



Dynamique et ingénierie de la photostriction dans des microdispositifs à base de films minces épitaxiés d'oxydes ferroélectriques

Loïc Guillemot

► To cite this version:

Loïc Guillemot. Dynamique et ingénierie de la photostriction dans des microdispositifs à base de films minces épitaxiés d'oxydes ferroélectriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS492 . tel-02102924

HAL Id: tel-02102924

<https://theses.hal.science/tel-02102924>

Submitted on 17 Apr 2019

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.

Dynamique et ingénierie de la photostriction dans des microdispositifs à base de films minces épitaxiés d'oxydes ferroélectriques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris Sud

École doctorale n°575 : Physique et ingénierie : électrons, photons,
science du vivant (EOBE)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 07/12/2018, par

Loïc Guillemot

Composition du Jury :

Antoine Barbier Chercheur-HDR CEA, Université Paris Saclay (IRAMIS)	Président
Houssny Bouyanfif Maître de conférences-HDR, Université de Picardie (LPMC)	Rapporteur
Pascal Ruello Professeur, Université du Maine (IMMM)	Rapporteur
Thomas Cornelius Chargé de Recherche-HDR, Aix-Marseille Université (IM2NP)	Examineur
Philippe Lecoeur Professeur, Université Paris Sud (C2N)	Directeur de thèse
Sylvia Matzen Maître de conférences, Université Paris Sud (C2N)	Encadrant
Brahim Dkhil Maître de conférences, CentraleSupélec (SPMS)	Invité



Remerciements :

Pour ce manuscrit, et de manière générale pour ces trois années de thèses, je tiens à remercier les personnes suivantes :

Tout d'abord Philippe Lecoœur et Sylvia Matzen qui m'ont permis d'effectuer cette thèse au sein du C2N, et m'ont permis d'entreprendre un travail incluant de la croissance de matériaux, la caractérisation, la micro fabrication salle blanche, les mesures synchrotron ainsi que leurs analyses. Ces années ont été très enrichissantes pour moi sur le plan scientifique ainsi que personnel.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe Oxide : Guillaume Agnus, François Pesty et en particulier Pascal Aubert pour sa bonne humeur, et Thomas Maroutian pour son soutien sans faille depuis les ombres. Un grand merci également aux équipes Cimphonie (Beatrice Dagens, Navy Yam, Philippe Gogol, Robert Mégy) et Nomades (Thibaut Devolder, Joo-Von Kim, Jean-paul Adam, Sylvain Eimer) pour ces moments conviviaux de pauses déjeuners et à l'équipe CTU, et en particulier à Nathalie Isac pour son aide et sa patience sur le polissage de mes échantillons. Merci également à l'équipe de François Julien pour le prêt de la lampe UV. Je souhaite également remercier l'ensemble des personnes du C2N m'ayant aidé aux cours de ces trois années, avec une mention spéciale pour Laurence Stephen et Carole Bonnot sans qui les étapes administratives auraient été insurmontables.

Je remercie également l'ensemble des collaborations avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler :

- L'équipe ferroïque de CentraleSupélec et plus précisément Brahim Dkhil et Pavan Nukala pour leurs contributions aux discussions scientifiques et leurs aides pour la réalisation d'images TEM.
- Le groupe de Beatrice Noheda de l'université de Groningen, Pays Bas pour les mesures de coefficients piézoélectrique en films mince.
- Les responsables de la ligne de faisceau 7ID-C à l'Advanced Photon Source (APS) à Chicago, USA pour leurs aides techniques sur la mesure de photostriction résolue en temps.

Enfin, ces trois ans ont été l'occasion de partager les hauts et les bas avec mes collègues doctorants/post doctorants : A. Ruiz-Caridad, A. Benamar, S. Nguyen, N. Nguyen, M. Zahradnik, G. Magno, F. Pallier, A. Hamdache, H. Bertin, J. Letang, P. Bouqin, J. Williame, L. Desplat, J-F Bryche, M. Geahel ainsi que les nommés dans

- la catégorie « dinde de l'année », G. Marcaud et M. Berciano
- la catégorie « roi du dab » B. Leroy
- la catégorie « meilleurs cobureaux » A. Ecarnot, E. Tiebaut et S. Abadian

Merci également à ma famille, mes amis pour m'avoir supporté jusqu'au bout de cette aventure.

Table des matières

Introduction.....	5
1. Chapitre 1 : Etat de l'art	7
1.1. Introduction.....	7
1.2. Les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite	7
1.2.1. Introduction générale.....	7
1.2.2. Titano-Zirconate de Plomb : PZT	9
1.3. Les oxydes ferroélectriques pour le photovoltaïque	12
1.4. Mécanismes de séparation de charges	12
1.4.1. Jonction p-n	12
1.4.2. Effet photovoltaïque dans un ferroélectrique	14
1.5. Effet photovoltaïque dans les oxydes pérovskites ferroélectriques	14
1.5.1. Effet de l'asymétrie de la maille	15
1.5.2. Propriétés des parois de domaines	15
1.5.3. Influence de la polarisation	16
1.5.4. Effet des interfaces métal/ferroélectrique.....	17
1.6. Photovoltaïque dans le PZT	19
1.6.1. Optimisation des propriétés photoélectriques et de l'efficacité	19
1.6.2. Effet de la polarisation et des interfaces.....	22
1.7. Introduction à la photostriction	23
1.7.1. Photostriction dans un monocristal de BFO.....	24
1.7.2. Photostriction dans une céramique de PLZT.....	24
1.8. Résumé	25
2. Chapitre 2 : Croissance et caractérisation.....	27
2.1. Croissance des films minces par ablation laser	27
2.1.1. Description générale	27
2.1.2. Croissance d'échantillons épitaxiés à base de PZT.....	29
2.1.3. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X	36
2.1.4. Conclusion	43
2.2. Propriétés électriques des couches minces de PZT.....	44
2.2.1. Structuration des micro-capacités à base de PZT	44
2.2.2. Propriétés du PZT en couche mince	45

