s'affranchir de courants de fuite relativement faibles, qui sont environ du même ordre de grandeur que le courant de polarisation que l'on cherche à mesurer. Cependant, lorsque les couches minces perdent leur caractère diélectrique et deviennent conductrices, engendrant de forts courants de fuite, ces méthodes de compensation deviennent insuffisantes. En effet, I_{fuite} peut devenir trop important et masquer les courants $I_{retournement}$ et $I_{capacitif}$. Dans ce cas, on a $I_{mesuré} \simeq I_{fuite}$.

Il faut donc développer une nouvelle technique afin de compenser les courants de fuite importants lorsque $I_{fuite} \gg I_{retournement}$ et que le courant de retournement de polarisation est masqué. Paradoxalement, plus la qualité des couches minces est améliorée, plus les courants de fuite sont

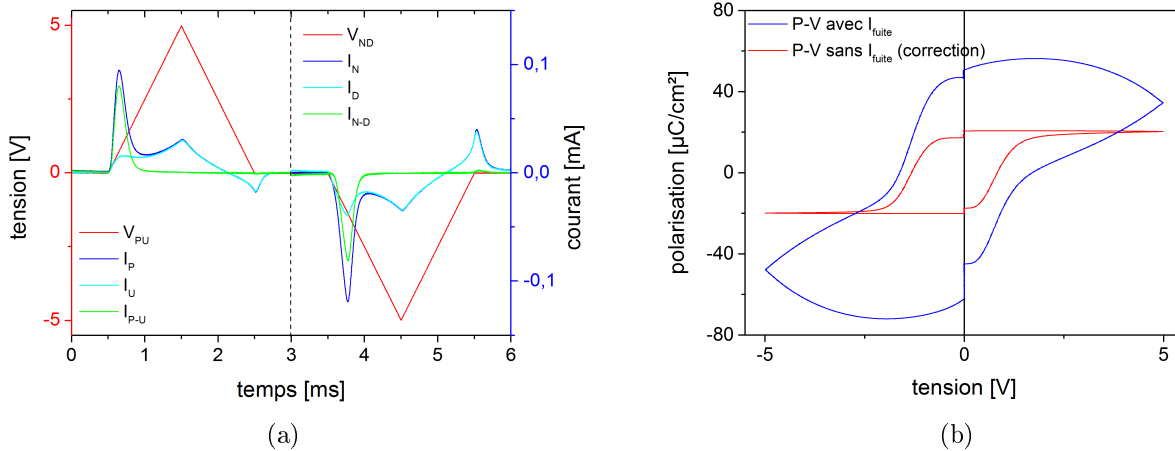


FIGURE 5.27 – Chronogramme I-t après traitement (a) et cycle P-V avant et après compensation (b)

importants, comme observé par Pintilie *et al.* sur des couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 / \text{SrRuO}_3 / \text{SrTiO}_3$ [Pintilie, 2009]. En effet, les défauts structuraux notamment les joints de grains affectent considérablement le transport des charges à travers la couche mince et mènent à de plus hautes résistivités et donc des courants de fuite moins importants (cf. chapitre 6).

5.3.2 Dispositif expérimental et preuve de concept

Nous développons, dans cette section, une nouvelle technique expérimentale capable de caractériser les couches minces ferroélectriques fuitieuses. Le schéma électrique du montage et le principe de fonctionnement sont illustrés, respectivement, en figure 5.28 et en figure 5.29. Si on considère un courant de fuite purement ohmique, il suffit d'ajouter un signal de courant opposé généré par un train d'impulsion opposé (NDPU) sur une résistance de référence (R_{ref}) pour fortement diminuer le courant à l'entrée du convertisseur courant-tension.

Les courants de fuite n'étant pas toujours purement ohmiques [Pintilie & Alexe, 2005, Liu, 2014], la réponse en courant dépend des mécanismes de conduction s'opérant dans la couche mince. Afin de compenser n'importe quel type de courant de fuite sans que celui-ci soit clairement déterminé, il faut procéder différemment. A la place d'envoyer un signal NDPU directement sur une résistance de référence, on enregistre le chronogramme I-t du courant de fuite en réponse à une séquence de tension NDPU classique. On réorganise ensuite la réponse en courant en DDUU pour éviter qu'il ne reste la moindre contribution rémanente dans le signal de compensation qui pourrait influencer la réponse en courant compensée. Dans ce cas, l'hypothèse du PUND est satisfaite, c'est à dire que les courants de fuite sont équivalents sur les impulsions positives (P et U) et négatives (N et D). On réinjecte ensuite le train d'impulsions DDUU, sous la forme d'une tension, sur la résistance de référence pour générer exactement le courant opposé à celui mesuré en réponse à la séquence

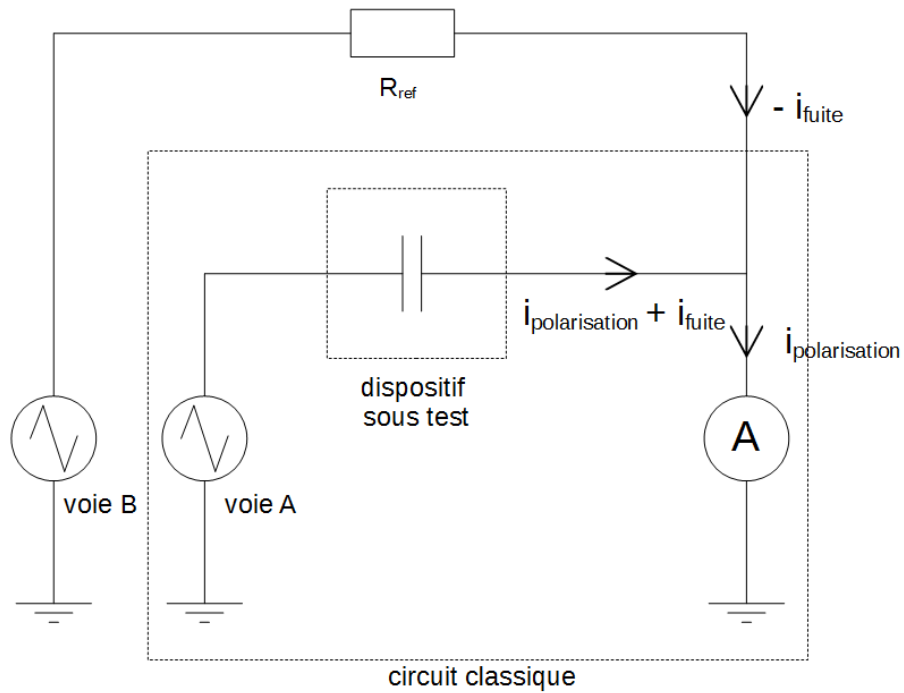


FIGURE 5.28 – Schéma électrique du montage expérimental pour la compensation du courant de fuite

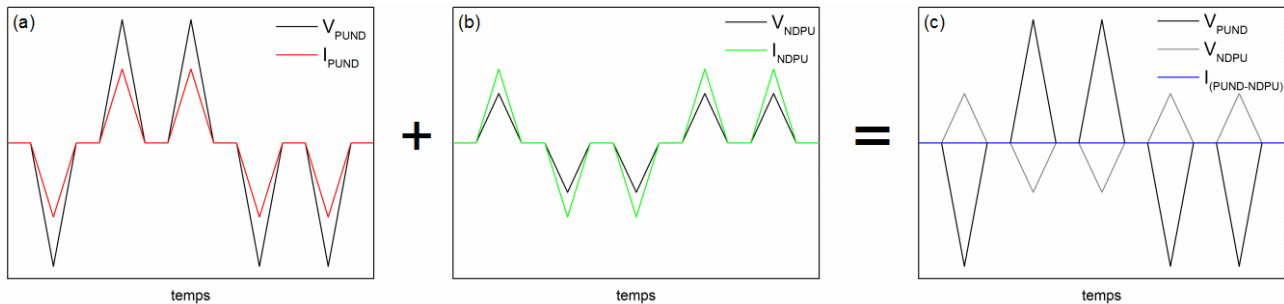


FIGURE 5.29 – Principe théorique de soustraction du courant de fuite considéré comme purement ohmique

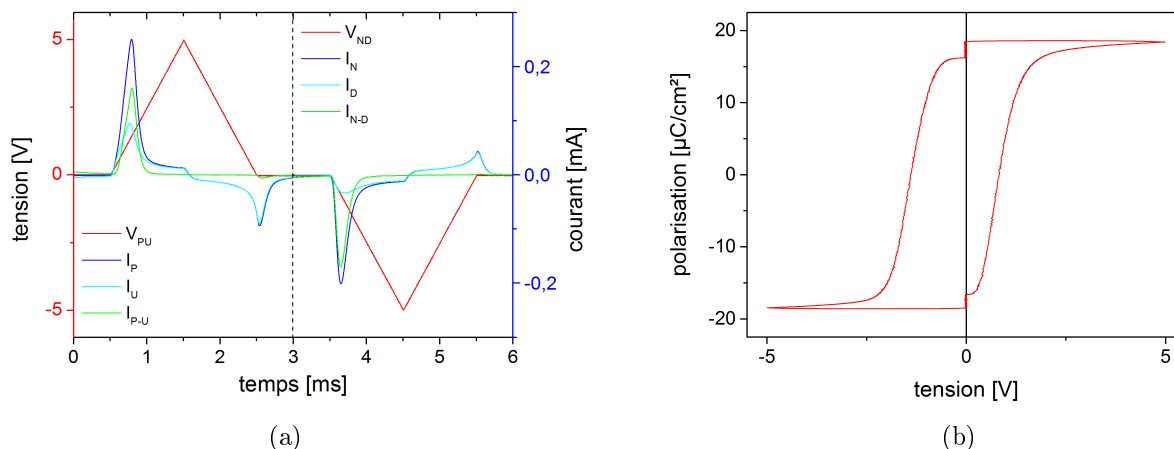


FIGURE 5.30 – Réponse en courant traitée (a) et cycle d’hystérésis P-V associé avant claquage (b) sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

PUND envoyée sur l’échantillon.

Cette méthode de compensation est éprouvée sur un $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ de 120 nm d’épaisseur fabriqué par pulvérisation RF qui possède des tensions de seuil d’injection de charges relativement faibles. Une première mesure PUND effectuée à 5 V sur une capacité en platine de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ (figure 5.30) démontre un comportement normal pour un ferroélectrique, à savoir la présence de $I_{\text{retournement}}$, qui intégré donne une polarisation rémanente de 18,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et des tensions coercitives $V_c^+ = 0,8 \text{ V}$ et $V_c^- = -1,4 \text{ V}$. On note aussi la présence du $I_{\text{diélectrique}}$ ainsi que l’absence de I_{fuite} . Suite à cette mesure, la tension électrique appliquée sur la capacité est accrue jusqu’à observer l’apparition de courant de fuite aux alentours de 20 V environ. Le courant de fuite n’est pas purement ohmique, en revanche il est identique lors des impulsions P et U (respectivement N et D), ce qui rend une compensation complète du courant de fuite possible. Après claquage, on obtient $I_{\text{fuite}} \sim 5 \text{ mA}$ pour 7 V appliqué (figure 5.31) qui est à comparer $I_{\text{retournement}}$ est de 0,2 mA avant claquage. Il est alors nécessaire de diminuer d’un facteur 25 le courant de fuite afin de retrouver le courant de polarisation si le matériau a conservé son caractère ferroélectrique après claquage. Grâce au signal du courant de fuite, le signal de compensation est créé à partir des courants mesurés I_D et I_U , qui sont les courants où le retournement de polarisation ne se produit pas, en une séquence DDUU qui est ensuite envoyée sur une résistance de 1 k Ω .

La figure 5.32a montre la réponse en courant des pulses P,U,N et D et la soustraction des courants switching et non-switching. La présence des pics de courant de polarisation du ferroélectrique démontre qu’il est possible de retrouver ce courant sous un fort courant de fuite. On retrouve aussi les marches de courant entre la partie montante et descendante des impulsions de tension qui correspondent au courant capacitif. Cette expérience montre que la ferroélectricité et le courant de fuite ne sont pas antinomiques, que les domaines ferroélectriques des couches minces fortement fuiteuses peuvent aussi être électriquement retournés pendant de forte injections de charges. De

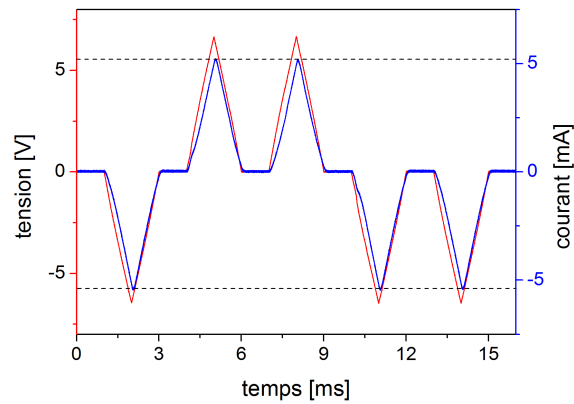


FIGURE 5.31 – Réponse en courant d’une séquence PUND à 5 V (250 Hz) après claquage sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

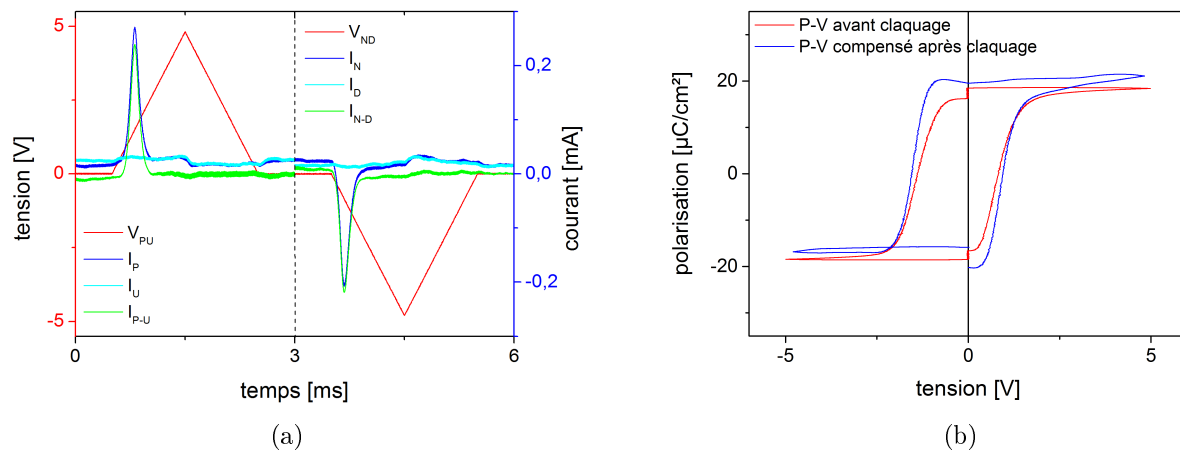


FIGURE 5.32 – Réponse en courant traitée avec compensation in-situ du I_{fuite} (a) et comparaison des cycles P-V avant et après claquage (b) sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

plus, après intégration du courant rémanent, le cycle d’hystérésis P-V montre une valeur de la P_r très proche ($19,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) de la mesure avant claquage et des tensions coercitives similaires ($V_c^+ = 0,95 \text{ V}$ et $V_c^- = -1,53 \text{ V}$). Le courant de fuite ne semble donc pas avoir d’influence sur les caractéristiques ferroélectriques de la couche mince.

5.3.3 Influence de la synchronisation des signaux

La synchronisation des signaux est très importante pour réaliser cette compensation. La figure 5.33a montre l’effet d’un retard théorique τ entre le courant de fuite considéré ohmique et son courant de compensation en sortie de résistance qui mène à la production de “plateaux” dus à l’addition de ces deux signaux. Ceci ressemble fortement à un courant de déplacement mais purement

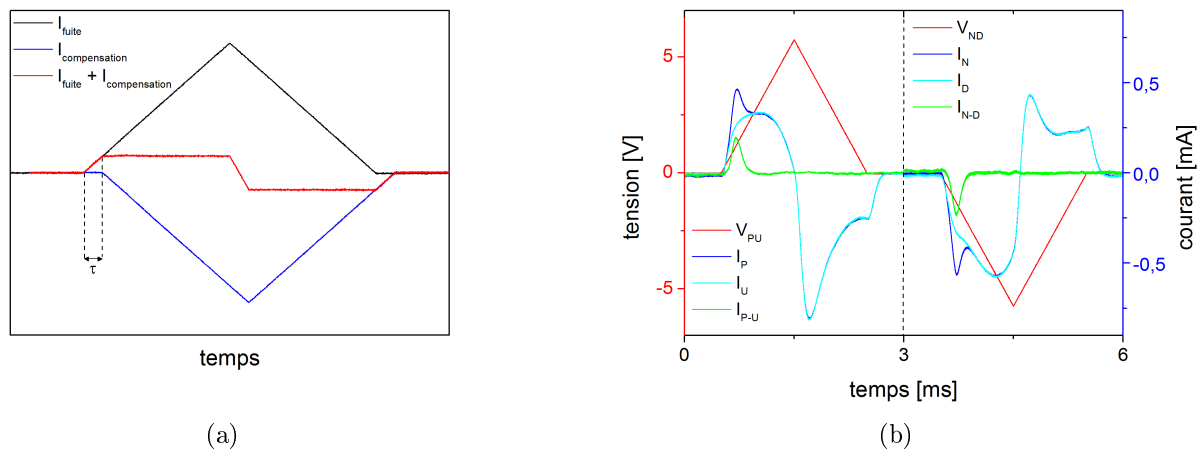


FIGURE 5.33 – Désynchronisation du I_{fuite} avec $I_{compensation}$ (a) et réponse en courant avec des signaux non synchronisés sur $Pb(Zr, Ti)O_3$ (b)

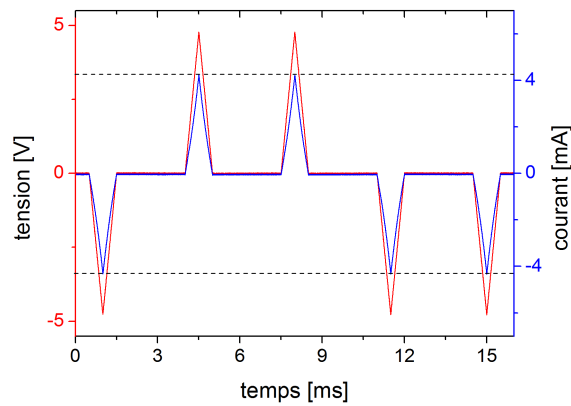
artefactuel. Expérimentalement, la figure 5.33b met en exergue ce décalage qui n'a cependant pas de conséquence sur la mesure du courant de polarisation car celui-ci est relativement important. Cependant plus le $I_{retournement}$ est petit et plus la synchronisation des signaux est cruciale pour éviter de masquer à nouveau ce courant.