2.2.3.	Mécanisme de conduction dans l'empilement métal/PZT/métal.....	53
2.3.	Conclusion	58
3.	Chapitre 3 : Propriétés et caractérisations photovoltaïque de films minces de PZT	59
3.1.	Protocole de mesure	59
3.1.1.	Propriétés optiques du PZT et des différents matériaux	59
3.1.2.	Montage expérimental.....	60
3.1.3.	Protocole général de mesure	62
3.2.	Propriétés photovoltaïques de Pt/PZT/SRO	64
3.2.1.	Caractérisation I(V) sous éclairnement UV.....	65
3.2.2.	Dépendance du photocourant en longueur d'onde.....	68
3.2.3.	Dépendance de la tension photoinduite en longueur d'onde	72
3.2.4.	Résumé sur les propriétés photovoltaïques de Pt/PZT/SRO.....	73
3.3.	Propriétés photovoltaïques de ITO/PZT/SRO.....	74
3.3.1.	Caractérisation I(V) sous éclairnement UV.....	74
3.3.2.	Dépendance des caractéristiques photovoltaïques en longueur d'onde	77
3.3.3.	Caractérisation du photocourant dans des états de polarisation intermédiaire.....	79
3.3.4.	Résumé sur les propriétés photovoltaïques de ITO/PZT/SRO.....	83
3.4.	Conclusion	83
4.	Chapitre 4 : Déformation photoinduite dans PZT	85
4.1.	Etat de l'art des déformations photoinduites ultrarapides dans les oxydes ferroélectriques....	85
4.1.1.	Génération d'ondes acoustiques GHz	85
4.1.2.	Déformations photoinduites globales.....	87
4.2.	Mesure de la photostriction dans un film mince de PZT.....	88
4.2.1.	Protocole expérimental de mesure de photostriction	88
4.2.2.	Photostriction d'une couche mince de PZT après une excitation UV	92
4.2.3.	Contribution thermique	95
4.2.4.	Génération d'ondes acoustiques longitudinales.....	102
4.2.5.	Conclusion	104
4.3.	Contrôle électrique de la photostriction.....	104
4.3.1.	Etude du cycle piézoélectrique	104
4.3.2.	Dynamique de la photostriction dans différents états de polarisation	105
4.3.3.	Etude du cycle photostrictif	107
4.4.	Conclusion	113

5. Chapitre 5 : Ingénierie de la photostriction	114
5.1. Effet de la longueur d'onde.....	115
5.1.1. Profils d'absorption dans ITO/PZT/SRO.....	115
5.1.2. Dynamique de la photostriction.....	116
5.1.3. Dépendance en tension.....	117
5.1.4. Discussion sur la photostriction à temps courts	121
5.1.5. Conclusions.....	123
5.2. Effet de la composition du PZT.....	124
5.2.1. Profils d'absorption	124
5.2.2. Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques.....	124
5.2.3. Dynamique de la photostriction.....	125
5.3. Effet de l'interface métal/ferroélectrique.....	127
5.3.1. Photostriction du PZT avec ITO et Platine	127
5.3.2. Effet cumulatif des impulsions	131
5.3.3. Comparaison de la photostriction avec ITO et Pt.....	135
5.4. Effet des caractéristiques de l'impulsion laser UV	135
5.4.1. Dépendance en fluence.....	136
5.4.2. Dynamique de la photostriction.....	137
5.4.3. Dynamique à plusieurs fluences.....	137
5.4.4. Dynamique à plusieurs tensions.....	139
5.4.5. Effet cumulatif du nombre d'impulsions.....	140
5.5. Conclusion	144
Conclusion générale	147
A. Annexe 1 : Détermination d'épaisseurs par diffraction X	151
B. Annexe 2 : Facteur de Lorentz-polarisation L_p et facteur d'absorption $A_{\theta 2\theta}$	153
C. Annexe 3 : Interféromètre Mach-Zender	155
D. Annexe 4 : Propriétés photovoltaïques de ITO/PZT20/80/SRO	157
E. Annexe 5 : Extraction du paramètre de maille de l'échantillon Pt/PZT/SRO	159
Références.....	159

Introduction

Les matériaux ferroïques montrent un cycle d'hystérésis lorsqu'ils sont soumis à une excitation cyclique. Étudiés depuis de nombreuses années, ils peuvent présenter plusieurs types de comportements ferroïques comme la ferrotoroidicité, la ferroélasticité, la ferroélectricité et enfin le ferromagnétisme. Cette dernière propriété, longtemps attribuée à tout matériau possédant une aimantation spontanée, a valu au français Louis Néel d'être lauréat du prix Nobel de Physique en 1970 « Pour ses travaux fondamentaux et ses découvertes sur l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme, qui ont conduit à des applications importantes en physique du solide ». L'autre grande famille de composés ferroïques sont les ferroélectriques, et c'est sur cette propriété de ferroélectricité que ce travail de thèse s'est concentré. Découverte relativement tardivement en 1921 dans un matériau exotique (*le sel de Seignette*), il a fallu attendre les années 1950 avec la découverte des oxydes ferroélectriques à structure pérovskite pour réellement lancer la thématique de recherche et les applications dont le développement des mémoires ferroélectriques dites FeRAM¹. C'est aussi en tant que matériaux piézoélectriques que ces oxydes ferroélectriques sont largement utilisés comme par exemple, pour le développement de nouveaux systèmes microélectromécaniques (*MEMS*), avec en particulier l'utilisation du composé $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)² qui possède une des plus grandes réponses piézoélectriques.