5.3.4 Résultats

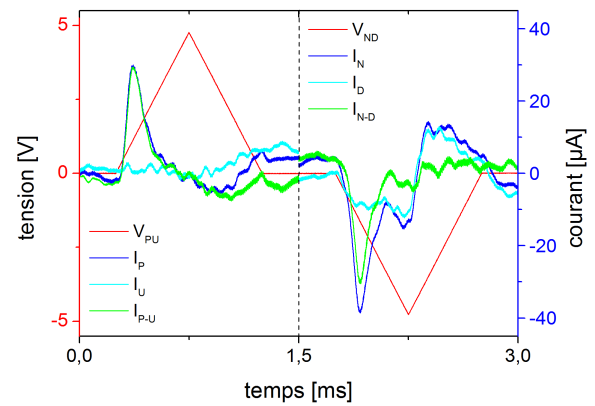
Il convient de pousser l'analyse plus loin, en détectant la présence de courants de polarisation encore plus faibles masqués par des courants de fuites de forte intensité. Des mesures sont réalisées sur le même matériau mais sur une électrode de taille inférieure de $100\mu m \times 100\mu m$: on divise ainsi notre surface de mesure par 9 et on augmente d'autant le ratio $I_{fuite}/I_{retournement}$ à courant de fuite égal.

Dès la première application de la tension un courant de fuite conséquent, d'environ 4 mA , apparaît aux bornes de la capacité (figure 5.34a). L'utilisation d'une fréquence plus élevée est nécessaire ($t_{montée} = 500\mu s$), ce qui génère un pic de courant plus haut mais plus fin (cf. chapitre 3). Suite à la compensation de I_{fuite} , on observe un pic de courant correspondant au retournement de la polarisation du domaine ferroélectrique sous la pointe (~ 170 fois plus élevé). La comparaison des caractéristiques P-V sur une capacité de même taille non-fuiteuse et la capacité fuiteuse testée après compensation donne un même ordre de grandeur concernant la polarisation rémanente.

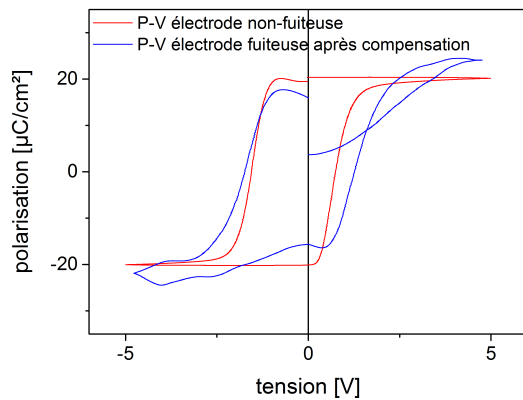
Ces mesures sont uniquement possibles car on observe un courant de fuite constant sur les impulsions de tension positives (P et U) et négatives (N et D). Néanmoins, une compensation peut être possible malgré un courant de fuite inégal ($I_P^{max} \neq I_U^{max}$ et $I_N^{max} \neq I_D^{max}$) mais avec des



(a) Réponse en courant d'une séquence PUND à 5 V (500 Hz)



(b) Signal traité après compensation de I_{fuite}



(c) Comparaison P-V électrode fuiteuse et électrode non-fuiteuse

FIGURE 5.34 – Compensation du I_{fuite} sur une capacité de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ sur $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$

ordres de grandeur de courant de fuite similaires. Les cycles d'hystérésis P-V ne pourront pas être traités, mais $I_{retournement}$ pourra être cependant observé et les tensions coercitives déterminées. Nous avons aussi observé que parfois les courants de fuite peuvent être aléatoires. Dans ce cas, il est impossible de les compenser grâce à ce type de mesure car il y a trop de variation sur deux mesures consécutives, ce qui rend cette compensation inutilisable. Le courant de fuite doit être reproductible et stable pour une compensation optimale.

5.4 Conclusion

Dans cette chapitre, nous avons vu que les propriétés ferroélectriques du $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ mono-orienté sont continues de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique concernant les caractéristiques P-V. En effet, il n'y a pas d'effet de taille concernant la densité de courant de retournement de polarisation et la polarisation rémanente associée lorsqu'on prend en compte la surface réelle des capacités testées.

Nous avons aussi constaté que les mesures ε_r -V sont continues de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique après correction de la capacité parasite du montage et de la surface réelle des capacités testées. Le modèle de capacité plan-plan reste donc valide, dans notre cas, jusqu'au micron.

A l'échelle nanoscopique, la capacité parasite du montage devient largement non négligeable rendant les mesures C-V et les mesures de courant de polarisation (nano-PUND) impossibles. Il est alors indispensable de mettre en place une compensation in-situ du courant capacitif parasite lors de la mesure PUND pour mesurer directement le courant de retournement de polarisation du domaine ferroélectrique sous la pointe AFM. Cette mesure vient en complément des cycles de SS-PFM et permet d'estimer la ferroélectricité de deux façons distinctes (purement électrique et électromécanique).

L'estimation de la charge rémanente en nano-PUND permet aussi d'estimer la surface de contact pointe-échantillon qui démontre l'influence des effets de bords et du ménisque d'eau lors des mesures électriques à l'échelle nanoscopique.

De cette méthode de compensation du courant capacitif parasite est imaginée une méthode similaire pour compenser le courant de fuite lorsqu'il est important devant le courant de retournement de polarisation. Nous avons réussi à observer un courant de retournement masqué par un courant de fuite 170 fois supérieur sur une capacité ferroélectrique fuiteuse.

Chapitre 6

Etude de cas sur BaTiO₃ épitaxié par jets moléculaires

Sommaire

6.1	Caractérisation sur structure Métal-Oxyde-Métal	155
6.1.1	Mesure PUND macroscopique	155
6.1.2	Caractéristique I-V statique	157
6.2	Caractérisation par pointe AFM conductrice	160
6.2.1	Nano-PUND	161
6.2.2	Caractéristiques I-V nanoscopiques : influence du ménisque d'eau	162
6.2.3	Etude électromécanique	168
6.3	Conclusion	172

Dans ce chapitre, il s'agit de réaliser une étude de cas sur une couche mince de BaTiO_3 sur laquelle toutes les techniques de caractérisation électrique multi-échelle classiques et avancées qui ont été développées au cours de cette thèse seront éprouvées. Notre choix s'est donc porté sur une couche mince de BaTiO_3 de 60 nm d'épaisseur épitaxiée par MBE sur un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium conducteur ($\rho = 7 \text{ m}\Omega/\text{cm}$). La croissance est réalisée en présence d'un flux d'oxygène à faible pression de $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. En effet, la cristallinité et la morphologie de surface des films minces peuvent être améliorés en diminuant la pression d'oxygène durant le dépôt. Malheureusement, les propriétés diélectriques et ferroélectriques de ces films minces se dégradent soit avec l'épaisseur de la couche à cause des effets de taille [Yano *et al.*, 1994, Trolier-Mckinstry *et al.*, 1996, Ueda *et al.*, 1999] soit à cause de la pression d'oxygène qui engendre une production de lacunes d'oxygène dans la couche mince [Smyth *et al.*, 1989, Fukuda & Haneda, 1997, Tambo *et al.*, 1999]. Zhao *et al.* ont démontré que la diminution de pression d'oxygène durant le dépôt d'une couche mince de BaTiO_3 augmente la concentration des lacunes d'oxygène [Zhao *et al.*, 2000]. Dans notre cas, un recuit post-dépôt à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'air ambiant pendant 1 heure a pour but de diminuer la concentration en lacunes d'oxygène. L'analyse par diffraction de rayons X montre que le matériau se trouve dans sa phase tétragonale potentiellement ferroélectrique.

La caractérisation électrique de ce type de matériau est délicate en raison de forts courants de fuite.

En premier lieu, nous développerons l'ensemble des mesures réalisées sur des capacités Métal-Oxyde-Métal. Puis, nous poursuivrons avec les mesures où la pointe AFM conductrice est directement utilisée comme électrode supérieure en contact avec l'oxyde. Toutes les mesures présentées dans ce chapitre sont réalisées en configuration « bottom-top ». Le recoupement des résultats sera effectué afin de discuter sur la nature ferroélectrique supposée de la couche mince.

6.1 Caractérisation sur structure Métal-Oxyde-Métal

6.1.1 Mesure PUND macroscopique

Les mesures PUND macroscopiques sont réalisées sur des capacités de $\text{Pt} / \text{BaTiO}_3 / \text{Nb} : \text{SrTiO}_3$ de $20 \text{ }\mu\text{m}$ à $1000 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Les courants de fuite de cette couche étant plus élevés que tout ce que nous avons mesuré jusqu'ici (GaFeO_3 au chapitre 3 et $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ au chapitre 5), nous utilisons la méthode de mesure Shunt avec une résistance de $50 \text{ }\Omega$ (cf. chapitre 2). Cette méthode permet de mesurer des courants bien plus importants que par la méthode Virtual Ground. En effet, le convertisseur courant-tension utilisé lors de la méthode Virtual Ground possède un calibre maximal de 10 mA . Afin d'estimer le courant par une méthode dynamique, il nous faut changer la méthode de mesure.

La figure 6.1 montre les réponses en courant au train d'impulsion PUND (ou plutôt NDPU) sur différentes tailles d'électrodes. On remarque que le courant de fuite mesuré est indépendant de la

taille de l'électrode considérée et vaut environ 60 mA. On considère donc qu'il y a un court-circuit entre l'électrode supérieure et le substrat. La couche mince agit comme un conducteur et non plus comme un diélectrique. De plus, la tension programmée sur le générateur est de 8 V et celle mesurée aux bornes de la capacité n'est que de 1,8 V car deux chutes de tension se produisent au sein du montage Shunt. Une première chute de tension est observée aux bornes du générateur de tension et la seconde aux bornes de la résistance Shunt. On remarque donc que la tension aux bornes de la capacité est faible. La méthode Shunt est relativement limitée en cas de fuite importante.

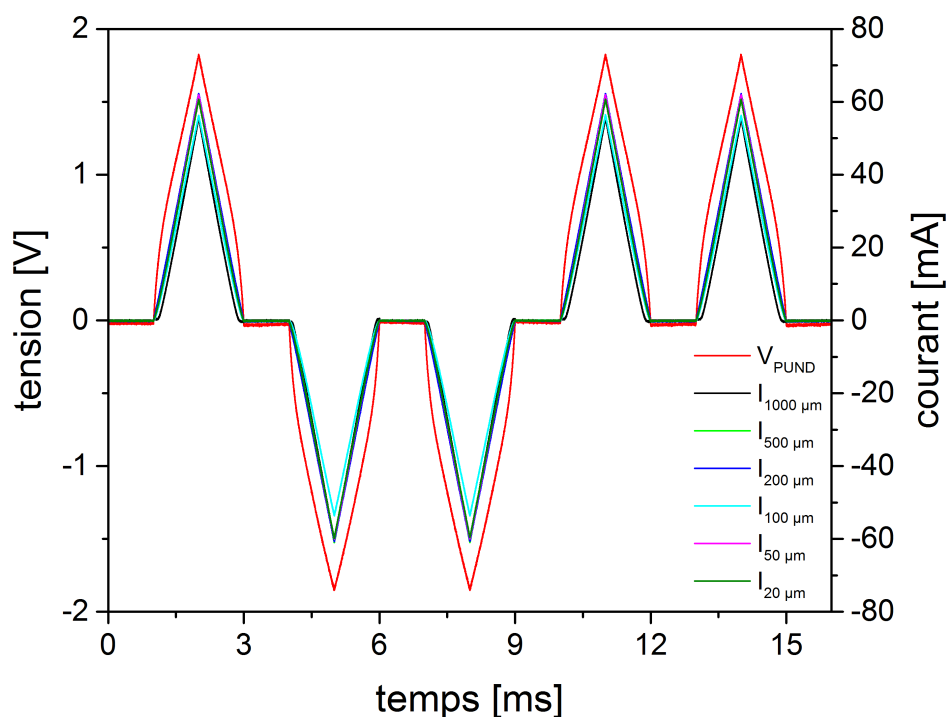


FIGURE 6.1 – Réponses en courant à un train d'impulsion PUND de 250 Hz sur des capacités de 20 µm à 1000 µm de diamètre réalisées par méthode Shunt

Une correction du courant de fuite lors de la mesure PUND, dont la procédure est exposée dans le chapitre 5, a été tentée. Afin d'amplifier le courant corrigé, il faut réaliser la mesure en méthode Virtual Ground avec un convertisseur afin de déceler un éventuel courant de retournement de polarisation. Cependant, le signal brut du courant de fuite avec lequel on effectue d'ordinaire la correction (signal envoyé sur la résistance de référence) est impossible à mesurer car celui-ci possède une valeur trop élevée (> 10 mA) et sature l'amplificateur opérationnel du convertisseur. On utilise donc le signal brut du courant de fuite mesuré par méthode Shunt. Ce signal de correction est envoyé simultanément sur la résistance de référence pendant la mesure PUND par méthode Virtual Ground.

Malheureusement, la chute de tension causée par le courant de fuite élevé n'est pas identique avec les deux systèmes de mesure car la charge vue par le générateur n'est pas la même pour les deux montages. En effet, la méthode Shunt utilise une résistance pour la mesure du courant alors que la méthode Virtual Ground utilise un amplificateur opérationnel aux bornes duquel ne se produit aucune chute de tension. Les trains d'impulsion PUND ne sont pas strictement identiques et donc les réponses en courant non plus. La correction ne peut donc pas être vraiment efficace. La figure 6.2 montre un exemple de réponse en courant PUND mesurée par Virtual Ground. Le signal servant à la correction du courant de fuite est issu de la réponse en courant mesurée par méthode Shunt. On remarque que la correction est trop importante pour les tensions les plus élevées mais qu'elle est trop faible pour les tensions les plus basses. Dans cet exemple, la tension maximale est configurée à 5 V mais on atteint uniquement $3,4\text{ V}$ en raison de la chute de tension aux bornes de la résistance interne du générateur à cause de la faible résistance du film mince de BaTiO_3 . On observe que la tension effective aux bornes de la capacité est plus importante que lors de la méthode Shunt pour une tension programmée plus faible. Par rapport au signal brut mesuré en Shunt, le courant de fuite s'élève pour ces conditions de mesure à 27 mA pour une tension de 5 V paramétrée. Par la méthode de correction, on arrive à diminuer le courant de fuite jusqu'à 4 mA pour une tension de $3,4\text{ V}$ (5 V configuré), soit environ 7 fois moins mais c'est insuffisant pour mesurer un courant de retournement de polarisation. Le traitement de la réponse brute en courant met en évidence un courant rémanent nul (courbe verte de la figure 6.2b).

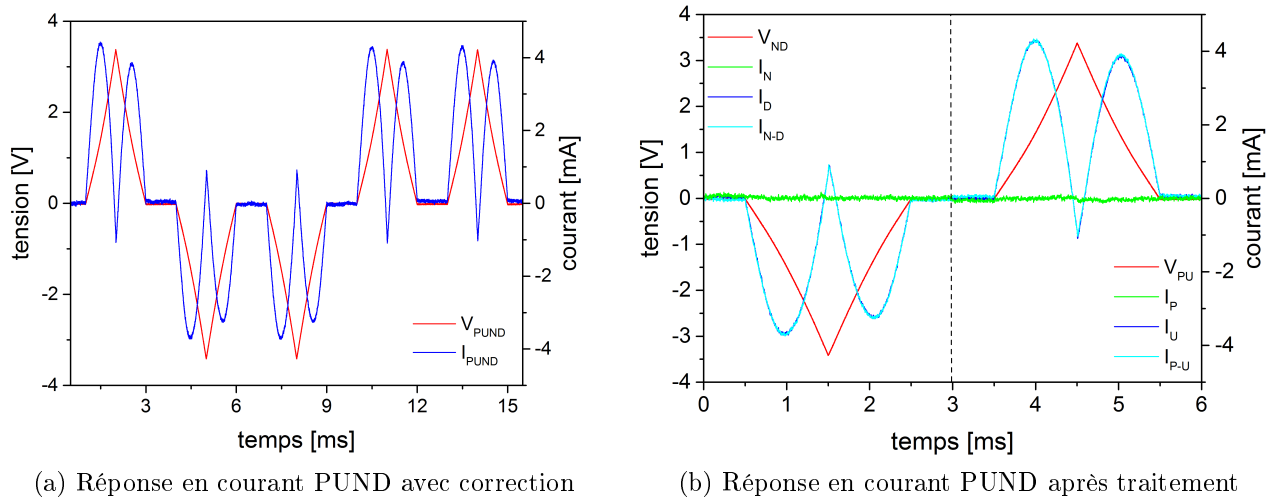


FIGURE 6.2 – Mesure PUND avec correction du courant de fuite

6.1.2 Caractéristique I-V statique

Les mesures de courant dynamique ne donnant aucun résultat, nous mesurons le courant en méthode statique avec un temps d'intégration de 20 ms par palier de tension afin d'avoir une valeur du courant de fuite plus précise et de ne plus être limité par la chute de tension aux bornes

du générateur.

La figure 6.3 montre une caractéristique I-V obtenue sur une électrode de 50 μm de diamètre. Ce graphique regroupe 4 mesures successives. La première est réalisée en appliquant une rampe de tension aller-retour de 0 à 8 V. On remarque la présence d'un hystérésis en courant entre la rampe de tension aller (en vert) et la rampe retour (en noir). Ceci témoigne du passage d'un état de faible résistance ou LRS (Low Resistance State) à un état de plus haute résistance ou HRS (High Resistance State). Une seconde rampe de tension de 0 à 8 V identique est appliquée successivement à la première rampe de tension positive. On remarque cette fois que les courants mesurés durant cette seconde rampe sont identiques pour les rampes aller et retour (courbe rouge). Nous n'observons plus de phénomène hystérétique. Ainsi, le matériau ne change pas d'état résistif durant cette seconde rampe de tension positive, il reste dans l'état HRS. On réalise ensuite une mesure avec une rampe de tension négative de 0 à -8 V, durant laquelle on observe à nouveau un décalage de la tension de seuil d'injection entre la rampe aller et la rampe retour mais dans le sens inverse par rapport aux tensions positives. Durant la rampe aller, le matériau se trouve dans un état HRS et passe dans un état de basse résistance (LRS) lors de la rampe retour. Puis, on applique successivement une seconde rampe de tension aller-retour négative identique à la première durant laquelle le matériau reste dans son état LRS (courbe rouge). La variation résistive de la couche mince entre les deux états de résistance (HRS et LRS) est reproductible mais ne se produit qu'à la faveur d'une inversion du signe de la tension appliquée.