Dans le domaine de la recherche sur les oxydes ferroélectriques à structure pérovskite, l'interaction de la ferroélectricité avec d'autres propriétés constitue actuellement un véritable enjeu qui a motivé ce travail. Elle est notamment à l'origine de propriétés innovantes comme la photostriction, qui se traduit par la déformation mécanique d'un matériau sous l'effet d'une excitation lumineuse. Lorsque l'énergie des photons est suffisante, des paires électrons-trous sont créées. Les propriétés ferroélectriques de ces composés leur octroyant un champ électrique interne, ce dernier peut être utilisé afin de séparer les charges photogénérées et par couplage avec leurs propriétés piézoélectriques générer une déformation mécanique. Il est à noter que les travaux ces dernières années sur cet aspect de l'interaction avec la lumière des composés ferroélectriques se sont majoritairement orientés vers des applications dans le domaine du photovoltaïque, les travaux pionniers ayant montré qu'il est possible d'obtenir des tensions à vide de l'ordre de quelques volts donc des valeurs très largement supérieures à une simple jonction pn qui reste de l'ordre de 0,7V³. Focalisé sur l'étude des déformations induites par effet optique, ces travaux de thèse s'inscrivent donc dans un domaine encore peu exploré qu'est la photostriction dans ces composés.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), dans l'équipe OXIDE dans le cadre d'un financement de thèse soutenu par le domaine d'intérêt majeur OXYMORE. Les campagnes de mesure utilisant le rayonnement synchrotron ont été menées sur la ligne de faisceau 7ID-C à l'Advanced Photon Source (APS).

Le mémoire est organisé autour de cinq chapitres. Dans un premier chapitre, les notions de base sur les oxydes de structure pérovskite et leurs propriétés sont présentées, avec un accent particulier sur le matériau utilisé au cours de cette thèse, le composé PZT. L'état de l'art sur les effets photovoltaïques dans ce matériau ferroélectrique est ensuite décrit, avant d'exposer les mécanismes physiques de la photostriction qui est actuellement l'objet d'un intérêt croissant de la communauté scientifique.

Le deuxième chapitre regroupe les étapes du développement et des caractérisations des dispositifs à base de films minces de PZT étudiés dans cette thèse. Il couvre notamment la croissance par ablation laser

pulsé (PLD) des films minces de PZT et l'ensemble des procédés de mise en forme de ces films par des micro-technologies en salles blanches pour l'intégration dans une structure capacitive entre deux électrodes. Un premier jeu de caractérisations est présenté, donnant accès aux propriétés structurales de surface (par microscopie à force atomique) et de volume (par diffraction X), l'ensemble permettant de déterminer la qualité des films minces réalisés. Le second jeu de caractérisations se concentre sur les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques du composé PZT ainsi que sur les effets intervenant aux interfaces entre le PZT et les électrodes.

Le troisième chapitre rapporte l'étude des propriétés photovoltaïques du PZT. Deux systèmes ont été étudiés et diffèrent par la nature de l'électrode supérieure, métallique dans un cas et transparente dans le second cas. Le premier est donc composé d'une tri-couche Pt/PZT/SrRuO₃ et le second dispositif d'un empilement In₂O₃:Sn/PZT/SrRuO₃. Une étude détaillée a été menée portant sur les caractéristiques photoélectriques, la densité de courant de court-circuit J_{sc} et la tension photoinduite de circuit ouvert V_{oc} . Le rôle de l'électrode supérieure est étudié afin d'identifier les possibilités de manipulation des réponses photovoltaïques via l'état de polarisation du PZT.

Les deux derniers chapitres, quatre et cinq respectivement, constituent la partie de ce manuscrit dédiée à l'étude de la photostriction, et en particulier sa dynamique aux temps courts, qui a été mesurée sur rayonnement synchrotron par une technique pompe-sonde visant la mesure par diffraction de rayons X résolue en temps suite à une excitation UV ultracourte. Le début du quatrième chapitre rappelle de manière synthétique l'état de l'art spécifique aux effets photoinduits ultra rapides à l'échelle de la picoseconde. Cela permet d'exposer le choix du protocole de mesure pompe/sonde depuis la mesure jusqu'à l'extraction de données. La suite de ce chapitre traite en détails le cas spécifique d'un dispositif ITO/PZT/SRO éclairé à une longueur d'onde de 320nm dans le but d'étudier la réponse photostrictive et sa possible manipulation par une tension de polarisation, révélant ainsi l'effet de la polarisation et du champ électrique interne sur les déformations photoinduites d'un matériau ferroélectrique.

Le chapitre 5 vient compléter le chapitre précédent en introduisant les différentes méthodes d'ingénierie explorées pour modifier la photostriction dans un dispositif à base de PZT. Les changements de la longueur d'onde et de la fréquence des pulses UV d'excitation, de la composition du film de PZT, et du matériau constituant l'électrode supérieure y seront traités. L'analyse et le choix des paramètres servent à identifier les possibilités pour obtenir des amplitudes de déformations photoinduites positives ou négatives et des dynamiques différentes.

1. Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1. Introduction

L'étude des matériaux ferroïques, et particulièrement ferroélectriques, est une thématique particulièrement dynamique étant donné leurs propriétés remarquables. Leurs polarisations électriques rémanentes rendent les matériaux ferroélectriques attractifs pour le photovoltaïque, offrant un nouveau mécanisme de séparation des excitons. Mais ce qui motive réellement l'étude de ces matériaux et leurs interactions avec la lumière dans cette thèse est la photostriction.

Dans ce chapitre, les notions de base sur les oxydes de structure pérovskite et leurs propriétés vont être présentées, avec, en particulier, un accent mis sur le matériau utilisé au cours de cette thèse, le PZT. L'état de l'art sur le photovoltaïque dans ces matériaux ferroélectriques sera ensuite présenté, en présentant quatre stratégies employées pour optimiser les performances photoélectriques dans ces matériaux. Les résultats sur PZT seront ensuite présentés, dégageant les questions encore ouvertes sur le sujet qui seront étudiées dans cette thèse. Pour conclure, un effet peu connu mais qui génère actuellement un intérêt dans la communauté scientifique sera introduit, la photostriction. Il s'agit de la génération de déformation sous éclairage. Son étude plus approfondie, et notamment sa dynamique, sera plus détaillée dans un état de l'art spécifique en début de chapitre 4.