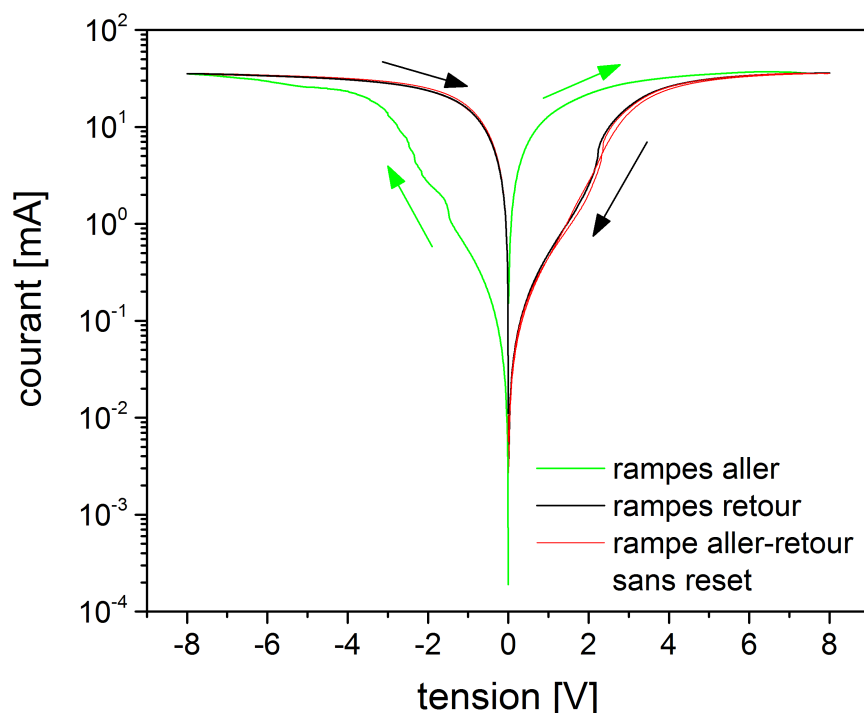


FIGURE 6.3 – I-V statique sur une électrode de 50 μm

Le comportement décrit par la série de mesure précédente est caractéristique d'une mémoire résistive (ReRAM) où les deux états de résistance LRS et HRS représentent chacun un état binaire de mémoire 0 ou 1. Plus précisément, notre couche mince de BaTiO₃ se comporte comme une ReRAM bipolaire, qui contrairement aux ReRAM unipolaires, change d'état résistif par application d'une tension de polarité opposée [Shima & Akinaga, 2010]. Les caractéristiques courant-tension théoriques des ReRAM unipolaires et bipolaires sont schématisées en figure 6.4.

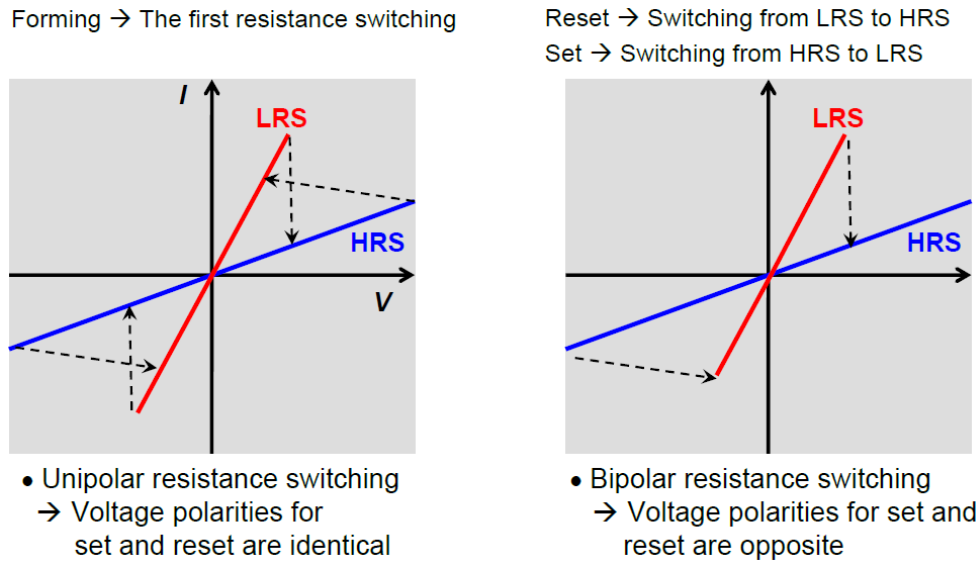


FIGURE 6.4 – Schéma montrant les différences des caractéristiques I-V entre les mémoires résistives unipolaires et bipolaires (les mesures I-V sont représentées en échelle linéaire) [Shima & Akinaga, 2010].

Dans la littérature, des effets de variation de résistance dans les matériaux ferroélectriques liés à leur état de polarisation ont été reportés [Garcia *et al.*, 2009, Maksymovych *et al.*, 2009]. Ce phénomène, appelé ferrorésistance ou électrorésistance, a notamment été observé dans les jonctions tunnel ferroélectriques pour des épaisseurs d'oxyde relativement faibles où la conduction par effet tunnel est prédominante (quelques *nm*). Ce phénomène d'électrorésistance représenté par le changement d'état résistif est engendré par la modification de la conduction par effet tunnel en fonction de l'état de polarisation du ferroélectrique. La ferrorésistance présente des avantages considérables dans le domaine des mémoires digitales car il permet une lecture non-destructive de l'état de polarisation par une simple mesure de résistance [Tsymbal, 2006]. Aujourd'hui, la plupart des systèmes de lecture des états de polarisation dans les mémoires ferroélectriques industrielles sont capacitives et destructives [Scott & de Araujo, 1989].

Garcia *et al.* ont montré qu'il est possible obtenir un fort effet électrorésistif dans une jonction tunnel ferroélectrique de BaTiO₃ épitaxié par PLD de 1 à 3 *nm* d'épaisseur. Ces auteurs observent une augmentation de l'effet d'électrorésistance, représenté par l'écart relatif entre les valeurs des deux états résistifs LRS et HRS, avec l'épaisseur [Garcia *et al.*, 2009]. Les données de cette étude sont visibles dans la figure 6.5.

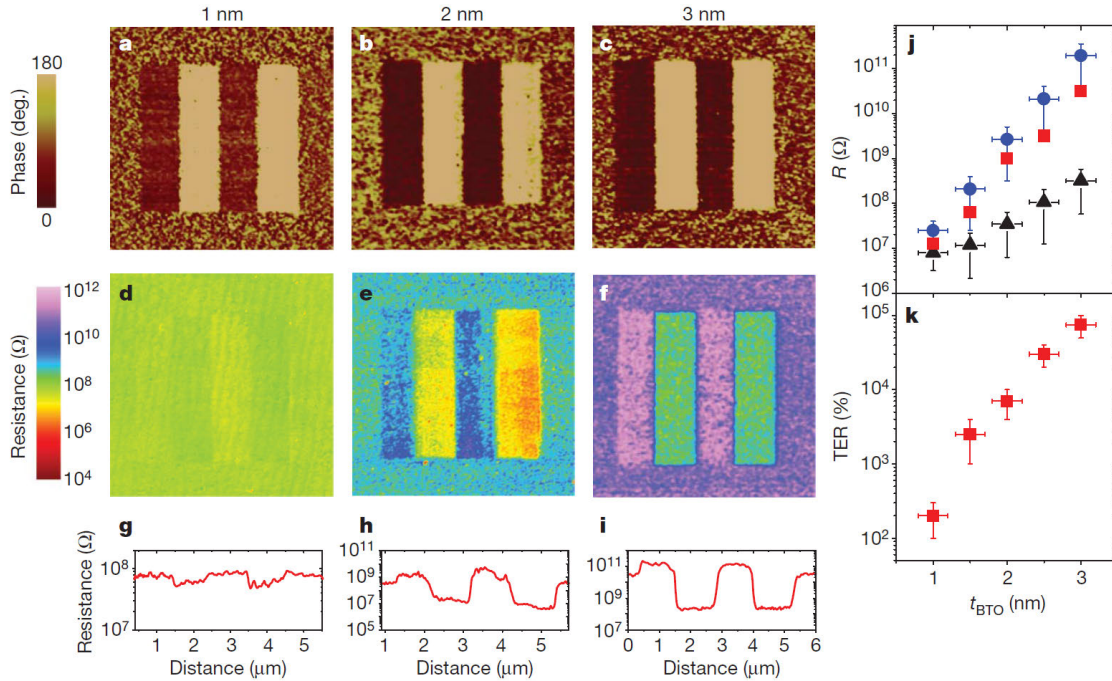


FIGURE 6.5 – Images réalisées en parallèle de la phase PFM (a–c) et des images de résistance (C-AFM) (d–f) pour les couches minces de BaTiO₃ de 1, 2 et 3 nm d’épaisseur. Les profils de résistance correspondent aux zones polarisées (g–i). Le graphique (j) montre la dépendance en épaisseur de la résistance pour les zones non-polarisées (carrés rouges), polarisées positivement (triangles noirs) et négativement (cercles bleus). Enfin (k) montre que le TER (ratio d’électrorésistance entre l’état haut et bas) augmente de façon exponentielle avec l’épaisseur du matériau pour atteindre 75% pour le film de 3 nm [Garcia *et al.*, 2009].

L’épaisseur importante de notre échantillon de BaTiO₃ interdit le courant par effet tunnel direct. Cependant, la conduction par effet tunnel assisté par pièges tels que les lacunes d’oxygène est susceptible de se produire au sein de la couche mince [Kim & Kaczer, 2012]. Fan *et al.* ont récemment prouvé qu’un film mince ferroélectrique de 28 nm d’épaisseur possède un comportement ferrorésistif dû au courant tunnel assisté par pièges [Fan *et al.*, 2016].

Toutefois, nous verrons dans notre cas que la variation de l’état résistif de la couche produisant le comportement de ReRAM n’est sûrement pas due à l’orientation de polarisation du matériau ferroélectrique mais est probablement associée à une variation de la concentration des lacunes d’oxygène.

6.2 Caractérisation par pointe AFM conductrice

Ce type de caractérisation, pointe en contact direct avec l’oxyde, permet de diminuer le volume de matière sondé par la technique de caractérisation.

6.2.1 Nano-PUND

Dans cette section, nous réalisons des mesures nano-PUND impliquant une correction du courant capacitif dont la procédure a été détaillée au chapitre 5. La figure 6.6 représente une mesure PUND en utilisant la pointe AFM comme électrode supérieure en contact avec la surface de BaTiO₃ sans compensation du courant capacitif. Les « crêneaux » de courant correspondant à la capacité parasite du système empêchent l’observation d’autres signaux. Néanmoins, nous observons de faibles pics de courant aux tensions maximales des impulsions N et D correspondant vraisemblablement au courant de fuite. On corrige donc cette réponse en courant PUND grâce à un train d’impulsion opposé au premier qui est envoyé sur une capacité de référence de 10 pF et dont le courant en sortie est ajouté au courant mesuré aux bornes du matériau avant d’être amplifié par le convertisseur courant-tension.

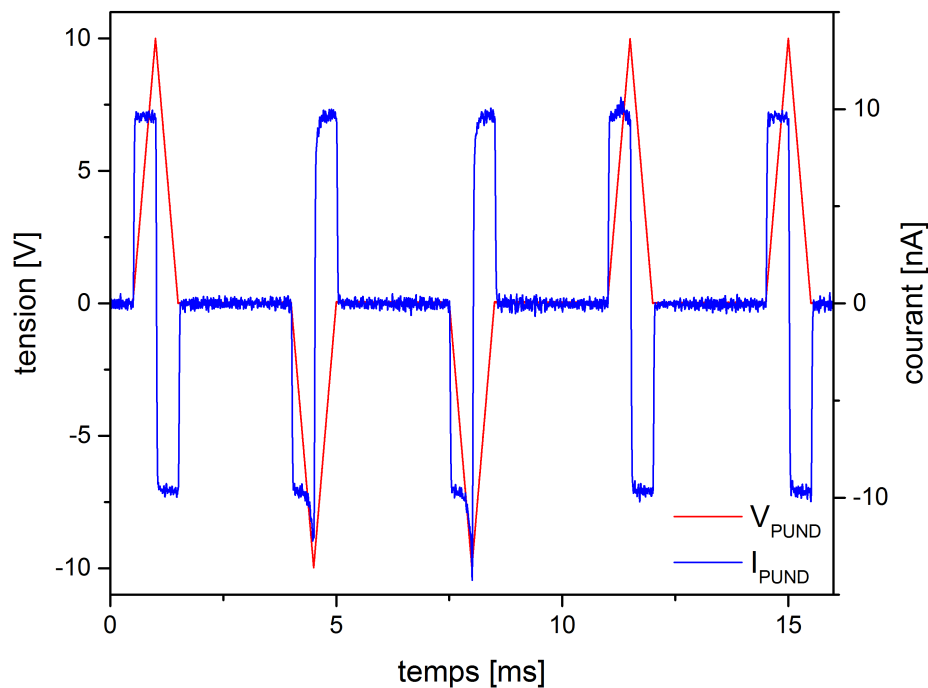


FIGURE 6.6 – Nano-PUND à 500 Hz non-corrigé du courant capacitif

Après cette compensation du courant capacitif, nous obtenons la réponse en courant illustrée en figure 6.7a. Le courant capacitif a été réduit de 98 % (en valeur absolue). On remarque une légère surcompensation de la partie capacitive du courant car les plateaux de courant sont inversés par rapport à la réponse sans correction. Cependant, on observe toujours un courant de fuite pour l’application d’une tension négative dont la différence entre I_N et I_D n’est pas nulle (courbe verte de la figure 6.7b). Un courant légèrement plus important est observé durant la seconde impulsion (D). De plus, durant les impulsions positives nous relevons la présence d’un pic de courant assez

important ($\sim 2 \text{ nA}$) sur l'impulsion P. On ne peut pas attribuer ce pic de courant au retournement de la polarisation d'un domaine ferroélectrique car premièrement aucun pic n'a été mesuré durant l'impulsion N et deuxièmement un courant aussi intense aurait provoqué l'apparition d'un pic à l'échelle macroscopique. Pour rappel, dans le chapitre 5, la même mesure sur Pb(Zr, Ti)O₃ avait entraîné l'apparition d'un pic de seulement 20 pA pour une valeur de polarisation rémanente macroscopique de $20 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

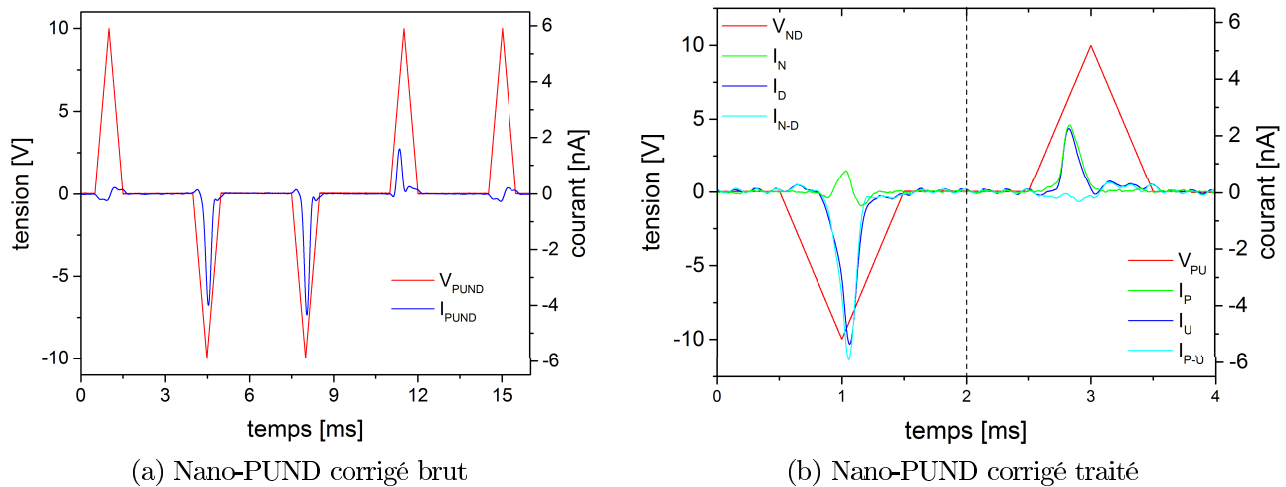


FIGURE 6.7 – Nano-PUND corrigé

Nous reviendrons sur l'interprétation de cette mesure en section 6.2.2.3.

6.2.2 Caractéristiques I-V nanoscopiques : influence du ménisque d'eau

Des mesures I-V statiques sont réalisées à l'échelle nanoscopique par C-AFM pour mieux cerner le comportement électrique de ce film mince. Les résultats seront comparés aux mesures électriques réalisées à l'échelle macroscopique de la section 6.1.2.

6.2.2.1 Caractéristique I-V en milieu ambiant

Une étude statistique est réalisée afin d'obtenir la caractéristique courant-tension à l'échelle nanoscopique. Les mesures en milieu ambiant sont effectuées sur 10 points de mesure différents afin d'extraire une caractéristique moyenne. Les rampes de tension sont paramétrées avec un temps d'intégration de 10 ms par palier de tension.

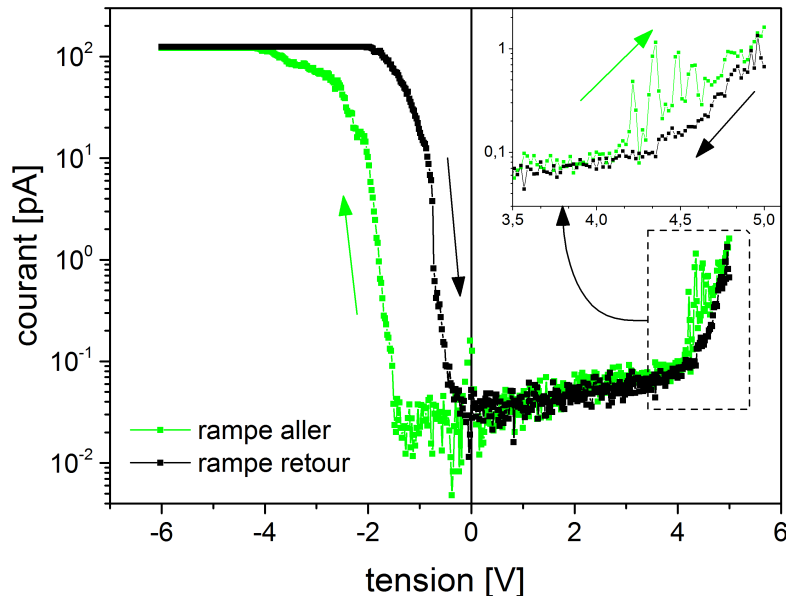


FIGURE 6.8 – Moyenne des mesures I-V réalisées sous air et à température ambiante

La figure 6.8 illustre la courbe I-V moyenne obtenue sur le film de BaTiO_3 en milieu ambiant. On remarque que la couche mince est beaucoup plus sujette aux courants de fuite pour les tensions négatives que positives (substrat polarisé). Les valeurs de courant sont 100 fois plus élevées pour la rampe négative que pour la rampe positive au maximum de tension appliquée. De plus, la tension de seuil d'injection de charges pour les rampes aller est plus faible pour les tensions négatives : $V_{th}^- = -1,8 \text{ V}$ alors que $V_{th}^+ = 4,3 \text{ V}$. Il y a donc une forte asymétrie des courants d'injection. Le décalage de la tension de seuil entre la rampe de tension négative aller et retour est expliqué par le changement d'état résistif de la couche mince sous la pointe. On observe le même comportement de ReRAM déjà montré à l'échelle macroscopique pour les tensions négatives.