1.2. Les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite

1.2.1. Introduction générale

Les matériaux de structure pérovskite, de formule chimique ABO_3 , ont la structure cristalline représentée sur la [figure 1.1 a](#)). Parmi ces matériaux se trouvent les oxydes ferroélectriques, avec en position de l'atome A les atomes K, Ba, Pb, Ca, Bi et en position B les atomes Ti, Zr, Nb, Sc, Fe (par exemple $BiFeO_3$ BFO ou $BaTiO_3$ BTO ou $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ PZT). Au-dessus de leur température de Curie (T_c), ces matériaux ferroélectriques ont une structure cubique paraélectrique composée de cations A dans les angles, avec le cation B au centre du cube. Les atomes d'oxygène sont quant à eux au centre des faces, formant un octaèdre. En dessous de cette température, les pérovskites s'éloignent légèrement de la structure cubique, avec une déformation des octaèdres d'oxygène ou leurs rotations, ou bien un décalage de l'ion B du centre de l'octaèdre (équivalent au décalage de l'ion A du cuboctaèdre d'oxygène). La stabilité des mailles pérovskites dépend de deux facteurs :

-Le facteur de Goldschmidt ⁴ défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)} \quad (1-1)$$

Avec r_A , r_B et r_O les rayons atomiques des différents atomes. La structure n'est stable que si $0,8 \leq t \leq 1,1$. Lorsque $t = 1$, la structure est idéale, et l'empilement compact est parfait. Lorsque $t > 1$, l'atome B peut être mobile dans la structure et les structures quadratiques ou cubiques sont favorisées à température ambiante. Au contraire, lorsque $t < 1$, l'atome A est libre dans la structure et les structures de basses symétries (orthorhombique, monoclinique, rhomboédrique) sont favorisées ⁵.

-Le facteur ionique ⁶ défini par :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (1-2)$$

Avec χ_{A-O} et χ_{B-O} les différences d'électronégativité entre les cations A avec l'oxygène et les cations B avec l'oxygène. La stabilité de la structure pérovskite sera d'autant plus grande que ce facteur est important.

Ce sont les distorsions à des températures inférieures à T_c qui entraînent l'apparition de nouvelles propriétés. Dans le cas d'une séparation des barycentres de charges positives et négatives, ou autrement dit une disparition de la centrosymétrie, la maille est polarisée. Si cette polarisation est présente en absence d'un champ électrique extérieur, le matériau est dit ferroélectrique. De même, si la polarisation varie avec une différence de température, le matériau sera qualifié de pyroélectrique, et si la variation se manifeste sous l'effet d'une contrainte mécanique, le matériau sera qualifié de piézoélectrique. La ferroélectricité, la pyroélectricité et même la piézoélectricité des pérovskites sont donc étroitement liées à leurs structures cristallines, comme présenté sur la **table 1.1**.

32 classes cristallines				Non piézoélectrique
20 classes piézoélectriques			Non pyroélectrique	
10 classes pyroélectriques				
Ferroélectrique (PZT)	Non-ferroélectrique			

table 1.1 : Propriétés des différentes classes cristallines

La polarisation macroscopique d'un matériau est déterminée par la somme des polarisations microscopiques des différentes mailles. Un matériau ferroélectrique est généralement divisé en différents domaines de tailles variables où les dipôles sont polarisés dans la même direction, représentés sur la **figure 1.1 b**). Lors de l'application d'un champ électrique, les différents dipôles s'orientent dans la même direction, et augmentent la polarisation macroscopique totale. Plus le champ est fort, plus le nombre de dipôles suivant la même direction que le champ appliqué est important.

La polarisation spontanée dans un ferroélectrique peut être modulée par l'application d'un champ électrique extérieur. Si ce champ est suffisamment important, la polarisation peut être retournée. L'état de polarisation d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ électrique appliqué suit alors un cycle d'hystérésis, représenté sur la **figure 1.1 c**). Les champs E_{c+} et E_{c-} (ou tensions V_{c+} et V_{c-}) sont appelés champs coercitifs (ou tensions coercitives), et correspondent à la valeur minimale du champ électrique (ou de la tension) requis pour retourner la polarisation. P_{r+} et P_{r-} correspondent aux deux valeurs de polarisation spontanée en absence de champ électrique externe appliqué, appelées polarisations rémanentes.

Parmi les différents oxydes ferroélectriques, le PZT de formule chimique $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ est l'un des plus connus et des plus commercialisés. Le PZT fait notamment partie des meilleurs matériaux piézoélectriques, ce qui en fait un bon candidat pour l'étude de la photostriction. Ses propriétés vont être l'objet de la sous-section suivante.

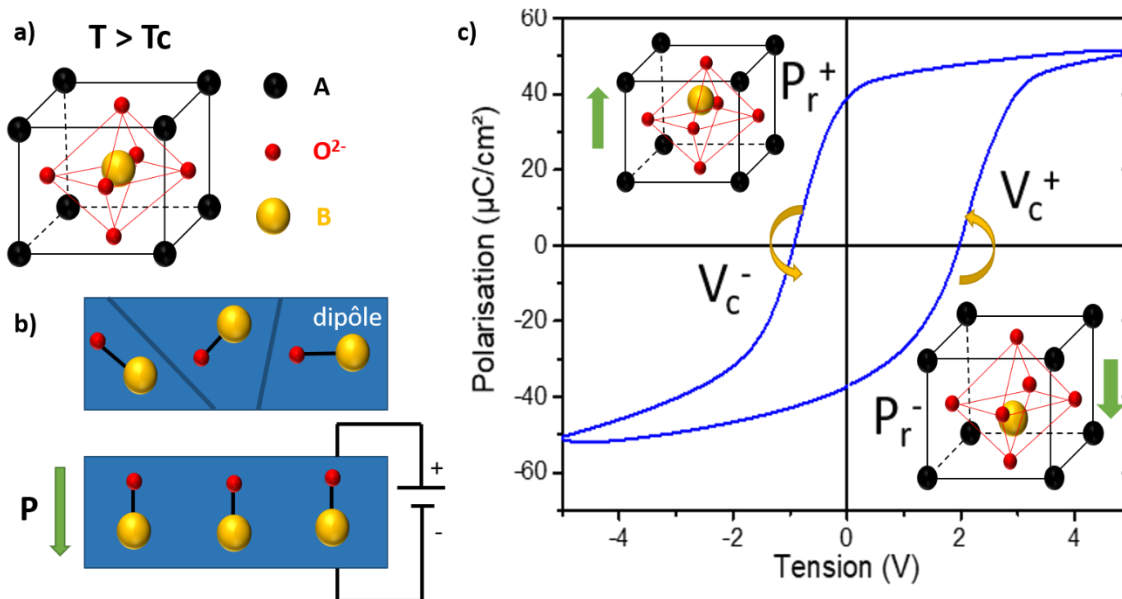


figure 1.1 : Ferroélectricité dans la phase pérovskite ABO_3 **a)** structure idéale cubique au-dessus de la température de Curie **b)** Polarisation des dipôles composant un matériau ferroélectrique **c)** Polarisation en fonction de la tension appliquée au matériau montrant un cycle d'hystérésis