Cependant, lors de la rampe de tension positive, on observe uniquement un faible courant et une ouverture ténue entre la rampe aller et retour. La tension de seuil d'injection semble plus faible pour la rampe aller que pour la rampe retour (cf. le graphique inséré de la figure 6.8). Cependant, la variation des tensions de seuil d'injection entre la rampe aller et la rampe retour reste faible par rapport aux tensions négatives.

La caractéristique I-V nanoscopique sous atmosphère ambiante montre des différences par rapport à la mesure à l'échelle macroscopique. Si la partie négative du graphique a un comportement similaire, la partie positive réagit de façon différente.

6.2.2.2 Caractéristique I-V sous ultravide

Suite aux mesures réalisées en milieu ambiant, la couche mince est introduite dans l'enceinte de l'AFM sous ultravide afin de pratiquer les mêmes séries de mesures en l'absence d'atmosphère

ambiante. Le même type de pointe est utilisé afin d'être strictement dans des conditions de mesures identiques, uniquement l'atmosphère de mesure est modifiée.

La figure 6.9 montre une caractéristique I-V moyennée sur 5 points différents. Nous observons le même phénomène qu'en milieu ambiant pour les tensions négatives de la courbe. L'apparition d'une fenêtre entre la rampe aller et la rampe retour témoigne du changement de l'état résistif du matériau. La tension de seuil d'injection de la rampe aller est supérieure à celle de la rampe retour.

La partie positive de la courbe diffère nettement de la mesure en milieu ambiant. En effet, sous ultravide, on relève la présence d'un important courant d'injection. La tension de seuil d'injection de la rampe aller est plus faible que la tension de seuil du retour ce qui signifie une modification de l'état résistif du film. De plus, la tension de seuil négative aller est similaire à celle mesurée sous air, néanmoins la tension de seuil positive aller est largement plus faible sous ultravide. On détermine $V_{th}^- = -2,0 V$ et $V_{th}^+ = 1,4 V$. En ultravide, la caractéristique I-V nanoscopique est similaire à la courbe I-V réalisée à l'échelle macroscopique sur une structure Métal-Oxyde-Métal. On retrouve un comportement complet de ReRAM bipolaire passant d'un état HRS à un état LRS et inversement par application d'une tension opposée.

Un phénomène se produit donc en milieu ambiant, qui augmente le comportement résistif de la couche mince pour la rampe de tension positive. Ce phénomène est très probablement dû à la présence du ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon. Nous proposons une interprétation en section 6.2.2.3.

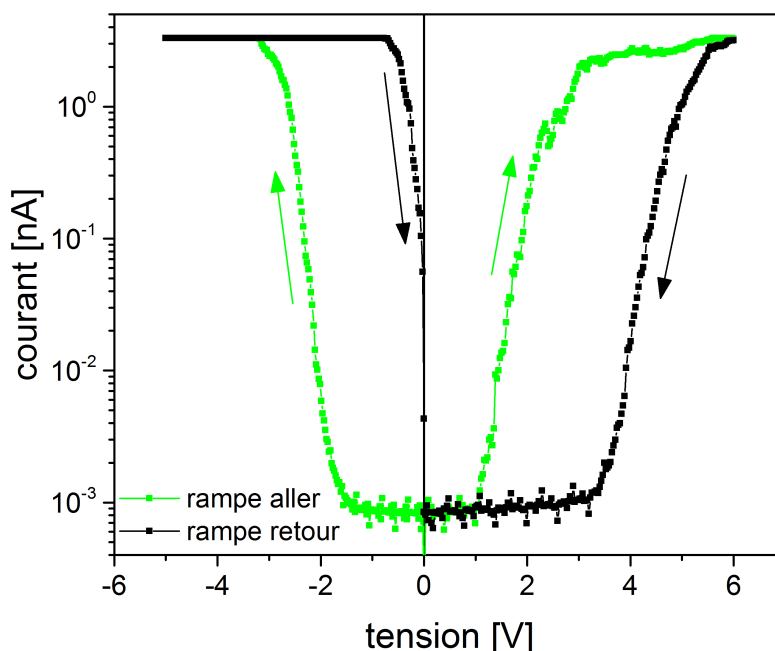


FIGURE 6.9 – Moyenne des mesures I-V réalisées sous ultravide à température ambiante (305 K)

Les différents mécanismes de conduction possibles dans les matériaux ferroélectriques ne sont pas tous dépendants de la température [Sze & Ng, 2006]. Sans identifier le ou les mécanisme(s) responsable(s) de la conduction dans BaTiO_3 , l'intérêt est de diminuer le courant de fuite pour rendre les mesures électriques ou électromécaniques moins sensibles au courant de fuite et aux interactions électrostatiques qui peuvent en découler (cf. chapitre 3). Nous avons mené une étude à basse température afin de vérifier s'il était possible de réduire l'injection de charge dans la couche mince afin de faciliter la caractérisation électrique. Nous abaissons donc la température jusqu'à 116 K , constituant la limite basse de température atteignable du système utilisé.

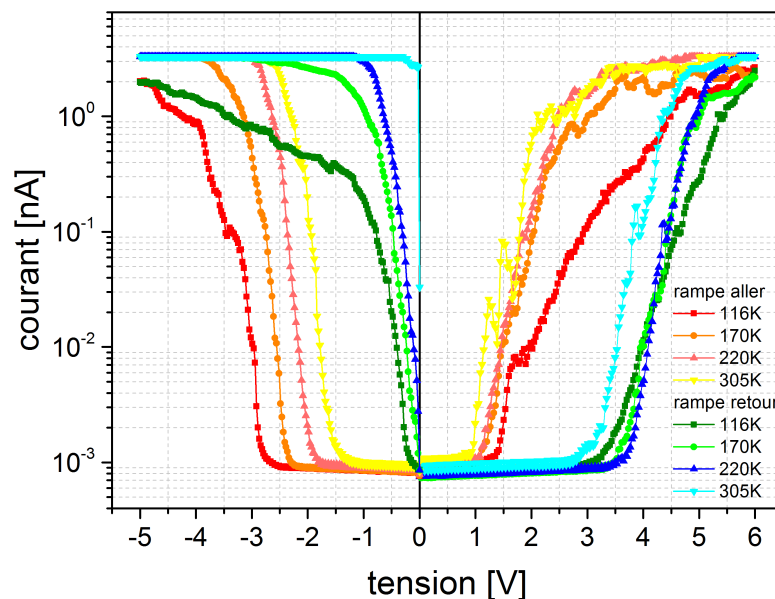


FIGURE 6.10 – Moyenne des mesures I-V réalisées sous ultravide à différentes températures

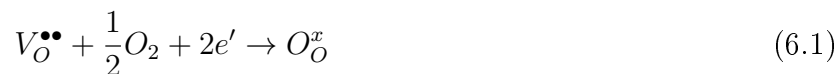
Les résultats de cette campagne de mesure sont illustrés en figure 6.10. Nous observons que les courants mesurés sont effectivement dépendants de la température. Plus la température baisse, plus une tension élevée est nécessaire pour atteindre les tensions de seuils d'injection lors des rampes aller mais aussi retour. Cependant, les tensions de seuils aux différentes températures sont relativement similaires malgré une variation de température d'environ 200 K . Par exemple, les tensions de seuils d'injection de la rampe négative aller, qui sont les plus dispersées, sont uniquement comprises dans un intervalle de $1,5\text{ V}$. On remarque aussi que le courant maximum atteint pour la caractéristique I-V à 116 K ne sature pas le calibre de mesure (saturation à $3,3\text{ nA}$) comparé aux autres mesures. La baisse de température limite donc la valeur maximale du courant d'injection et augmente les tensions de seuils. Toutefois, le faible gain qu'offre ce refroidissement est insuffisant si on veut espérer diminuer le courant de fuite de façon significative pour influencer les caractérisations électriques à l'échelle nanoscopique.

6.2.2.3 Interprétation

Les caractéristiques I-V statiques macroscopiques montrent un comportement de mémoire résistive, tout comme les mesures I-V statiques nanoscopiques en ultravide. Cependant, les I-V nanoscopiques en milieu ambiant possèdent un comportement différent au niveau des tensions positives où seulement de faibles courants ont été mesurés.

Dans cette section, nous proposons une explication afin de comprendre cette différence entre les mesures I-V. Cette interprétation est essentielle pour comprendre les mécanismes qui entrent en jeu lors de telles caractérisations.

Le titanate de baryum élaboré par MBE est vraisemblablement sous-stœchiométrique en oxygène à cause de la faible pression d'oxygène présente dans le bâti pendant l'épitaxie [Zhao *et al.*, 2000]. Nous avons vu en chapitre 4, que l'injection d'espèces ioniques et/ou lacunaires est possible dans les oxydes, notamment l'injection de lacunes d'oxygène (par oxydation) [Kalinin *et al.*, 2011]. Toutefois, la réduction est également possible provoquant le « pompage » ou l'annihilation de lacune d'oxygène en surface grâce à l'oxygène du milieu ambiant [Hong *et al.*, 2016] selon :



Avec $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ la lacune d'oxygène (doublement chargée positivement), O_2 l'oxygène gazeux, O_{O}^x l'atome d'oxygène en position normale (dans son site d'oxygène) et e' l'électron.

Cette réaction est uniquement possible en milieu ambiant. L'électrolyte constitué par la couche d'eau à la surface de l'échantillon permet un échange ionique ou lacunaire avec la couche mince [Morozovska *et al.*, 2010] et assiste probablement cette réaction électrochimique [Morozovska *et al.*, 2007, Morozovska *et al.*, 2011]. L'annihilation des lacunes d'oxygène à la surface du matériau par l'application d'une tension négative sur la pointe (tension positive sur le substrat) est donc possible. Elle est autant plus importante que la polarité négative de la pointe attire les lacunes en surface.

L'annihilation des lacunes d'oxygène en surface pourrait expliquer la différence des courants mesurés pour les tensions positives entre l'atmosphère ambiante et l'ultravide. En milieu ambiant, la présence du ménisque d'eau favorise les échanges ioniques (figure 6.11). Le remplissage des lacunes d'oxygène en surface est réalisé par l'oxygène du milieu ambiant alors que sous ultravide aucune réaction électrochimique ne se produit et on observe uniquement le mouvement des lacunes intrinsèques de la couche mince sous la pointe. Dans ce cas, les mesures I-V réalisées sous ultravide sont liées aux propriétés intrinsèques du matériau tandis qu'en milieu ambiant les réactions électrochimiques de surface modifient localement les propriétés du matériau. La couche d'eau en surface n'est donc pas négligeable et peut, dans certains cas, modifier radicalement les caractéristiques électriques mesurées.

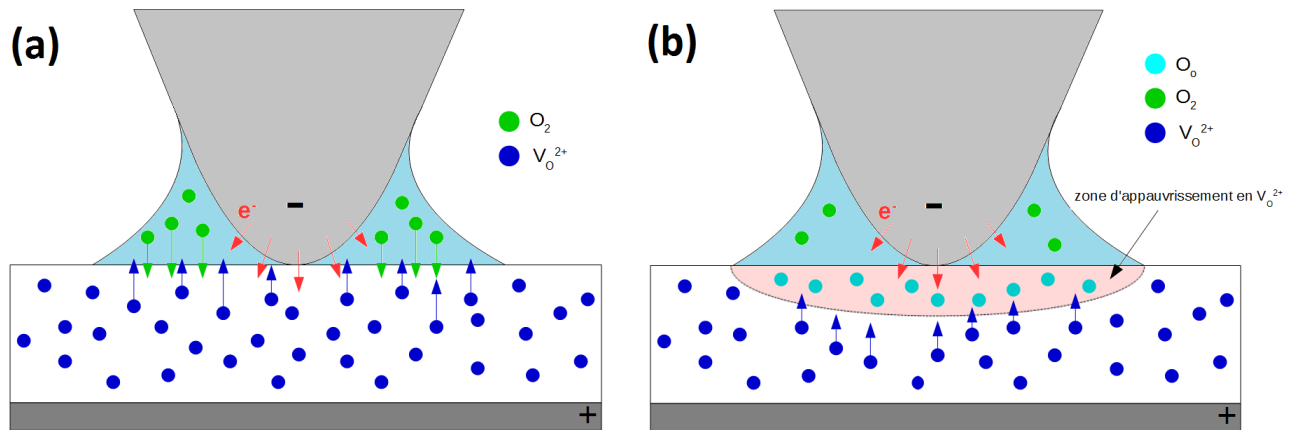


FIGURE 6.11 – Schéma représentant le principe du pompage des lacunes d’oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) grâce au ménisque d’eau

De plus, les mesures nano-PUND déjà discutées en section 6.2.1 semblent confirmer ce phénomène car nous observons des courants d’injection importants pour les impulsions de tensions négatives et des courants de fuite plus faibles pour les tensions positives voire inexistant pour l’impulsion U (figure 6.7b). Le pic de courant présent au début de l’impulsion P peut être interprété comme un courant de fuite transitoire avant que les réactions électrochimiques n’aient comblé suffisamment de lacunes d’oxygène, augmentant la résistivité locale du matériau sous la surface, et limitant ainsi la conduction. En effet, la mobilité des lacunes d’oxygène est plus faible que la mobilité électronique [Shannon, 1976]. De plus, à la fin de l’impulsion P et durant toute l’impulsion U , plus aucun courant de fuite n’est mesuré, uniquement un résidu du courant capacitif compensé est observé.

Nous pouvons donc en conclure que, dans certains cas, les mesures en milieu ambiant peuvent ne pas être représentatives des propriétés intrinsèques du matériau mais caractériser les interactions électrochimiques se produisant à l’interface supérieure de la couche mince. Ces effets électrochimiques peuvent modifier localement les propriétés électriques du matériau. Dans ce cas particulier, les propriétés électriques intrinsèques de la couche ne sont accessibles qu’avec une mesure sous une atmosphère d’ultravide ou avec sur une structure Métal-Oxyde-Métal (cf. section 6.1.2).

De surcroît, nous observons un comportement de mémoire résistive bipolaire dans la couche mince de $BaTiO_3$ et plus précisément de mémoire résistive à transition oxyde métal (OxRAM). En effet, l’application d’une tension diminue la résistivité (tension négative) puis l’application d’une tension positive fait réaugmenter la résistivité du matériau. Prakash *et al.* ont démontré qu’un filament conducteur qui se crée dans une OxRAM est dû à la migration des lacunes d’oxygène qui est fonction de leur concentration, et modifie la conductivité du filament (voir figure 6.12) [Prakash *et al.*, 2015].

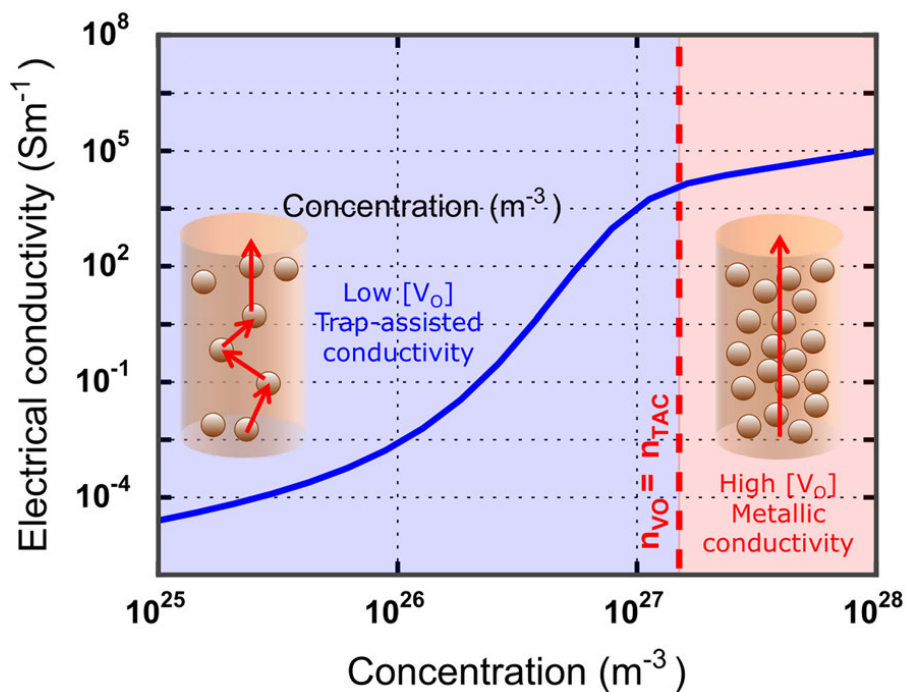


FIGURE 6.12 – Conductivité électrique calculée en fonction de la concentration en lacunes d’oxygène n_{VO} . n_{TAC} est la concentration seuil sous laquelle la conduction est assistée par pièges [Prakash *et al.*, 2015].

Nous pouvons donc estimer que, dans notre cas, la variation des états de résistance entre LRS et HRS est uniquement due à un effet de transition oxyde métal par variation de la concentration des lacunes d’oxygène.

6.2.3 Etude électromécanique

6.2.3.1 Imagerie

Cette étude est réalisée en atmosphère ambiante avec une pointe AFM conductrice à forte raideur. Nous réalisons des domaines de faibles tailles, $1500 \times 1500 \text{ nm}^2$ pour le domaine externe écrit avec une tension de -3 V à l’intérieur duquel un autre domaine est réalisé en appliquant une tension $+3 \text{ V}$ sur une surface $700 \times 700 \text{ nm}^2$ (polarisation par le substrat). Les figures 6.13b et 6.13c montrent les images PFM des domaines écrits, respectivement l’amplitude et la phase.

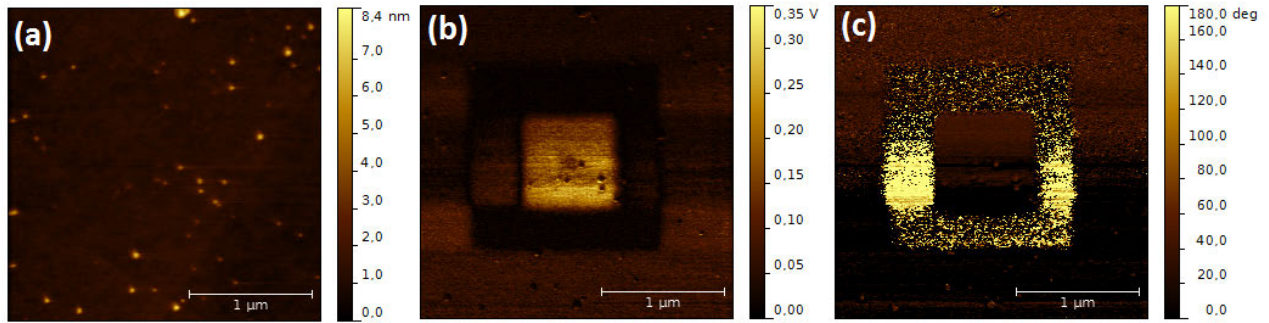


FIGURE 6.13 – Imagerie de domaines sur BaTiO₃. L’image de topographie de la surface en (a), l’image d’amplitude en (b) et l’image en phase en (c).