1.2.2. Titano-Zirconate de Plomb : PZT

1.2.2.1. Propriétés structurales

Les premières céramiques de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) ont été réalisées en 1953 par Etsuro Sawaguchi et al.⁷. Le PZT est une solution solide de $PbTiO_3$ (PTO), un matériau ferroélectrique, et de $PbZrO_3$, un matériau antiferroélectrique (*présentant des dipôles électriques alignés en sens opposés*). La structure cristalline du PZT en fonction du pourcentage x de Ti est représentée sur la **figure 1.2**. Au-dessus de la température de Curie, le PZT a une structure cubique paraélectrique cubique P_c . En fonction de la composition, cette température est comprise entre 600 et 700K. En dessous de cette température de Curie, le PZT est ferroélectrique et présente trois structures en fonction de sa composition^{8,9}:

- Une phase rhomboédrique F_R pour $x < 0,48$
- Une phase tétragonale F_T pour $x > 0,52$
- Une phase morphotrope F_M (ou MPB pour *morphotropic phase boundary*) pour $0,48 < x < 0,52$

Le paramètre de maille des différentes structures est représenté sur la **figure 1.3**. Des rapports typiques entre le paramètre de maille hors plan c et le paramètre dans le plan a sont trouvés égaux à 1.05 dans le cas de PZT 20/80 ($x=0,80$) et égaux à 1.01 pour la MPB. Les facteurs de Goldschmidt pour les différentes phases du PZT sont égaux à $t=0,78$ pour PZO, $t=0,80$ pour PZT 52/48 ($x=0,48$), $t=0,82$ pour PZT 20/80 ($x=0,80$) et $t = 0,83$ pour $PbTiO_3$ (PTO) ($x=1$).

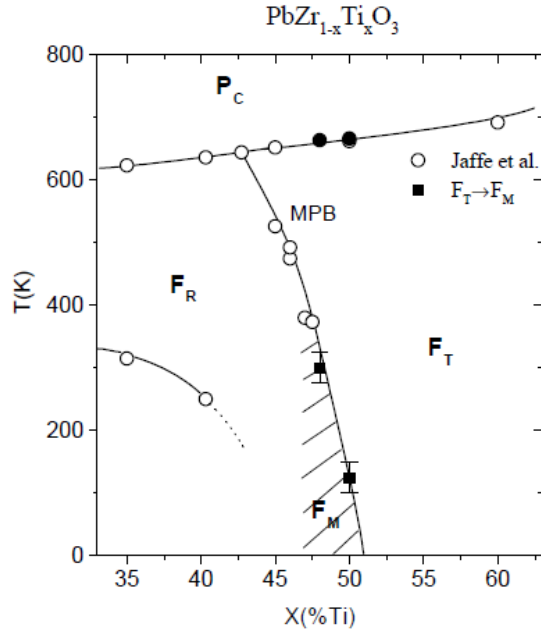


figure 1.2 : Diagramme de phase du PZT, proposé par Noheda et al. 1999⁸ modifié de Jaffe et al. 1971⁹.

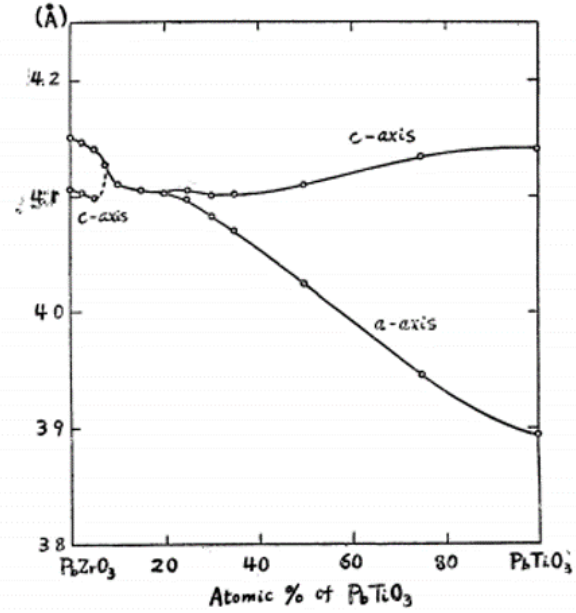


figure 1.3 : Paramètre de maille dans le plan (a) et hors plan (c) en fonction de la composition du PZT, proposé par Shirane et al. 1952.¹⁰

La phase morphotropique a longtemps été considérée comme un mélange des deux phases tétragonale et rhomboédrique dont elle est la limite. C'est en 1999 que cette phase a été caractérisée comme monoclinique par diffraction X de poudres¹¹. De manière générale, les phases morphotropiques dans les matériaux suscitent un intérêt particulier pour leurs propriétés. A l'interface entre deux phases, le couplage de deux niveaux d'énergie équivalents entraîne une augmentation de la polarisabilité. Ainsi, les propriétés électromécaniques et diélectriques deviennent maximales dues à la réorientation optimisée des domaines¹². La constante diélectrique ϵ_r du PZT est représentée en fonction de la composition (x est ici la teneur en zirconium) sur la figure 1.4 et présente une augmentation claire à la MPB.