En outre, la figure 6.14 présente l’évolution des images de PFM (amplitude et phase) des domaines dans le temps. On observe distinctement un phénomène de diffusion lente de ces « domaines » apparents. Après environ 1 heure de balayage continu de la surface, plus aucun contraste n’est observable. Au fur et à mesure, les parois de domaines deviennent troubles, indiscernables et perdent leur caractère abrupt. Ce phénomène n’est vraisemblablement pas d’origine ferroélectrique mais peut être relié à la présence d’une concentration de lacunes d’oxygène importante dans la couche. La diffusion lente des « domaines » peut donc être associée à la migration des lacunes d’oxygène sous la pointe. De plus, les images d’amplitude PFM (ligne d’images en haut de la figure 6.14) montrent que le domaine extérieur vibre faiblement alors que le domaine interne possède une réponse plus importante. Ce phénomène peut être expliqué par l’attraction ou la répulsion de lacunes d’oxygène chargées positivement par la pointe polarisée lors de l’écriture des domaines. Elles sont donc présentes en concentration plus importante sous la pointe dans zones polarisées en négatif sur la pointe et donc en positive sur l’électrode inférieure (domaine intérieur).

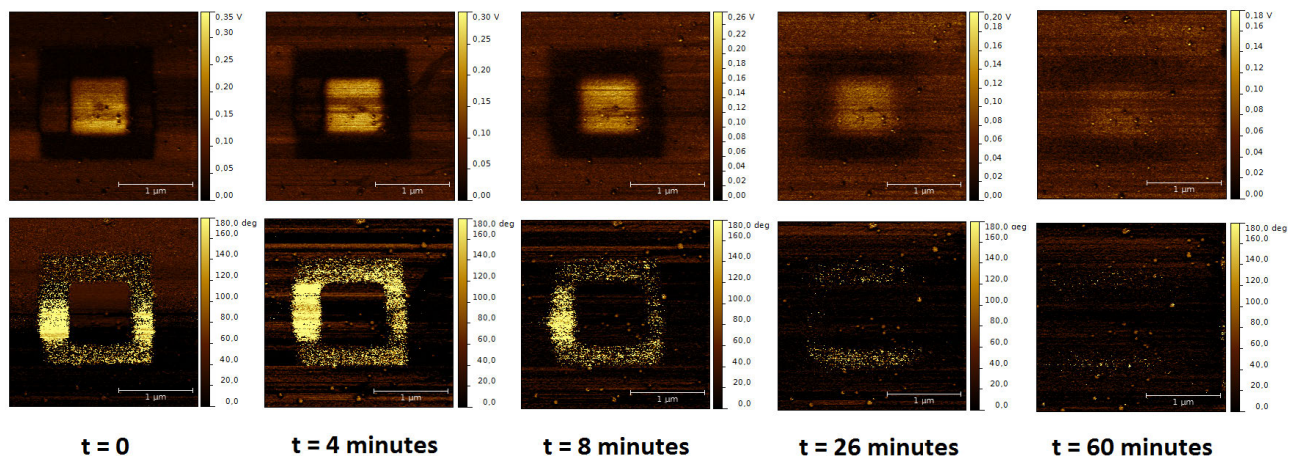


FIGURE 6.14 – Evolution des « domaines » sur les images en amplitude (en haut) et en phase (en bas)

Afin d’étayer notre propos, nous pouvons comparer les images PFM réalisées sur ce film mince

à celles obtenues sur un monocristal de LiTaO₃ montrées en figure 6.15. Elles montrent l'évolution d'un domaine ferroélectrique de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ dans une couche mince de LiTaO₃ prépolarisée qui rebascule dans son état préférentiel de polarisation en raison de la mauvaise qualité de l'interface inférieure générant un fort imprint dans le matériau [Brugère, 2011]. On observe que le rebasculement de l'intérieur du domaine débute depuis des « germes » de forme circulaire (flèche blanche) à partir desquelles la polarisation du domaine va entièrement se retourner. On s'aperçoit aussi que les parois de domaines restent à chaque instant abruptes et bien définies ce qui est très différent des images réalisées sur la couche mince de BaTiO₃.

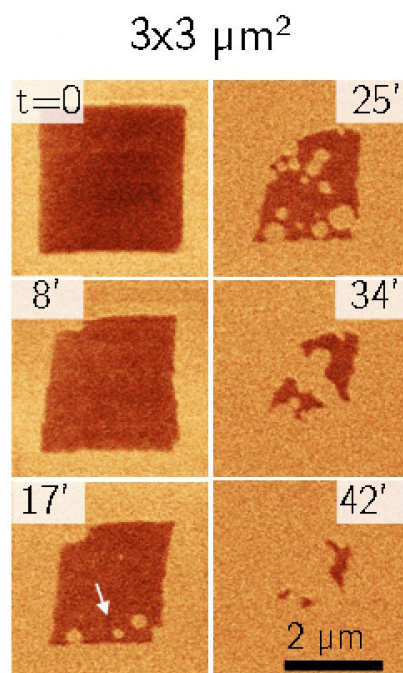


FIGURE 6.15 – Evolution du rebasculement d'un domaine dans un monocristal de LiTaO₃ prépolarisé (mesures réalisées par A. Brugère) [Brugère, 2011]

Les images réalisées sur la couche mince de BaTiO₃ ne peuvent donc pas être considérées comme une preuve objective de la ferroélectricité de la couche, le contraste pouvant être expliqué de manière plus satisfaisante par le mouvement de lacunes d'oxygène.

6.2.3.2 Spectroscopie

Nous effectuons ensuite des cycles d'hystérésis locaux en mode spectroscopique. La figure 6.16 présente des cycles réalisés en mode rémanent, possédant une forme similaire aux cycles acquis sur des matériaux ferroélectriques.

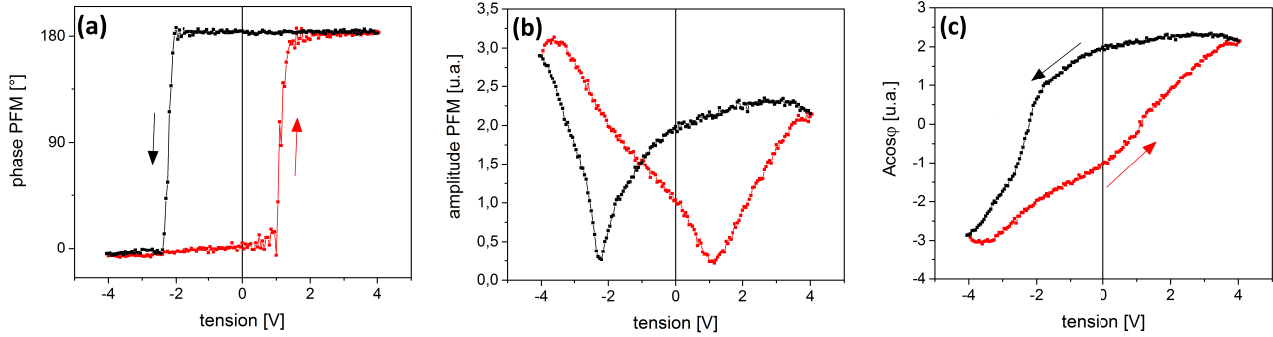


FIGURE 6.16 – Cycles SS-PFM réalisés en mode off-field sur BaTiO₃. Cycle en phase en (a), cycle en amplitude en (b) et cycle $A\cos\varphi$ en (c)

Cependant, nous interprétons ces cycles de façon différente. En effet, nous attribuons les cycles mesurés à la redistribution des lacunes d'oxygène sous la pointe lorsque qu'une tension continue est appliquée (V_{dc} du cycle). Cela pourrait être des cycles d'origine électrochimique similaires à des cycles ESM [Kim *et al.*, 2012].

Les cycles SS-PFM en champ illustrés en figure 6.17 sont quasiment identiques aux cycles rémanents. Toutefois, on remarque une légère différence sur le cycle de phase (figure 6.17a), lors de la partie descendante de la rampe de tension négative vers -2,2 V, la phase se modifie de façon abrupte avant de se restabiliser lors de la remontée de la rampe négative (phénomène reproductible). De plus, sur la figure 6.17b, nous observons une chute de l'amplitude à partir de la même valeur de tension négative. Cette chute est caractéristique des cycles en champ où la force électrostatique influence la forme des courbes en amplitude (cf. chapitre 2). Cependant, on remarque une influence de cette force beaucoup plus importante pour les tensions négatives. On interprète cette asymétrie comme une conséquence de la tension de seuil d'injection négative, qui se trouve environ aux mêmes valeurs (cf. section 6.2.2.1), qui permet l'injection de charges au sein de la couche et engendre une contribution électrostatique plus importante ressentie par la pointe AFM. Cette injection de charges peut donc rendre instable la phase et faire chuter de façon importante l'amplitude de vibration.

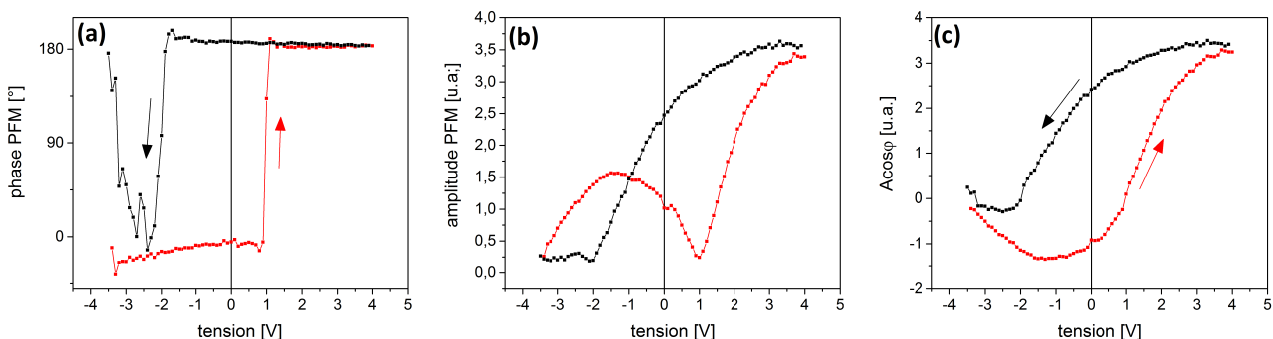


FIGURE 6.17 – Cycles SS-PFM réalisés en mode on-field sur BaTiO₃. Cycle en phase en (a), cycle en amplitude en (b) et cycle $A\cos\varphi$ en (c)

Plus généralement, nous en déduisons que les images de domaines et les cycles d'hystérésis locaux ne sont pas d'origine piézoélectrique mais très probablement de nature électrochimique et plus précisément dus à la non stœchiométrie en oxygène de la couche mince. La déformation mécanique de la surface de l'échantillon est due aux lacunes d'oxygène modifiant localement le volume sous la pointe polarisée.

Les deux contributions piézoélectrique et électrochimique étant intriquées, il est très compliqué de les séparer lorsque les deux agissent simultanément. En effet, ces contributions possèdent toutes les deux un couplage électromécanique qui entraîne une déformation de surface lorsque la pointe est polarisée, qui est directement mesurée par PFM et ESM [Morozovska *et al.*, 2011].

6.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la PFM ne peut pas prouver la ferroélectricité de la couche mince BaTiO₃ épitaxié par jets moléculaires. De plus, un courant de fuite très élevé (jusqu'à 60 mA) complique considérablement le travail de caractérisation électrique.

La technique de compensation du courant de fuite durant la mesure PUND, développée dans le chapitre 5, n'est pas applicable dans tous les cas de figure. En effet, un courant de fuite trop important, dans notre cas supérieur à 10 mA qui est le courant maximum supporté par l'amplificateur transimpédance, empêche une correction fine du courant de fuite.

Des mesures I-V statiques ont été réalisées à l'échelle macroscopique et nanoscopique dont les résultats ont démontré un comportement électrique semblable aux mémoires résistives. En effet, le film mince possède deux états distincts de résistance, LRS et HRS, pouvant passer de l'un à l'autre par application d'une tension adéquate et opposée typique d'une ReRAM bipolaire.

De plus, la différence entre les I-V nanoscopiques en milieu ambiant et en ultravide a été expliquée par des effets électrochimiques de surface comblant localement des lacunes d'oxygène de la couche mince sous-stœchiométrique et augmentant la résistivité du matériau. Cette différence n'est pas sans poser certaines questions. Elle met en exergue le fait qu'il est préférable, dans certains cas, de réaliser des caractéristiques I-V en ultravide car le milieu ambiant peut altérer localement les propriétés électriques et structurales du matériau.

L'interprétation de la diffusion progressive des « domaines » visualisée par PFM et des cycles d'hystérésis locaux par une migration de lacunes d'oxygène sous la pointe permet d'étayer l'hypothèse que la différence de conduction entre les deux états résistifs est bien due à la variation de la concentration en lacunes d'oxygène.

Plus généralement, cette étude montre l'impuissance de la PFM lorsque deux origines du signal sont possibles : piézoélectrique et électrochimique.

Toutes ces informations combinées montrent qu'il est impossible de trancher avec certitude sur l'origine du signal PFM, mais dans notre cas nous présumons d'une origine électrochimique plutôt que piézoélectrique en raison de la très probable sous-stœchiométrie de la couche. Ce manque d'oxygène durant la croissance est aussi sûrement à l'origine du comportement de ReRAM à transition oxyde-métal (OxRAM) du film mince.

Conclusion et perspectives

La caractérisation électrique est souvent considérée comme un outil dont l'interprétation est non-ambiguë. Or, celle-ci peut être considérée comme un champ d'étude à part entière et se doit d'évoluer de la même façon que les matériaux qu'elle caractérise. En effet, ces matériaux devenant de plus en plus complexes, la caractérisation électrique doit rester un outil performant pour permettre de sonder le comportement de la matière soumis à un champ électrique. Plus précisément, la caractérisation électrique des oxydes minces et ultra-minces ferroélectriques reste un défi en raison de l'amincissement des matériaux qui entraînent des mécanismes indésirables parasitant les mesures électriques.

Notre objectif a été de comprendre de manière approfondie l'origine des signaux mesurés et d'identifier les contributions et/ou les artéfacts perturbants ces signaux provenant de techniques purement électriques ou électromécaniques. Ces différentes méthodes de caractérisation ont été éprouvées sur de nombreux oxydes minces. Après quoi, de nouvelles techniques de mesures ont été développées afin de s'affranchir de certaines contributions parasitant les signaux de mesures.

Pour cela, nous avons dans un premier temps déterminé les limites des caractérisations électriques classiques fréquemment utilisées sur les matériaux ferroélectriques. Dans le chapitre 3, nous avons montré les limites de la méthode PUND servant à déterminer les cycles P-V mais aussi de la PFM lors de courants d'injection élevés dans une couche mince de GaFeO_3 potentiellement multi-ferroïque. Lors de la mesure PUND, la présence d'un courant de fuite élevé peut masquer toutes les autres contributions du courant mesuré comme le courant capacitif et potentiellement le courant de retournement de polarisation. Nous avons aussi observé que l'injection de charge en volume et/ou en surface influençait fortement le signal PFM et pouvait faire apparaître un contraste d'origine électrostatique sur les images PFM ainsi que des cycles d'hystérésis locaux dont les tensions coercitives étaient dépendants des tensions de seuil d'injection de charge à travers la couche mince.

La technique PFM a été étudiée plus en détail dans le chapitre 4, où nous avons analysé l'influence de certaines conditions expérimentales sur le signal PFM. Notamment l'environnement de mesure et la raideur de la pointe AFM afin de réduire les contributions parasites du signal telles que les effets électrochimiques ou la force électrostatique.

En milieu ambiant, des réactions électrochimiques de surface produites entre la pointe polarisée et le ménisque d'eau peuvent nuire au signal PFM. L'implémentation de la PFM sur un microscope à force atomique sous ultraviolet nous a permis de faire disparaître ces phénomènes. Cependant, nous avons remarqué que l'absence d'atmosphère pouvait modifier les conditions d'écrantage électrostatique d'une couche mince ferroélectrique. Ainsi, le film de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ pré-polarisé c^- en milieu ambiant a vu l'orientation de ses domaines être modifiée en ultraviolet afin de contrecarrer les effets du champ dépolarisant en l'absence de compensation électrostatique de surface. L'orientation monodomaine de la couche mince s'est donc transformée en polydomaines de type Landau-Lifshitz où nous avons noté la présence de domaines c^- et c^+ séparés par des domaines a permettant de maintenir l'équilibre électrostatique. La PFM en ultraviolet permet donc d'abolir les réactions électrochimiques de surface mais perturbe la compensation électrostatique des charges de polarisation entraînant un réagencement de l'orientation de la polarisation des domaines de la couche mince.

De plus, dans ce chapitre, des conditions optimales d'utilisation de la PFM ont été énoncées grâce à un travail bibliographique stipulant l'utilisation d'une pointe raide possédant un revêtement de diamant dopé, des fréquences élevées et des tensions d'excitation faibles afin de minimiser la contribution électrostatique du signal PFM. L'utilisation de la PFM en mode suivi de fréquence de résonance de contact permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. Cependant, en dépit du respect de ces conditions d'utilisation, un signal PFM a été obtenu sur une couche ultra-mince amorphe de LaAlO_3 de 3 nm d'épaisseur prouvant que ces conditions sont insuffisantes. En effet, la contribution électrochimique du signal PFM n'a pas été prise en compte pour déterminer ces conditions de mesures.

Une nouvelle technique de caractérisation nanoscopique a été développée dans le chapitre 5. Elle consiste en une amélioration de la technique PUND afin de mesurer le courant de retournement de polarisation à l'échelle nanoscopique, la pointe AFM en contact direct avec la surface de l'échantillon. Afin de mettre en place cette technique, que nous avons nommé nano-PUND, il fallait s'affranchir du signal capacitif parasite dû au montage qui masquait les autres contributions du courant mesuré. Cette mesure est complémentaire à la spectroscopie PFM, dont le mesurande est différent. En effet, le nano-PUND est une mesure de courant direct alors que la SS-PFM est une mesure de vibration différentielle. La technique nano-PUND permet donc d'extraire une valeur de la charge rémanente de polarisation à une échelle locale. Cette méthode nous a permis de discriminer le signal PFM obtenu sur LaAlO_3 en ne détectant aucun courant de retournement de polarisation.

De plus, dans ce chapitre nous avons réalisé une étude sur la continuité des propriétés ferroélectriques d'une couche mince de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique en passant par l'échelle microscopique. Nous en avons conclu qu'à l'échelle nanoscopique, le ménisque d'eau entre la pointe et la surface participe aux mesures électriques. Ainsi, nous avons pu visualiser, pour la première fois, un pic de courant correspondant au courant de retournement

de domaine sous la pointe AFM. Une variété d'oxydes minces diélectriques non-ferroélectriques comme LaAlO_3 , SiO_2 et Al_2O_3 nous ont permis d'estimer le bruit inhérent de cette technique à environ $0,5 \text{ fC}$. Cette mesure étant purement électrique, les effets électrochimiques dus à l'injection ou la migration lacunaire (ou ionique) n'interfèrent pas avec le courant mesuré contrairement aux cycles d'hystérésis locaux (SS-PFM).