Un autre exemple de matériau où une MPB est largement étudiée est le PMN-PT $[(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3]$ ¹³. Récemment, des phases morphotropiques ont été reportées dans des matériaux plus simples, comme PTO qui montre une large MPB sous forte pression (GPa)¹⁴. Actuellement, des travaux de recherche sont menés pour développer des solutions solides « lead free » (sans plomb)¹⁵ possédant une MPB et des coefficients piézoélectriques importants. Des MPB ont par exemple été observées dans le $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ou le $(\text{K,Bi})\text{TiO}_3$ résultant en l'augmentation d'un facteur 2 de leurs constantes électriques et piézoélectriques initiales. Cependant, ce qui suscite le réel intérêt de la phase MPB du PZT, et qui n'est pas présent dans les deux matériaux précédemment énoncés, est la verticalité en température de la MPB dans le diagramme de phase qui garantit une excellente stabilité des propriétés des matériaux sur une large gamme de températures, une propriété cruciale pour des applications.

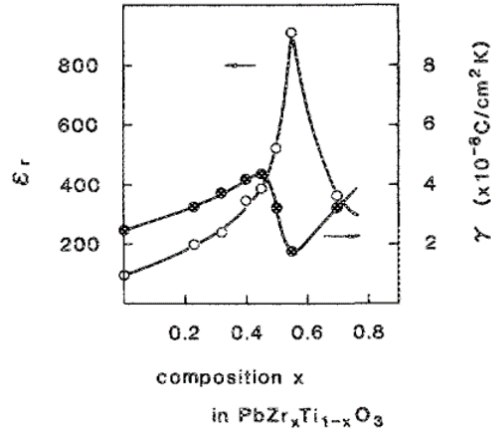


figure 1.4: Dépendance de la constante diélectrique ε du PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) en fonction de la composition x ¹²

Les différents états de polarisation accessibles aux matériaux ferroélectriques peuvent coexister au sein du même échantillon, résultant en la formation de parois de domaines (DW pour domain wall). Ces DW montrent des propriétés particulières. Il a notamment été montré que la conductivité augmente au niveau des DW¹⁶, ainsi que la réponse piézoélectrique¹⁷ qui est l'objet du paragraphe suivant.

1.2.2.2. Propriétés piézoélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont aussi piézoélectriques. La piézoélectricité relie linéairement la déformation mécanique aux variations de polarisation. Lorsqu'un matériau piézoélectrique subit une contrainte mécanique, il se polarise : il s'agit de l'effet piézoélectrique. Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur un matériau piézoélectrique, sa polarisation est modifiée et ce dernier se déforme : il s'agit de l'effet piézoélectrique inverse. Cette propriété est incluse dans un effet plus général appelé l'électrostriction. Lorsqu'un cristal diélectrique est placé dans un champ électrique, sa déformation S peut s'écrire :

$$S = QP_s^2 + dE + Q\varepsilon^2E^2 \quad (1-3)$$

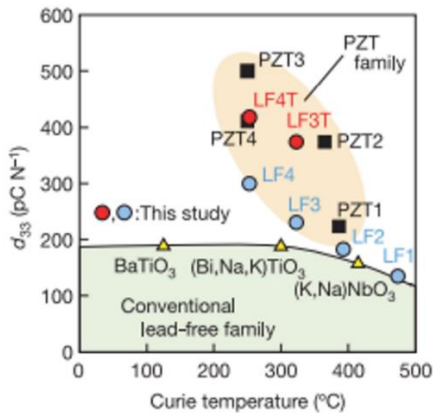
Avec Q le coefficient d'électrostriction (m^4/C^2), P_s la polarisation spontanée ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), ε la permittivité du matériau (F/m) et d le coefficient piézoélectrique (m/V) tel que pour les ferroélectrique :

$$d = 2\varepsilon QP_s \quad (1-4)$$

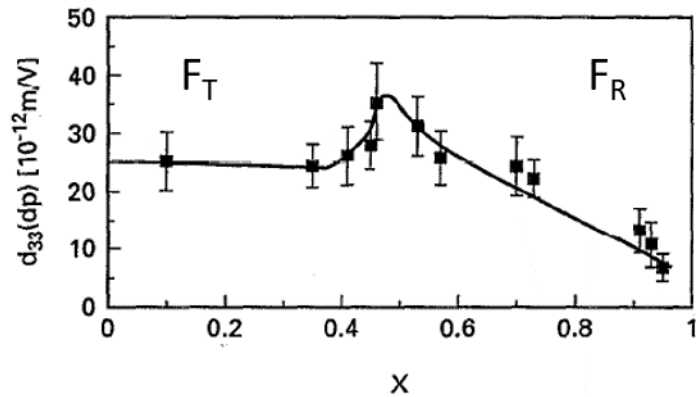
Le premier terme, QP_s^2 correspond à la déformation spontanée, le second dE à la piézoélectricité et le dernier, $Q\varepsilon^2E^2$ à l'électrostriction. En prenant des valeurs typiques pour une couche mince de PZT de 100nm ($d = 200\text{pm}/\text{V}$ ¹⁸, $P_s = 40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ¹⁹, $\varepsilon_r = 800$ ¹²), la déformation spontanée est supérieure à la piézoélectricité pour des tensions appliquées inférieures à 0,06V. De même, la valeur de déformation électrostrictive n'est comparable à la déformation piézoélectrique que si $V > 12\text{V}$. Dans le cas de tensions comprises entre 0 et 5V, correspondant à la gamme d'utilisation des dispositifs ferroélectriques de cette thèse, l'expression (1-3) peut se simplifier de la façon suivante :

$$S = dE \quad (1-5)$$

Cette simplification, démontrée dans un cas particulier, est généralement systématique dans l'étude des propriétés piézoélectriques d'un matériau ferroélectrique. Le coefficient piézoélectrique d_{33} , traduisant la déformation suivant l'axe de la polarisation, est utilisé pour comparer leurs performances. Parmi les matériaux ferroélectriques, les céramiques de PZT présentent des coefficients piézoélectriques d_{33} importants, pouvant être jusqu'à deux fois supérieurs à ceux du BaTiO_3 (BTO)¹⁸, illustrés sur la [figure 1.5](#). Ce coefficient dépend également de la composition en zircon et titane, représenté sur la [figure 1.6](#) (x correspond à la part de zircon) dans le cas de films minces préparés par une méthode sol-gel²⁰. Autour de la phase morphotropique, le coefficient piézoélectrique est maximum. Cet effet est attribué principalement à la réorientation des domaines, plus facile dans la phase monoclinique, les états d'énergies des phases tétragonales et rhomboédriques étant proches.