La technique de soustraction du courant capacitif parasite développée a été adaptée pour compenser un courant de fuite élevé à l'échelle macroscopique. La preuve de concept de cette correction du courant de fuite a été effectuée sur une structure Métal-Ferroélectrique-Métal constituée de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ où un pic de courant de retournement de polarisation a été mesuré à travers un courant d'injection 170 fois supérieur.

Pour conclure cette thèse, une étude de cas sur un matériau complexe a été réalisée dans le dernier chapitre dont la caractérisation électrique est largement perturbée à cause d'un courant de fuite intense. Le matériau choisi est une couche mince de BaTiO_3 épitaxiée par jets moléculaires qui se trouve dans sa phase possiblement ferroélectrique. Un comportement de mémoire résistive a été mis en évidence grâce à des mesures I-V statiques macroscopiques. Les caractéristiques I-V réalisées par AFM ont montré des différences entre les mesures à l'air et sous ultravide, dont l'origine a été expliquée par la présence du ménisque d'eau en surface de l'échantillon. Des réactions électrochimiques produites par la polarisation de la pointe peuvent combler les lacunes d'oxygène à la surface du matériau, augmentant la résistivité locale du matériau sous la pointe. Ces séries de mesures ont prouvé que la caractérisation électrique par AFM peut donc être affectée par l'atmosphère dans laquelle la mesure est réalisée. Les caractéristiques électriques intrinsèques nanoscopiques de la couche mince sont uniquement accessibles sous ultravide. Par la suite, les mesures PFM ont permis de corroborer l'hypothèse des réactions électrochimiques de surface en montrant une migration des domaines écrits que nous avons interprété comme une diffusion d'espèces chargées sous la pointe. La compilation de ces résultats nous permet d'attribuer le comportement de ReRAM de ce film mince de BaTiO_3 à la variation de la concentration des lacunes d'oxygène. Aucune caractérisation électrique effectuée sur cette couche mince de BaTiO_3 n'a permis de démontrer sa possible nature ferroélectrique. Plus généralement, le signal PFM est sensible aux contributions électrochimique et piézoélectrique possédant toutes les deux un couplage électromécanique qui les rendent difficiles à dissocier.

Pour résumer, la PFM est une technique de caractérisation dont les résultats de mesure restent compliqués à interpréter. Notamment sur les couches minces en raison des deux contributions indésirables constituées par la contribution électrostatique (locale et non-locale) et la contribution électrochimique qui peuvent participer au signal de vibration mesuré par la photodiode du microscope. Il est assez simple de réduire l'impact des contributions électrostatiques sur le signal PFM, ce qui n'est pas le cas de la contribution électrochimique qui possède un couplage électroméca-

nique au même titre que la contribution piézoélectrique qui rend ces deux composantes du signal fortement intriquées. Nous avons aussi observé que l'atmosphère de mesure lors d'une mesure électrique par AFM peut, dans certains cas, modifier les propriétés électriques d'un matériau à cause de l'électrochimie de surface se produisant entre la pointe polarisée et le milieu ambiant (couche d'eau adsorbée). La caractérisation électrique sur une structure Métal-Oxyde-Métal supprime ces phénomènes électrochimiques car l'électrode supérieure bloque les réactions possibles entre l'air et l'oxyde. De plus, les études multi-échelles rendent les caractérisations électriques plus fiables car si un matériau se comporte comme un ferroélectrique à plusieurs échelles et si des résultats similaires sont obtenus avec différents types de mesures (nano-PUND et cycle de SS-PFM), on produit un faisceau de résultats convergeant vers la preuve de la ferroélectricité du matériau.

A la suite de ce travail, il serait intéressant de poursuivre le développement de la technique nano-PUND en incorporant une correction capacitive et résistive simultanée afin de s'affranchir du courant capacitif indésirable et du courant de fuite à l'échelle nanoscopique. De plus, un seuil de détection plus faible grâce à un bruit d'amplification réduit ainsi que de meilleures bandes passantes sont disponibles sur des amplificateurs transimpédance plus performants.

Pour les matériaux soumis à des densités de courant de fuite gigantesques, il faudrait développer une technique de caractérisation ne nécessitant aucune application de tension afin de supprimer les effets électrochimiques et électrostatiques à l'échelle nanoscopique. Il serait possible de détecter un courant par effet piézoélectrique direct sur la pointe AFM grâce à une excitation mécanique du matériau par un bimorphe placé sous l'échantillon ayant pour rôle de le faire vibrer. La faible amplitude du courant attendu nécessitera probablement l'utilisation d'une détection synchrone. De plus, concernant les mesures macroscopiques, il faudrait améliorer la technique de compensation du courant de fuite lors de la mesure PUND afin de ne pas être limité à une correction fine pour un courant maximal de 10 *mA*.

Enfin, les résultats obtenus grâce au microscope à force atomique sous ultraviolet étant les premiers au laboratoire, ils ouvrent la voie à des études plus approfondies concernant les mécanismes de compensation électrostatique sur les matériaux ferroélectriques. Une comparaison des mesures à l'air et sous ultraviolet plus poussée pourrait permettre une identification plus fine des phénomènes électrochimiques de surface.

Bibliographie

- [Akasheh *et al.*, 2005] Akasheh, Firas, Fraser, J.D., Bose, Susmita, & Bandyopadhyay, A. 2005. Piezoelectric micromachined ultrasonic transducers : modeling the influence of structural parameters on device performance. *Ieee trans. ultrason. ferroelectr. freq. control*, **52**(3), 455–468.
- [Andrä *et al.*, 2015] Andrä, Michael, Gunkel, Felix, Bäumer, Christoph, Xu, Chencheng, Dittmann, Regina, & Waser, Rainer. 2015. The influence of the local oxygen vacancy concentration on the piezoresponse of strontium titanate thin films. *Nanoscale*, **7**, 14351–14357.
- [Arima *et al.*, 2004] Arima, T., Higashiyama, D., Kaneko, Y., He, J. P., Goto, T., Miyasaka, S., Kimura, T., Oikawa, K., Kamiyama, T., Kumai, R., & Tokura, Y. 2004. Structural and magnetoelectric properties of $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ single crystals grown by a floating-zone method. *Phys. rev. b - condens. matter mater. phys.*, **70**(6), 1–8.
- [Arinero(a), 2005] Arinero(a), Richard. 2005. Microscopie à force atomique II. Généralités, Université de Montpellier II.
- [Arinero(b), 2005] Arinero(b), Richard. 2005. Microscopie à force atomique II. Le mode Contact, Université de Montpellier II.
- [Arinero(c), 2005] Arinero(c), Richard. 2005. Microscopie à force atomique III. Le mode Tapping, Université de Montpellier II.
- [Balke *et al.*, 2010a] Balke, N, Jesse, S, Morozovska, a N, Eliseev, E, Chung, D W, Kim, Y, Adamczyk, L, García, R E, Dudney, N, & Kalinin, S V. 2010a. Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode. *Nat. nanotechnol.*, **5**(10), 749–754.
- [Balke *et al.*, 2010b] Balke, Nina, Jesse, Stephen, Kim, Yoongu, Adamczyk, Leslie, Tselev, Alexander, Ivanov, Ilia N., Dudney, Nancy J., & Kalinin, Sergei V. 2010b. Real space mapping of Li-ion transport in amorphous Si anodes with nanometer resolution. *Nano lett.*, **10**(9), 3420–3425.
- [Balke *et al.*, 2011] Balke, Nina, Winchester, Benjamin, Ren, Wei, Chu, Ying Hao, Morozovska, Anna N., Eliseev, Eugene a., Huijben, Mark, Vasudevan, Rama K., Maksymovych, Petro, Britson, Jason, Jesse, Stephen, Kornev, Igor, Ramesh, Ramamoorthy, Bellaiche, Laurent, Chen, Long Qing, & Kalinin, Sergei V. 2011. Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in BiFeO_3 . *Nat. phys.*, **8**(1), 81–88.
- [Balke *et al.*, 2015a] Balke, Nina, Jesse, Stephen, Li, Qian, Maksymovych, Petro, Okatan, M Baris, Strelcov, Evgheni, Tselev, Alexander, Kalinin, Sergei V, Balke, Nina, Jesse, Stephen, Li,

- Qian, Maksymovych, Petro, & Okatan, M Baris. 2015a. Current and surface charge modified hysteresis loops in ferroelectric thin films Current and surface charge modified hysteresis loops in ferroelectric thin films. *J. appl. phys.*, **072013**.
- [Balke *et al.*, 2015b] Balke, Nina, Maksymovych, Petro, Jesse, Stephen, Herklotz, Andreas, Tsellev, Alexander, Eom, Chang-beom, Kravchenko, Ivan I, Yu, Pu, & Kalinin, Sergei V. 2015b. Differentiating Ferroelectric and Effects with Scanning Probe Microscopy. *Acs nano*, 6484–6492.
- [Bar-Chaim *et al.*, 1974] Bar-Chaim, N., Brunstein, M., Gr??nberg, J., & Seidman, A. 1974. Electric field dependence of the dielectric constant of PZT ferroelectric ceramics. *J. appl. phys.*, **45**(6), 2398–2405.
- [Berger *et al.*, 1995] Berger, C. E. H., van der Werf, K. O., Kooyman, R. P. H., de Groot, B. G., & Greve, J. 1995. Functional Group Imaging by Adhesion AFM Applied to Lipid Monolayers. *Langmuir*, **11**(11), 4188–4192.
- [Berlincourt, 1971] Berlincourt, D. 1971. Ultrasonic Transducer Materials : Piezoelectric Crystals and Ceramics, ed. By O.E. Mattiat, Chapter2.
- [Beury, n.d.] Beury, J. N. Condensateur Plan.
- [Binnig & Quate, 1986] Binnig, G., & Quate, C. F. 1986. Atomic Force Microscope. *Phys. rev. lett.*, **56**(9), 930–933.
- [Binnig *et al.*, 1982] Binnig, G, Rohrer, H, Gerber, C, & Weibel, E. 1982. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. rev. lett.*, **49**(1), 57–61.
- [Borowiak, 2013] Borowiak, Alexis. 2013. Contribution à la compréhension du contraste lors de la caractérisation à l'échelle nanométrique des couches minces ferroélectriques par Piezoresponse Force Microscopy, Thèse soutenue à l'INSA de Lyon.
- [Borowiak *et al.*, 2014] Borowiak, Alexis S., Baboux, Nicolas, Albertini, David, Vilquin, Bertrand, Saint Girons, Guillaume, Pelloquin, Sylvain, & Gautier, Brice. 2014. Electromechanical response of amorphous LaAlO₃ thin film probed by scanning probe microscopies. *Appl. phys. lett.*, **105**(1), 012906.
- [Brennan, 1992] Brennan, Ciaran J. 1992. Characterization and modelling of thin-film ferroelectric capacitors using C-V analysis. *Integr. ferroelectr.*, **2**, 73–82.
- [Brugère, 2011] Brugère, Antoine. 2011. Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : Etude de films minces monocristallins de LiTaO₃ en vue d'applications mémoires. *Microscopy*.
- [Brünahl & Grishin, 2002] Brünahl, J., & Grishin, A. M. 2002. Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator. *Sensors actuators, a phys.*, **101**, 371–382.
- [Caliano *et al.*, 1995] Caliano, G, Lamberti, N, Iula, A, & Pappalardo, M. 1995. Micromachined acoustic resonant mass sensor. *Sensors actuators, a phys.*, **46-47**, 176–178.

- [Chakraborty *et al.*, 2000] Chakraborty, I., Tang, W. C., Bame, D. P., & Tang, T. K. 2000. MEMS micro-valve for space applications. *Sensors actuators, a phys.*, **83**, 188–193.
- [Chen *et al.*, 1999] Chen, X. Q., Yamada, H., Horiuchi, T., Matsushige, K., Watanabe, S., Kawai, M., & Weiss, P. S. 1999. Surface potential of ferroelectric thin films investigated by scanning probe microscopy. *J. vac. sci. technol. b microelectron. nanom. struct.*, **17**(5), 1930.
- [Cho *et al.*, 2006] Cho, Yasuo, Hashimoto, Sunao, Odagawa, Nozomi, Tanaka, Kenkou, & Hirana, Yoshiomi. 2006. Nanodomain manipulation for ultrahigh density ferroelectric data storage. *Nanotechnology*, **17**(7), S137–41.
- [Chong *et al.*, 2008] Chong, K. B., Guiu, F., & Reece, M. J. 2008. Thermal activation of ferroelectric switching. *J. appl. phys.*, **103**(1).
- [Chu *et al.*, 2008] Chu, Y. H., Martin, L. W., Holcomb, M. B., Gajek, M., Han, S. J., He, Q., Balke, N., Yang, C. H., Lee, D., Hu, W., Zhan, Q., Yang, P. L., Fraile-Rodriguez, A., Scholl, A., Wang, S. X., & Ramesh, R. 2008. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat. mater.*, **7**, 478.
- [ClearMetalsInc., n.d.] ClearMetalsInc. <http://clearmetalsinc.com/technology/>.
- [Cypress, 2016] Cypress. 2016. Functional description of FM22L16 : 4-Mbit (256K × 16) F-RAM Memory.
- [Dahan *et al.*, 2006] Dahan, D., Molotskii, M., Rosenman, G., & Rosenwaks, Y. 2006. Ferroelectric domain inversion : The role of humidity. *Appl. phys. lett.*, **89**, 152902.
- [Damjanovic, 2006] Damjanovic, D. 2006. *Chapitre 4 : Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials*. Vol. 3.
- [Damjanovic, 1998] Damjanovic, Dragan. 1998. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. prog. phys.*, **61**, 1267–1324.
- [Das & Appenzeller, 2011] Das, Saptarshi, & Appenzeller, Joerg. 2011. FETRAM. An organic ferroelectric material based novel random access memory cell. *Nano lett.*, **11**(9), 4003–4007.
- [Dawber *et al.*, 2003] Dawber, M, Chandra, P, Littlewood, P B, & Scott, J F. 2003. Depolarization corrections to the coercive field in thin-film ferroelectrics. *J. phys. condens. matter*, **15**(24), L393–L398.
- [Dawber *et al.*, 2005] Dawber, M., Rabe, K. M., & Scott, J. F. 2005. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev. mod. phys.*, **77**(4), 1083–1130.
- [Ewing, 2006] Ewing, George E. 2006. Ambient thin film water on insulator surfaces. *Chem. rev.*, **106**(4), 1511–1526.
- [Fan *et al.*, 2016] Fan, Zhen, Xiao, Juanxiu, Wang, Jingxian, Zhang, Lei, Deng, Jinyu, Liu, Ziyang, Dong, Zhili, Wang, John, & Chen, Jingsheng. 2016. Ferroelectricity and ferroelectric resistive switching in sputtered $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films. *Appl. phys. lett.*, **108**(23), 0–5.

- [Feynman, 1989] Feynman, R.P. 1989. *The feynman lectures on physics : Mainly electromagnetism and matter*. Addison-Wesley, Redwood City. Addison-Wesley.
- [Filhol *et al.*, 2005] Filhol, F., Defaÿ, E., Divoux, C., Zinck, C., & Delaye, M. T. 2005. Resonant micro-mirror excited by a thin-film piezoelectric actuator for fast optical beam scanning. *Sensors actuators, a phys.*, **123-124**, 483–489.
- [Fina *et al.*, 2011] Fina, I., Fabrega, L., Langenberg, E., Marti, X., Saanchez, F., Varela, M., & Fontcuberta, J. 2011. Nonferroelectric contributions to the hysteresis cycles in manganite thin films : A comparative study of measurement techniques. *J. appl. phys.*, **109**(7), 074105.
- [Foeth *et al.*, 1999] Foeth, M., Stadelmann, P, & Buffat, P. 1999. Quantitative determination of the thickness of ferroelectric domain walls using weak beam transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, **75**, 203–213.
- [Fousek & Janovec, 1969] Fousek, Jan, & Janovec, Václav. 1969. The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals. *J. appl. phys.*, **40**(1), 135–142.
- [Fukuda & Haneda, 1997] Fukuda, Y, & Haneda, H. 1997. Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films and their correlation with oxygen vacancy density. *Japanese j. . . .*, **1514**.
- [Garcia *et al.*, 1998] Garcia, Ricardo, Calleja, Montserrat, & Perez-Murano, Francesc. 1998. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy : Nanofabrication and water bridge formation. *Appl. phys. lett.*, **72**(18), 2295–2297.
- [Garcia *et al.*, 2009] Garcia, V, Fusil, S, Bouzehouane, K, Enouz-Vedrenne, S, Mathur, N D, Barthélémy, a, & Bibes, M. 2009. Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states. *Nature*, **460**(7251), 81–84.
- [Gaur *et al.*, 1988] Gaur, K., Verma, S. C., & Lal, H. B. 1988. Defects and Electrical-Conduction in Mixed Lanthanum Transition-Metal Oxides. *J. mater. sci.*, **23**(5), 1725–1728.
- [Girard, 2001] Girard, P. 2001. Electrostatic force microscopy : principles and some applications to semiconductors. *Nanotechnology*, **12**(4), 485–490.
- [Gruverman & Auciello, 1996] Gruverman, A., & Auciello, O. 1996. Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films. *J. vac. sci. technol. b microelectron. nanom. struct.*, **14**(2), 602.
- [Gruverman & Kalinin, 2007] Gruverman, A., & Kalinin, S. V. 2007. Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics. *Front. ferroelectr. a spec. issue j. mater. sci.*, **1**(1), 107–116.
- [Harnagea *et al.*, 2003] Harnagea, C., Alexe, M., Hesse, D., & Pignolet, A. 2003. Contact resonances in voltage-modulated force microscopy. *Appl. phys. lett.*, **83**(2), 338–340.
- [Henrichs *et al.*, 2015] Henrichs, L F, Bennett, J, Bell, A J, Henrichs, L F, Bennett, J, & Bell, A J. 2015. Choice of tip , signal stability, and practical aspects of piezoresponse-force- microscopy. *Rev. sci. instrum.*, **083707**.