[figure 1.5](#) : Coefficient piézoélectrique d_{33} de céramiques de la famille des PZT comparés à d'autres ferroélectriques¹⁸



[figure 1.6](#) : Coefficient piézoélectrique d_{33} du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ en fonction de sa composition x ²⁰

1.3. Les oxydes ferroélectriques pour le photovoltaïque

La première observation d'un effet photovoltaïque dans les ferroélectriques remonte à 1956, lorsqu'un courant photoinduit stable a été mesuré sur un monocristal de BTO²¹. Ces résultats ont introduit les recherches portées sur l'effet photovoltaïque dans les oxydes pérovskites ferroélectriques. Dans une première partie, les mécanismes de séparations de charges vont être introduits et comparés aux cellules photovoltaïques p-n classiques. Une revue des résultats sera ensuite faite sur les matériaux oxydes ferroélectriques, avant de conclure sur les résultats portant sur le PZT.

1.3.1. Mécanismes de séparation de charges

1.3.1.1. Jonction p-n

Les cellules photovoltaïques à base de silicium sont composées de jonctions p-n. Découvertes en 1954 par Chapin et al.²², ces jonctions sont composées de deux morceaux d'un même semiconducteur mis en contact. En introduisant des impuretés dans les deux parties du semiconducteur, il est possible d'avoir une partie dopée p, avec une densité en trous importante, et une partie dopée n avec une densité en électrons importante. Une fois ces deux parties mises ensemble, un champ électrique apparaît à l'interface, noté E_{bi} (pour built-in).

L'éclairement d'une jonction p-n avec une énergie supérieure à la bande d'énergie interdite E_g du semiconducteur entraîne une formation de paires électron-trou, aussi appelées excitons et représentées sur la **figure 1.7**. Le champ électrique à l'interface E_{bi} permet alors la séparation des excitons, donnant lieu à un courant de court-circuit I_{sc} et une tension de circuit ouvert V_{oc} . Il s'agit de l'effet photovoltaïque, induisant une conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Un point important de l'effet photovoltaïque est que la tension photogénérée V_{oc} ne peut pas être supérieure au gap E_g . La migration de charges séparées entraîne l'écrantage du champ à l'interface. Lorsque l'écrantage est parfait, le champ à l'interface est nul et les charges ne sont plus séparées.

Dans le cas d'une jonction p-n idéale (résistance interne et taux de recombinaison nuls), l'amplitude de la caractéristique $I(V)$ est représentée sur la **figure 1.7**²³. Dans ce cas, la puissance maximale P_m est environ égale à 80% du produit $I_{sc}V_{oc}$, valeur qui peut être extraite graphiquement. L'efficacité maximale d'une jonction p-n unique est quant à elle trouvée égale à 31% de la lumière incidente, dans le cas d'une énergie de gap $E_g=1,35\text{eV}$ ^{24,25}, aussi appelée limite de Shockley-Queisser. La limitation principale de ces jonctions provient de la tension de circuit ouvert V_{oc} qui ne peut pas dépasser la valeur du gap, alors que la valeur de la densité de courant de court-circuit J_{sc} peut être de l'ordre du mA/cm^2 . Parmi les différentes stratégies explorées pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques, l'utilisation de ferroélectriques offre l'avantage de pouvoir obtenir des tensions V_{oc} supérieures au gap, grâce à l'effet photovoltaïque anormal (APE). Dans le cas de l'utilisation de cristaux non-centrosymétriques, cet effet est également appelé bulk photovoltaïque (BPE).

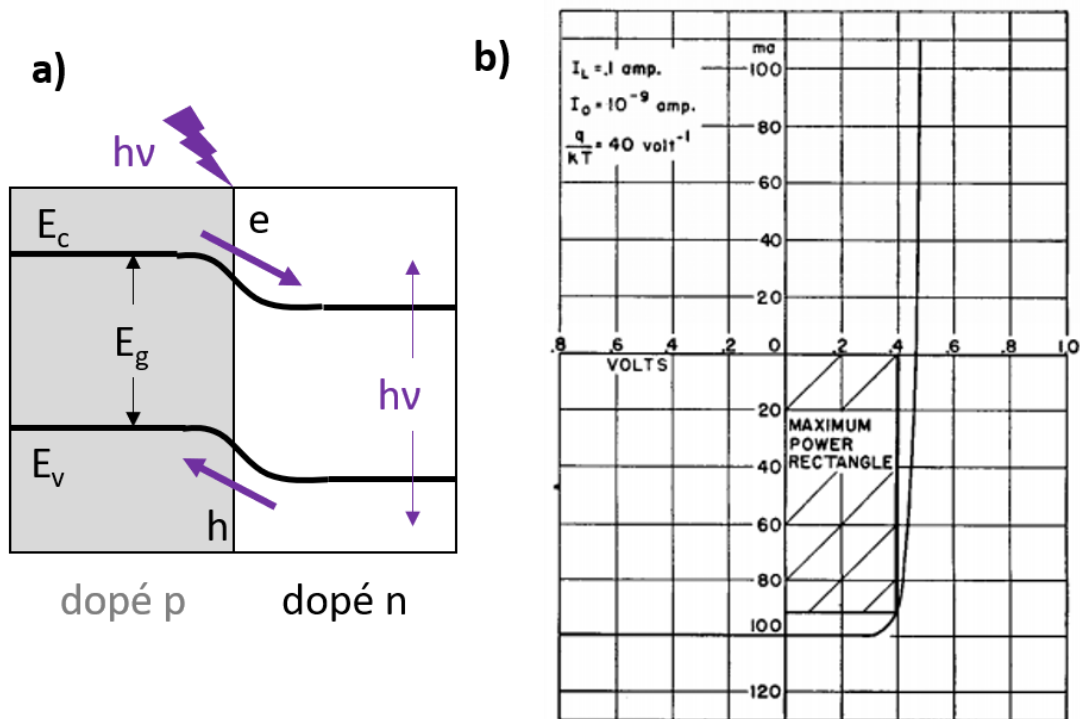


figure 1.7 : a) principe d'une jonction p-n sous illumination b) amplitude de la caractéristique $I(V)$ idéale d'une jonction p-n²³.