- [Hong *et al.*, 2016] Hong, Seungbum, Nakhmanson, Serge M, & Fong, Dillon D. 2016. Screening mechanisms at polar oxide heterointerfaces. *Reports prog. phys.*, **076501**, 76501.
- [Hook, 1965] Hook, H. J. 1965. Thermal Stability of Gallium Orthoferrite in the System $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$. *J. am. ceram. soc.*, **48**(9), 470–472.
- [Huff & Gilmer, 2005] Huff, H. R., & Gilmer, D. C. 2005. *High dielectric constant materials*. Design.
- [Ievlev *et al.*, 2014] Ievlev, A. V., Morozovska, A. N., Shur, V. Ya, & Kalinin, S. V. 2014. Humidity effects on tip-induced polarization switching in lithium niobate. *Appl. phys. lett.*, **104**(9).
- [Iijima *et al.*, 1986] Iijima, Kenji, Tomita, Yoshihiro, Takayama, Ryoichi, & Ueda, Ichiro. 1986. Preparation of c-axis oriented PbTiO_3 thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. *J. appl. phys.*, **60**(1), 361–367.
- [Israelachvili, 2011] Israelachvili, Jacob N. 2011. Intermolecular and surface forces. *J. chem. inf. model.*, **53**(9), 1689–1699.
- [Ivanchik, 1993] Ivanchik, I. I. 1993. Spontaneous polarization screening in a single domain ferroelectric. *Ferroelectrics*, **145**(1), 149–161.
- [Jaffe *et al.*, 1971] Jaffe, B., Cook, W. R., & Jaffe, H. L. 1971. Piezoelectric ceramics, Non-metallic solids. *Academic press*.
- [Jesse *et al.*, 2006a] Jesse, Stephen, Baddorf, Arthur P, & Kalinin, Sergei V. 2006a. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, **17**(6), 1615–1628.
- [Jesse *et al.*, 2006b] Jesse, Stephen, Mirman, Boris, & Kalinin, Sergei V. 2006b. Resonance enhancement in piezoresponse force microscopy : Mapping electromechanical activity, contact stiffness, and Q factor. *Appl. phys. lett.*, **89**(2), 0–3.
- [Jesse *et al.*, 2006c] Jesse, Stephen, Baddorf, Arthur P, Kalinin, Sergei V, Jesse, Stephen, Baddorf, Arthur P, & Kalinin, Sergei V. 2006c. Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials. *Appl. phys. lett.*, **062908**(2006), 10–13.
- [Jesse *et al.*, 2007] Jesse, Stephen, Kalinin, Sergei V., Proksch, Roger, Baddorf, A. P., & Rodriguez, B. J. 2007. The Band Excitation Method in Scanning Probe Microscopy for Rapid Mapping of Energy Dissipation on the Nanoscale. *Nanotechnology*, **18**, 435503.
- [Jona & Shirane, 1962] Jona, F., & Shirane, G. 1962. Ferroelectric crystals. *Pergamon press, oxford*.
- [Joshi *et al.*, 2003] Joshi, R. P., Qian, J., Katsuki, S., Schoenbach, K. H., & Schamiloğlu, E. 2003. Electrical conduction in water revisited : Roles of field-enhanced dissociation and a reaction-based boundary condition. *Ieee trans. dielectr. electr. insul.*, **10**(2), 225–232.
- [Jung *et al.*, 2005] Jung, D J, Kim, Kinam, & Scott, J F. 2005. Switching kinetics in nanoferroelectrics. *J. phys. condens. matter*, **17**(30), 4843–4852.

- [Jungk *et al.*, 2007a] Jungk, T., Hoffmann, a. Ž, & Soergel, E. 2007a. Consequences of the background in piezoresponse force microscopy on the imaging of ferroelectric domain structures. *J. microsc.*, **227**(1), 72–78.
- [Jungk *et al.*, 2007b] Jungk, Tobias, Hoffmann, Ákos, & Soergel, Elisabeth. 2007b. Challenges for the determination of piezoelectric constants with piezoresponse force microscopy. *Appl. phys. lett.*, **91**(25), 1–3.
- [Kalinin & Bonnell, 2002] Kalinin, Sergei, & Bonnell, Dawn. 2002. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. *Phys. rev. b*, **65**(12), 1–11.
- [Kalinin & Balke, 2010] Kalinin, Sergei V., & Balke, Nina. 2010. Local electrochemical functionality in energy storage materials and devices by scanning probe microscopies : Status and perspectives. *Adv. mater.*, **22**(35).
- [Kalinin & Bonnell, 2001] Kalinin, Sergei V., & Bonnell, Dawn A. 2001. Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces. *Phys. rev. b*, **63**(12), 125411.
- [Kalinin & Bonnell, 2003] Kalinin, Sergei V, & Bonnell, Dawn a. 2003. Electric scanning probe imaging and modification of ferroelectric surfaces. *Nanoscale characterisation ferroelectr. mater. scanning probe microsc. approach*, 43.
- [Kalinin & Bonnell, 2004] Kalinin, Sergei V., & Bonnell, Dawn A. 2004. Screening phenomena on oxide surfaces and its implications for local electrostatic and transport measurements. *Nano lett.*, **4**(4), 555–560.
- [Kalinin *et al.*, 2011] Kalinin, Sergei V., Jesse, Stephen, Tselev, Alexander, Baddorf, Arthur P., & Balke, Nina. 2011. The role of electrochemical phenomena in scanning probe microscopy of ferroelectric thin films. *Acs nano*, **5**(7), 5683–5691.
- [Kay & Vousden, 1949] Kay, H. F., & Vousden, P. 1949. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. *Phil. mag.*, **40**(309), 1019–1040.
- [Kholkin *et al.*, 2007a] Kholkin, A. L., Kalinin, S. V., Roelofs, A., & Gruverman, A. 2007a. Review of ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy. *Scanning probe microsc.*, **2**, 173–214.
- [Kholkin *et al.*, 2007b] Kholkin, Andrei L, Bdikin, I K, Shvartsman, V V, & Pertsev, N a. 2007b. Anomalous polarization inversion in ferroelectrics via scanning force microscopy. *Nanotechnology*, **18**(9), 095502.
- [Kim & Kaczer, 2012] Kim, Ms, & Kaczer, B. 2012. Understanding of Trap-Assisted Tunneling Current-Assisted by Oxygen Vacancies in RuO_x/SrTiO₃/TiN MIM Capacitor for the DRAM Application. *(imw), 2012 4th*, 9–12.
- [Kim *et al.*, 2009] Kim, Yunseok, Bae, Changdeuck, Ryu, Kyunghee, Ko, Hyungsoo, Kim, Yong Kwan, Hong, Seungbum, & Shin, Hyunjung. 2009. Origin of surface potential change

- during ferroelectric switching in epitaxial PbTiO_3 thin films studied by scanning force microscopy. *Appl. phys. lett.*, **94**(3).
- [Kim *et al.*, 2012] Kim, Yunseok, Morozovska, Anna N., Kumar, Amit, Jesse, Stephen, Eliseev, Eugene A., Alibart, Fabien, Strukov, Dmitri, & Kalinin, Sergei V. 2012. Ionically-mediated electromechanical hysteresis in transition metal oxides. *Acs nano*, **6**(8), 7026–7033.
- [Kimmel *et al.*, 2009] Kimmel, A.V, Sushko, P.V, Shluger, A.L, & Bersuker, G. 2009. Positive and Negative Oxygen Vacancies in Amorphous Silica. *Ecs transactions*, **19**(2), 3–17.
- [Kittel, 1996] Kittel, Charles. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. WILEY.
- [Ko *et al.*, 2003] Ko, S. C., Kim, Y. C., Lee, S. S., Choi, S. H., & Kim, S. R. 2003. Micromachined piezoelectric membrane acoustic device. *Sensors and Actuators. Sensors actuators, a phys.*, **103**(103), 130–134.
- [Kong *et al.*, 2001] Kong, L. B., Ma, J., Zhu, W., & Tan, O. K. 2001. Preparation and characterization of lead zirconate ceramics from high-energy ball milled powder. *Mater. lett.*, **49**(2), 96–101.
- [Kopycinska-Müller *et al.*, 2011] Kopycinska-Müller, Malgorzata, Striegler, Andre, Köhler, Bernd, & Wolter, Klaus-Jürgen. 2011. Mechanical Characterization of Thin Films by Use of Atomic Force Acoustic Microscopy. *Adv. eng. mater.*, **13**(4), 312–318.
- [Kreisel *et al.*, 2008] Kreisel, Jens, Kleemann, Wolfgang, & Haumont, Raphael. 2008. Les matériaux multiferroïques. *Reflats de la physique*, **n°8**, 10–13.
- [Kruse, 1994] Kruse, P. W. 1994. Uncooled infrared focal plane arrays. *Proc. ieee-isaf*, 643–646.
- [Kryder & Kim, 2009] Kryder, M H, & Kim, C S. 2009. After hard drives - what comes next? *Ieee trans. magn.*, **45**(10), 750–753.
- [Kubel & Schmid, 1990] Kubel, F., & Schmid, H. 1990. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . *Acta crystallogr. b*, 698–702.
- [Labuda & Proksch, 2015] Labuda, Aleksander, & Proksch, Roger. 2015. Quantitative measurements of electromechanical response with a combined optical beam and interferometric atomic force microscope. *Appl. phys. lett.*, **106**(25), 253103.
- [Lee *et al.*, 2009] Lee, Donghwa, Behera, Rakesh K., Wu, Pingping, Xu, Haixuan, Li, Y. L., Sinnott, Susan B., Phillpot, Simon R., Chen, L. Q., & Gopalan, Venkatraman. 2009. Mixed Bloch-Néel-Ising character of 180° ferroelectric domain walls. *Phys. rev. b*, **80**(6), 060102.
- [Lee *et al.*, 2005] Lee, Hee Chul, Park, Jae Yeong, & Bu, Jong Uk. 2005. Piezoelectrically actuated RF MEMS DC contact switches with low voltage operation. *Ieee microw. wirel. components lett.*, **15**(4), 202–204.
- [Levine *et al.*, 1968] Levine, B. F., H., Nowlin C., & Jones, R. V. 1968. Magnetic properties of $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. *Phys. rev.*, **174**, 571–582.

- [Lian & Sottos, 2000] Lian, L., & Sottos, N. R. 2000. Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films. *J. appl. phys.*, **87**(8), 3941.
- [Lichtensteiger *et al.*, 2011] Lichtensteiger, C., Zubko, P., Stengel, M., Aguado-Puente, P., Triscone, J.M., Ghosez, P., & Junquera, J. 2011. *Chapter 12 : Ferroelectricity in Ultrathin-Film Capacitors dans Oxide Ultrathin Films*. WILEY.
- [Lichtensteiger *et al.*, 2014] Lichtensteiger, Céline, Fernandez-Pena, Stéphanie, Weymann, Christian, Zubko, Pavlo, & Triscone, Jean Marc. 2014. Tuning of the depolarization field and nano-domain structure in ferroelectric thin films. *Nano lett.*, **14**(8), 4205–4211.
- [Light *et al.*, 2005] Light, Truman S., Licht, Stuart, Bevilacqua, Anthony C., & Morash, Kenneth R. 2005. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. *Electrochem. solid-state lett.*, **8**(1), E16.
- [Liu, 2014] Liu, Qiang. 2014. Optimization of Epitaxial Ferroelectric, Thèse soutenue à l'Ecole Centrale de Lyon.
- [Madni *et al.*, 2003] Madni, Asad M., Costlow, Lynn E., & Knowles, Stuart J. 2003. Common design techniques for BEI gyrochip* quartz rate sensors for both automotive and aerospace/defense markets. *Ieee sens. j.*, **3**(5), 569–578.
- [Maksymovych *et al.*, 2009] Maksymovych, Peter, Jesse, Stephen, Yu, Pu, Ramesh, Ramamoorthy, Baddorf, Arthur P, & Kalinin, Sergei V. 2009. Polarization Control of Electron Tunneling into Ferroelectric Surfaces. *Science (80-.)*, **324**(5933), 1421–1425.
- [Mazet, 2016] Mazet, Lucie. 2016. Epitaxie par jets moléculaires de l'oxyde BaTiO₃ sur Si et Si_{1-x}Ge_x : étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques et de la ferroélectricité - applications à des dispositifs à effet de champ, Thèse soutenue à l'Ecole Centrale de Lyon.
- [Mehta *et al.*, 1973] Mehta, R. R., Silverman, B. D., & Jacobs, J. T. 1973. Depolarization fields in thin ferroelectric films. *J. appl. phys.*, **44**(8), 3379–3385.
- [Meyer *et al.*, 2005] Meyer, Reñ, Waser, Rainer, Prume, Klaus, Schmitz, Torsten, & Tiedke, Stephan. 2005. Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures. *Appl. phys. lett.*, **86**(14), 1–3.
- [Miao *et al.*, 2014] Miao, Hongchen, Tan, Chi, Zhou, Xilong, Wei, Xiaoyong, & Li, Faxin. 2014. More ferroelectrics discovered by switching spectroscopy piezoresponse force microscopy? *Epl (europhysics lett.)*, **108**(2), 27010.
- [Michel *et al.*, 1969] Michel, Christian, Moreau, Jean-Michel, Achenbach, Gary D., Gerson, Robert, & James, W.J. 1969. The atomic structure of BiFeO₃. *Solid state commun.*, **7**(9), 701–704.
- [Mihara *et al.*, 1992] Mihara, Takashi, Watanabe, Hitoshi, Yoshimori, Hiroyuki, De Araujo, C. A. Paz, Melnick, B., & McMillan, L. D. 1992. Process dependent electrical characteristics and equivalent circuit model of sol-gel based PZT capacitors. *Integr. ferroelectr.*, **1**(2-4), 269–291.

- [Morozovska *et al.*, 2010] Morozovska, A. N., Eliseev, E. A., Balke, N., & Kalinin, S. V. 2010. Local probing of ionic diffusion by electrochemical strain microscopy : Spatial resolution and signal formation mechanisms. *J. appl. phys.*, **108**(5).
- [Morozovska *et al.*, 2011] Morozovska, A. N., Eliseev, E. A., Svechnikov, G. S., & Kalinin, S. V. 2011. Nanoscale electromechanics of paraelectric materials with mobile charges : Size effects and nonlinearity of electromechanical response of SrTiO₃ films. *Phys. rev. b - condens. matter mater. phys.*, **84**(4), 1–20.
- [Morozovska *et al.*, 2007] Morozovska, Anna N, Eliseev, Eugene A, & Kalinin, Sergei V. 2007. The piezoresponse force microscopy of surface layers and thin films : Effective response and resolution function The piezoresponse force microscopy of surface layers and thin films. *J. appl. phys.*, **074105**(2007), 0–12.
- [Morozovska *et al.*, 2009] Morozovska, Anna N., Eliseev, Eugene A., Li, Yulan, Svechnikov, Sergei V., Maksymovych, Peter, Shur, V. Y., Gopalan, Venkatraman, Chen, Long Qing, & Kalinin, Sergei V. 2009. Thermodynamics of nanodomain formation and breakdown in scanning probe microscopy : Landau-Ginzburg-Devonshire approach. *Phys. rev. b - condens. matter mater. phys.*, **80**(21), 1–12.
- [Nguyen *et al.*, 2003] Nguyen, N T, Nguyen, N T, Truong, T Q, Truong, T Q, Wu, Z, & Wu, Z. 2003. A piezoelectric micropump based on polymeric micromachinig. *7th International conf. miniaturized chem. blochemical anal. syst.*, 0–3.
- [Oikawa & Takamura, 2015] Oikawa, Itaru, & Takamura, Hitoshi. 2015. Correlation among Oxygen Vacancies, Protonic Defects, and the Acceptor Dopant in Sc-Doped BaZrO₃ Studied by 45 Sc Nuclear Magnetic Resonance. *Chem. mater.*, **27**(19), 6660–6667.
- [Ottesen, 2011] Ottesen, Vegar. 2011. Molecular Beam Epitaxy growth chamber. *Norwegian university of science and technology institute for chemical engineering*.
- [Park *et al.*, 2001] Park, J.Y., Yee, Y.J., Nam, H.J., & Bu, J.U. 2001. Micromachined RF MEMS Tunable Capacitors using Piezoelectric Actuators. *2001 ieee mtt-s int. microw. symposium dig. (cat. no.01ch37157)*, **3**, 0–3.
- [Pelloquin *et al.*, 2013] Pelloquin, Sylvain, Saint-Girons, Guillaume, Baboux, Nicolas, Albertini, David, Hourani, Wa ? ?l, Penuelas, Jose, Grenet, Genevi ? ?ve, Plossu, Carole, & Hollinger, Guy. 2013. LaAlO₃/Si capacitors : Comparison of different molecular beam deposition conditions and their impact on electrical properties. *J. appl. phys.*, **113**(3).
- [Perez-Mato *et al.*, 2004] Perez-Mato, J. M., Aroyo, M., Garc ??a, Alberto, Blaha, P., Schwarz, K., Schweifer, J., & Parlinski, K. 2004. Competing structural instabilities in the ferroelectric Aurivillius compound SrBi₂Ta₂O₉ . *Phys. rev. b - condens. matter mater. phys.*, **70**(21), 1–14.
- [Piazza *et al.*, 2007] Piazza, Gianluca, Stephanou, Philip J., & Pisano, Albert P. 2007. Single-chip multiple-frequency ALN MEMS filters based on contour-mode piezoelectric resonators. *J. microelectromechanical syst.*, **16**(2), 319–328.

- [Pintilie & Alexe, 2005] Pintilie, L., & Alexe, M. 2005. Metal-ferroelectric-metal heterostructures with Schottky contacts. I. Influence of the ferroelectric properties. *J. appl. phys.*, **98**(12).
- [Pintilie *et al.*, 2005] Pintilie, L., Lisca, M., & Alexe, M. 2005. Polarization reversal and capacitance-voltage characteristic of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ layers. *Appl. phys. lett.*, **86**(19), 1–3.
- [Pintilie, 2009] Pintilie, Lucian. 2009. Charge Transport in Ferroelectric Thin Films. *Ferroelectr. phys. eff.*, 101–134.
- [Prakash *et al.*, 2015] Prakash, A., Deleruyelle, D., Song, J., Bocquet, M., & Hwang, H. 2015. Resistance controllability and variability improvement in a TaO_x-based resistive memory for multilevel storage application. *Appl. phys. lett.*, **106**(23).
- [Prume *et al.*, 2002] Prume, Klaus, Roelofs, Andreas, Schmitz, Thorsten, Reichenberg, Bernd, Tiedke, Stephan, & Waser, Rainer. 2002. Compensation of the parasitic capacitance of a scanning force microscope cantilever used for measurements on ferroelectric capacitors of submicron size by means of finite element simulations. *Japanese j. appl. physics, part 1 regul. pap. short notes rev. pap.*, **41**(11 B), 7198–7201.
- [Prume *et al.*, 2005] Prume, Klaus, Schmitz, Thorsten, & Tiedke, Stephan. 2005. Polar oxides : Properties, characterization, and imaging, Chapter 3. Electrical Characterization of Ferroelectrics.
- [Prymak *et al.*, 2008] Prymak, John, Randall, Mike, Blais, Peter, & Long, Bill. 2008. Why that 47uF capacitor drops to 37uF , 30uF , or lower. *Symp. a q. j. mod. foreign lit.*
- [Quadras, 2011] Quadras, Angel. 2011. Pyroelectric conversion : Harvesting Energy from Temperature Fluctuations.
- [Rabe *et al.*, 2002] Rabe, U., Amelio, S., Kopycinska, M., Hirsekorn, S., Kempf, M., Göken, M., & Arnold, W. 2002. Imaging and measurement of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy. *Surf. interface anal.*, **33**(2), 65–70.
- [Rabe, 2006] Rabe, Ute. 2006. Atomic Force Acoustic Microscopy. *Appl. scanning probe methods ii scanning probe microsc. tech.*, 37–90.
- [Remeika, 1960] Remeika, J. P. 1960. GaFeO₃ : A Ferromagnetic-Piezoelectric Compound. *J. appl. phys.*, **263**(5), 3–5.
- [Rodriguez *et al.*, 2004] Rodriguez, B. J., Gruverman, A., Kingon, A. I., Nemanich, R. J., & Cross, J. S. 2004. Three-dimensional high-resolution reconstruction of polarization in ferroelectric capacitors by piezoresponse force microscopy. *J. appl. phys.*, **95**(4), 1958–1962.
- [Rodriguez *et al.*, 2007] Rodriguez, B J, Callahan, C, Kalinin, S V, & Proksch, R. 2007. Dual-Frequency Resonance-Tracking Atomic Force Microscopy. *Nanotechnology*, **18**, 0–5.

- [Roy *et al.*, 2011] Roy, Amritendu, Mukherjee, Somdutta, Gupta, Rajeev, Auluck, Sushil, Prasad, Rajendra, & Garg, Ashish. 2011. Electronic structure, Born effective charges and spontaneous polarization in magnetoelectric gallium ferrite. *J. phys. condens. matter*, **23**(32), 325902.
- [Ruby, 2007] Ruby, Rich. 2007. Review and comparison of bulk acoustic wave FBAR, SMR technology. *Proc. - ieee ultrason. symp.*, 1029–1040.
- [Saha *et al.*, 2012] Saha, Rana, Shireen, Ajmala, Shirodkar, Sharmila N., Waghmare, Umesh V., Sundaresan, a., & Rao, C.N.R. 2012. Multiferroic and magnetoelectric nature of GaFeO₃, AlFeO₃ and related oxides. *Solid state commun.*, **152**, 1964–1968.
- [Salahuddin & Datta, 2008a] Salahuddin, Sayeef, & Datta, Supriyo. 2008a. Can the subthreshold swing in a classical FET be lowered below 60 mV/decade? *Tech. dig. - int. electron devices meet. iedm*, 2–5.
- [Salahuddin & Datta, 2008b] Salahuddin, Sayeef, & Datta, Supriyo. 2008b. Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices. *Nano lett.*, **8**(2), 405–410.
- [Sawyer & Tower, 1930] Sawyer, C. B., & Tower, C. H. 1930. Rochelle salt as a dielectric. *Physical review*, **35**, 269–276.
- [Schmitz *et al.*, 2004] Schmitz, T., Prume, K., Reichenberg, B., Roelofs, A., Waser, R., & Tiedke, S. 2004. In-situ compensation of the parasitic capacitance for nanoscale hysteresis measurements. *J. eur. ceram. soc.*, **24**(6), 1145–1147.
- [Schneegans *et al.*, 2007] Schneegans, Olivier, Chrétien, Pascal, Houzé, Frédéric, & Meyer, René. 2007. Capacitance measurements on small parallel plate capacitors using nanoscale impedance microscopy. *Appl. phys. lett.*, **90**(4), 2005–2008.
- [Scott, 2000] Scott, J. F. 2000. Ferroelectric memories. *Springer*, 79.
- [Scott, 2007] Scott, J. F. 2007. Ferroelectrics go bananas. *J. phys. condens. matter*, **20**(2), 021001.
- [Scott *et al.*, 1988] Scott, J. F., Kammerdiner, L., Parris, M., Traynor, S., Ottenbacher, V., Shwabkeh, A., & Oliver, W. F. 1988. Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories. *J. appl. phys.*, **64**(2), 787–792.
- [Scott & de Araujo, 1989] Scott, James F., & de Araujo, Carlos A. Paz. 1989. Ferroelectric Memories. *Science (80-.)*, **246**(4936), 213–21405.
- [Seal *et al.*, 2007] Seal, K., Jesse, S., Rodriguez, B. J., Baddorf, a. P., & Kalinin, S. V. 2007. High frequency piezoresponse force microscopy in the 1-10 MHz regime. *Appl. phys. lett.*, **91**(23), 8–11.
- [Setter *et al.*, 2006] Setter, N., Damjanovic, D., Eng, L., Fox, G., Gevorgian, S., Hong, S., Kingon, A., Kohlstedt, H., Park, N. Y., Stephenson, G. B., Stolitchnov, I., TagansteV, A. K., Taylor, D. V., Yamada, T., & Streiffer, S. 2006. Ferroelectric thin films : Review of materials, properties, and applications. *J. appl. phys.*, **100**(5), 0–46.

- [Shannon, 1976] Shannon, R. D. 1976. Electrical conductivity Introduction Transport in an electrical potential gradient. *Acta cryst*, **A32**, 751–762.
- [Sharma *et al.*, 2013] Sharma, Kavita, Raghavendra Reddy, V., Gupta, Ajay, Choudhary, R. J., Phase, D. M., & Ganesan, V. 2013. Study of site-disorder in epitaxial magneto-electric GaFeO₃ thin films. *Appl. phys. lett.*, **102**(21), 20–24.
- [Shima & Akinaga, 2010] Shima, Hisashi, & Akinaga, Hiroyuki. 2010. Basics of RRAM based on transition metal oxides. *Int. symp. adv. gate stack . . .*
- [Shur *et al.*, 2001] Shur, V. Ya., Rumyantsev, E. L, Nikolaeva, E. V, Shishkin, E. I., Batchko, R. G., Miller, G. D., Fejer, M. M., & Byer, R. L. 2001. Regular ferroelectric domain array in lithium niobate crystals for nonlinear optic applications. *Ferroelectrics*, **236**, 129–144.
- [Shur, 2007] Shur, Vladimir Ya. 2007. Kinetics of ferroelectric domains : Application of general approach to LiNbO₃ and LaTiO₃. *Front. ferroelectr. a spec. issue j. mater. sci.*, **1**, 199–210.
- [Sire *et al.*, 2007] Sire, Cédric, Blonkowski, Serge, Gordon, Michael J., & Baron, Thierry. 2007. Statistics of electrical breakdown field in HfO₂ and SiO₂ films from millimeter to nanometer length scales. *Appl. phys. lett.*, **91**(24).
- [Smyth *et al.*, 1989] Smyth, D. M., Harmer, M. P., & Peng, Ping. 1989. 72. *J. am. ceram. soc.*, **18**, 2276–2278.
- [Spanier *et al.*, 2006] Spanier, Jonathan E, Kolpak, Alexie M, Urban, Jeffrey J, Grinberg, Ilya, Lian, O Y, Yun, Wan Soo, Rappe, Andrew M, Park, Hongkun, Ouyang, Lian, Yun, Wan Soo, Rappe, Andrew M, Park, Hongkun, Lian, O Y, Yun, Wan Soo, Rappe, Andrew M, & Park, Hongkun. 2006. Ferroelectric phase transition in individual single-crystalline BaTiO₃ nanowires. *Nano lett.*, **6**(4), 735–739.
- [Steiner *et al.*, 2009] Steiner, Pascal, Roth, Raphael, Gnecco, Enrico, Glatzel, Thilo, Baratoff, Alexis, & Meyer, Ernst. 2009. Modulation of contact resonance frequency accompanying atomic-scale stick-slip in friction force microscopy. *Nanotechnology*, **20**, 495701.
- [Stoeffler, 2012] Stoeffler, Daniel. 2012. First principles study of the electric polarization and of its switching in the multiferroic GaFeO₃ system. *J. phys. condens. matter*, **24**(18), 185502.
- [Strelcov *et al.*, 2012] Strelcov, E., Kim, Y., Yang, J. C., Chu, Y. H., Yu, P., Lu, X., Jesse, S., & Kalinin, S. V. 2012. Role of measurement voltage on hysteresis loop shape in Piezoresponse Force Microscopy. *Appl. phys. lett.*, **101**(19), 192902.
- [Sze & Ng, 2006] Sze, S. M., & Ng, K. K. 2006. *Physics of semiconductor devices*. Wiley.
- [Tambo *et al.*, 1999] Tambo, T., Maeda, K., Shimizu, a., & Tatsuyama, C. 1999. Improvement of electrical properties of epitaxial SrTiO₃ films on Si(001)-2×1 by in situ annealing. *J. appl. phys.*, **86**(6), 3213.
- [Tanaka *et al.*, 2008] Tanaka, Kenkou, Kurihashi, Yuichi, Uda, Tomoya, Daimon, Yasuhiro, Odagawa, Nozomi, Hirose, Ryusuke, Hiranaga, Yoshiomi, & Cho, Yasuo. 2008. Scanning nonlinear

- dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data storage. *Jpn. j. appl. phys.*, **47**(5 PART 1), 3311–3325.
- [Tang *et al.*, 2004] Tang, Pingsheng, Towner, D. J., Hamano, T., Meier, A. L., & Wessels, B. W. 2004. Electrooptic modulation up to 40 GHz in a barium titanate thin film waveguide modulator. *Opt. express*, **12**(24), 5962.
- [Thomasson *et al.*, 2013] Thomasson, a., Cherifi, S., Lefevre, C., Roulland, F., Gautier, B., Albertini, D., Meny, C., & Viart, N. 2013. Room temperature multiferroicity in $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$: Mg thin films. *J. appl. phys.*, **113**(21), 214101.
- [Thomasson, 2013] Thomasson, Alexandre. 2013. Ordres électriques et magnétiques dans le composé magnétoélectrique GaFeO_3 : Optimisation par dopage, Thèse soutenue à l’Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).
- [Tiedke *et al.*, 2001] Tiedke, S., Schmitz, T., Prume, K., Roelofs, A., Schneller, T., Kall, U., Waser, R., Ganpule, C. S., Nagarajan, V., Stanishevsky, A., & Ramesh, R. 2001. Direct hysteresis measurements of single nanosized ferroelectric capacitors contacted with an atomic force microscope. *Appl. phys. lett.*, **79**(22), 3678–3680.
- [Trassin *et al.*, 2007] Trassin, M., Viart, N., Versini, G., Loison, J. L., Vola, J. P., Schmerber, G., Crégut, O., Barre, S., Pourroy, G., Lee, J. H., Jo, W., & Mény, C. 2007. Epitaxial thin films of multiferroic GaFeO_3 on conducting indium tin oxide (001) buffered yttrium-stabilized zirconia (001) by pulsed laser deposition. *Appl. phys. lett.*, **91**(20), 3–6.
- [Trolrier-Mckinstry *et al.*, 1996] Trolrier-Mckinstry, S., Randall, C. A., Maria, J. P., Theis, C., Schlom, Darrell G., Shepard, J., & Yamakawa, K. 1996. Size effects and domains in ferroelectric thin film actuators. *Mrs proc.*, **433**, 363.
- [Tsymbal, 2006] Tsymbal, E. Y. 2006. Tunneling Across a Ferroelectric. *Science (80-.)*, **313**(5784), 181–183.
- [Uchino *et al.*, 2004] Uchino, K., Cagatay, S., Koc, B., Dong, S., Bouchilloux, P., & Strauss, M. 2004. Micro piezoelectric ultrasonic motors. *J. electroceramics*, **13**(1-3), 393–401.
- [Ueda *et al.*, 1999] Ueda, Kenji, Tabata, Hitoshi, & Kawai, Tomoji. 1999. Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in BiFeO_3 – BaTiO_3 thin films at room temperature. *Appl. phys. lett.*, **75**(4), 555.
- [Ulrich, 2005] Ulrich, B. 2005. Polar oxides : Properties, characterization, and imaging, Chapter 1. Dielectric Properties of Polar Oxides.
- [Uma *et al.*, 2007] Uma, G., Umapathy, M., Jose, Sumy, Natarajan, V., & Kathiresan, M. 2007. Design and Simulation of PVDF-MOSFET Based MEMS Hydrophone. *Instrum. sci. technol.*, **35**(3), 329–339.
- [Valasek, 1921] Valasek, J. 1921. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Phys. rev.*, **17**(4), 475–481.

- [Van Diepen & Lotgering, 1977] Van Diepen, A.M., & Lotgering, F.K. 1977. Electron exchange between Fe²⁺ and Fe³⁺ on octahedral sites in spinels. *Phys. b+c*, **86-88**(2), 961–962.
- [Venuat, 2006] Venuat, Julien. 2006. Etude statique et dynamique du renversement d'aimantation de petits objets d'anisotropie perpendiculaire, thèse soutenue à l'université louis pasteur de strasbourg.
- [Wade, 1962] Wade, R. H. 1962. The Determination of Domain Wall Thickness in Ferromagnetic Films by Electron Microscopy. *Proc. phys. soc.*, **79**, 1237–1244.
- [Wang, 2013] Wang, Kai. 2013. Laser Based Fabrication of Graphene. *Adv. graphene sci.*, 77–95.
- [Wang *et al.*, 2002] Wang, L.-P., Deng, K., Zou, L., Wolf, R., Davis, R.J., & Trolier-McKinstry, S. 2002. Microelectromechanical systems (MEMS) accelerometers using lead zirconate titanate thick films. *Ieee electron device lett.*, **23**(4), 182–184.
- [Waser, 2003] Waser, R. 2003. *Nanoelectronics and information technology*. Wiley.
- [Waser *et al.*, 2005] Waser, R, Ulrich, B, & Tiedke, S. 2005. Polar Oxides : Properties, Characterization, and Imaging. *Wiley-vch*, 12–13.
- [Weeks *et al.*, 2005] Weeks, Brandon L, Vaughn, Mark W, & Deyoreo, James J. 2005. Direct imaging of meniscus formation in atomic force microscopy using environmental scanning electron microscopy. *Langmuir*, **21**(11), 8096–8098.
- [Wooten *et al.*, 2000] Wooten, E.L., Kissa, K.M., Yi-Yan, a., Murphy, E.J., Lafaw, D.a., Hallemeier, P.F., Maack, D., Attanasio, D.V., Fritz, D.J., McBrien, G.J., & Bossi, D.E. 2000. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems. *Ieee j. sel. top. quantum electron.*, **6**(1), 69–82.
- [Yamanaka & Nakano, 1998] Yamanaka, K., & Nakano, S. 1998. Quantitative elasticity evaluation by contact resonance in an atomic forcemicroscope. *Appl. phys. a mater. sci. process.*, **66**(SUPPL. 1), 313–317.
- [Yano *et al.*, 1994] Yano, Y., Iijima, K., Daitoh, Y., Terashima, T., Bando, Y., Watanabe, Y., Kasatani, H., & Terauchi, H. 1994. Epitaxial growth and dielectric properties of BaTiO₃ films on Pt electrodes by reactive evaporation. *J. appl. phys.*, **76**(12), 7833–7838.
- [Zelisko *et al.*, 2014] Zelisko, Matthew, Hanlumuayang, Yuranan, Yang, Shubin, Liu, Yuanming, Lei, Chihou, Li, Jiangyu, Ajayan, Pulickel M, & Sharma, Pradeep. 2014. Anomalous piezoelectricity in two-dimensional graphene nitride nanosheets. *Nat. commun.*, **5**, 4284.
- [Zeng *et al.*, 2003] Zeng, H. R., Yin, Q. R., Li, G. R., Luo, H. S., & Xu, Z. K. 2003. Abnormal piezoresponse behavior of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ – 30%PbTiO₃ single crystal studied by high-vacuum scanning force microscope. *J. cryst. growth*, **254**(3-4), 432–436.
- [Zgonik *et al.*, 1994] Zgonik, M., Bernasconi, P., Duelli, M., Schlessler, R., Günter, P., Garrett, M. H., Rytz, D., Zhu, Y., & Wu, X. 1994. Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic, and elasto-optic tensors of BaTiO₃ crystals. *Phys. rev. b*, **50**(9), 5941–5949.

- [Zhang & Kim, 2005] Zhang, Hao, & Kim, Eun Sok. 2005. Micromachined acoustic resonant mass sensor. *J. microelectromechanical syst.*, **14**(4), 699–706.
- [Zhao *et al.*, 2006] Zhao, T, Scholl, a, Zavaliche, F, Lee, K, Barry, M, Doran, a, Cruz, M P, Chu, Y H, Ederer, C, Spaldin, N a, Das, R R, Kim, D M, Baek, S H, Eom, C B, & Ramesh, R. 2006. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. *Nat. mater.*, **5**(10), 823–829.
- [Zhao *et al.*, 2000] Zhao, Tong, Chen, Fan, Lu, Huibin, Yang, Guozhen, & Chen, Zhenghao. 2000. Thickness and oxygen pressure dependent structural characteristics of BaTiO₃ thin films grown by laser molecular beam epitaxy. *J. appl. phys.*, **87**(10), 7442.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : MARTIN

DATE de SOUTENANCE : 12/12/2016

Prénoms : Simon, Eric

TITRE : ***Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques***

NATURE : *Doctorat*

Numéro d'ordre : 2016LYSEI145

Ecole doctorale : *EEA*

Spécialité : *Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser*

RESUME :

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux possédant une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique leur conférant plusieurs propriétés intéressantes du point de vue des applications possibles. La réduction de l'épaisseur des couches ferroélectriques vers des épaisseurs minces et ultra minces s'est avérée nécessaire notamment en vue de leur intégration dans les dispositifs de la micro et nano-électronique. Cependant, la diminution d'épaisseur a fait apparaître certains phénomènes indésirables au sein des couches minces tels que les courants de fuite. La caractérisation électrique de ces matériaux reste donc un défi afin de comprendre les mécanismes physiques en jeu dans ces films, d'autant qu'une information à l'échelle très locale est maintenant requise. Il est donc nécessaire de faire progresser les techniques de mesure électrique pour atteindre ces objectifs.

Durant cette thèse, nous mesurons la polarisation diélectrique de l'échelle mésoscopique jusqu'à l'échelle nanométrique en utilisant des caractérisations purement électriques constituées de mesures Polarisation - Tension, Capacité - Tension et Courant - Tension mais aussi des mesures électromécaniques assurées par une technique dérivée de la microscopie à force atomique et nommée Piezoresponse Force Microscopy . Au cours de nos travaux, nous montrons la limite de certaines techniques de caractérisation classiques ainsi que les artefacts affectant la mesure électrique ou électromécanique et pouvant mener à une mauvaise interprétation des résultats de mesure. Afin de pousser nos investigations plus loin, nous avons développé de nouvelles techniques de mesure pour s'affranchir de certains signaux parasites dont nous exposerons le principe de fonctionnement. Nous présentons les premières mesures directes de polarisation rémanente à l'échelle du nanomètre grâce à une technique que nous nommons nano-PUND. Ces techniques et méthodes sont appliquées à une variété importante de matériaux tels que $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, GaFeO_3 ou BaTiO_3 dont (pour certains) la ferroélectricité n'a jamais été montrée expérimentalement.

MOTS-CLÉS : Caractérisation électrique, Ferroélectrique, Multi-échelle, PFM, PUND, CV, PbZrTiO_3 , BaTiO_3 , GaFeO_3

Laboratoire (s) de recherche : *Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL, UMR 5270)*

Directeur de thèse: Brice GAUTIER

Président de jury : Mario MAGLIONE

Composition du jury : Nathalie LEMEE, Denis REMIENS, Stéphane FUSIL et Nicolas BABOUX