1.3.1.2. Effet photovoltaïque dans un ferroélectrique

Environ quinze ans après la découverte de l'effet photoélectrique dans les oxydes ferroélectriques, les premiers modèles sont proposés pour expliquer le courant photoinduit dans les ferroélectriques^{26,27}. A partir de résultats de photocourants mesurés sur des cristaux de LiNbO₃ (LBO) dopés Fe ou Cu, Glass a déterminé que pour des cristaux non-centrosymétriques, le photocourant est proportionnel à l'intensité lumineuse I (W) sous la forme :

$$J_{sc} = k\alpha I_{UV} \quad (1-6)$$

Avec α le coefficient d'absorption (cm⁻¹) et k la constante de Glass (A.cm/W). Les courants photoinduits mesurés dans les monocristaux de LBO sont relativement faibles, de l'ordre du nanoampère. La particularité de cet effet photovoltaïque est la tension photoinduite, pouvant atteindre 1000V²⁷. Cependant, le courant photoinduit dépend également de l'épaisseur du film par la relation²⁸ :

$$I_{sc} \sim A\alpha\phi \times \exp(-\alpha d) \quad (1-7)$$

Avec ϕ la densité de flux de photon par seconde, d l'épaisseur du film et A une constante dépendant de nombreux paramètres comme l'efficacité quantique, le champ interne, le temps de vie des porteurs, leur mobilité et leurs énergies. Le courant est ainsi inversement proportionnel à l'épaisseur du film, et l'utilisation de film mince est donc préférable pour augmenter les performances du dispositif.

La tension photoinduite V_{oc} peut quant à elle être approximée avec la relation de Fridkin²⁹ :

$$V_{oc} = J_{sc} \left(\frac{1}{\sigma_d + \sigma_{ph}} \right) d \quad (1-8)$$

Où σ_d et σ_{ph} sont les conductivités respectivement dans le noir et photoinduite, d l'épaisseur de l'échantillon. Cette relation est néanmoins partiellement incorrecte dans certain cas³⁰. En effet, les valeurs de tensions photoinduites sont sensibles aux niveaux internes à la bande d'énergie interdite, ou comme reporté dans d'autre cas sensibles aux lacunes d'oxygènes³¹. A partir des valeurs de J_{sc} et V_{oc} , il est possible de définir l'efficacité comme :

$$\eta_{max} = \frac{J_{sc} \times V_{oc}}{2I_{UV}} \quad (1-9)$$

1.3.2. Effet photovoltaïque dans les oxydes pérovskites ferroélectriques

Plusieurs facteurs peuvent influencer les caractéristiques photovoltaïques dans les oxydes ferroélectriques. Ils peuvent être classés suivant deux catégories. La première, concernant les aspects structuraux du matériau, contient notamment l'asymétrie de la maille et l'organisation en films minces pouvant faire apparaître des parois de domaines. Ces aspects interviennent notamment dans le choix de la composition de PZT. Comme présenté précédemment, le rapport c/a augmente avec la teneur en Ti, augmentant ainsi l'asymétrie de la maille. De plus, la taille des domaines dépend également de la composition, avec des domaines proches du nanomètre pour la phase morphotropique³². La seconde catégorie concerne l'aspect ferroélectrique du matériau. Elle contient évidemment l'influence de la polarisation, mais également l'influence des interfaces métalliques, nécessaire à l'application d'un champ

électrique. C'est cette seconde catégorie qui sera particulièrement étudiée au cours de ce manuscrit. Cette sous-section a pour objectif de présenter ces quatre facteurs au travers d'exemples spécifiques.

1.3.2.1. Effet de l'asymétrie de la maille

Suite aux premiers travaux de Glass et Chen sur le LBO^{26,27}, de nombreuses études suivirent pour caractériser l'effet BPE dans les ferroélectriques. Plus généralement, le LBO est largement utilisé en photonique comme modulateur électro-optique ou en optique non linéaire³³. Ses propriétés intrinsèques induisent des effets remarquables comme la ferroélectricité, mais également l'effet Pockels et une polarisabilité optique non linéaire. Sa maturité technologique en termes de croissance et d'intégration en font un matériau largement étudié et utilisé.

Les études de l'effet bulk photovoltaïque BPE sont donc nombreuses sur le LBO. Le caractère linéaire du courant photoinduit en fonction de l'intensité a notamment été confirmé³⁴, représenté sur la **figure 1.8 a)**. Récemment³⁵, l'importance de l'asymétrie de la maille dans l'effet BPE a été démontrée. Le LBO dopé au Fe à 1% (sous forme de poudre ou de monocristal) possède une maille tétragonale de paramètre $a = 0,51455\text{nm}$ et $c = 1,33886\text{nm}$. Inoue et al.³⁵ ont réalisé des films minces de LBO:Fe de 30nm épitaxiés sur LBO par dépôt laser pulsé (PLD). Le paramètre de maille dans le plan est alors contraint en contraction de -2,3% et le paramètre hors plan est contraint en tension de +2,5% par rapport aux valeurs dans le volume. La densité de courant photogénérée par un échantillon de LBO:Fe contraint est 500 fois supérieure à celle sur LBO:Fe en monocristal, représentée sur la **figure 1.8 b)**. Les résultats expérimentaux suggèrent qu'une augmentation de l'asymétrie au sein de la maille entraîne une augmentation de l'effet bulk photovoltaïque.

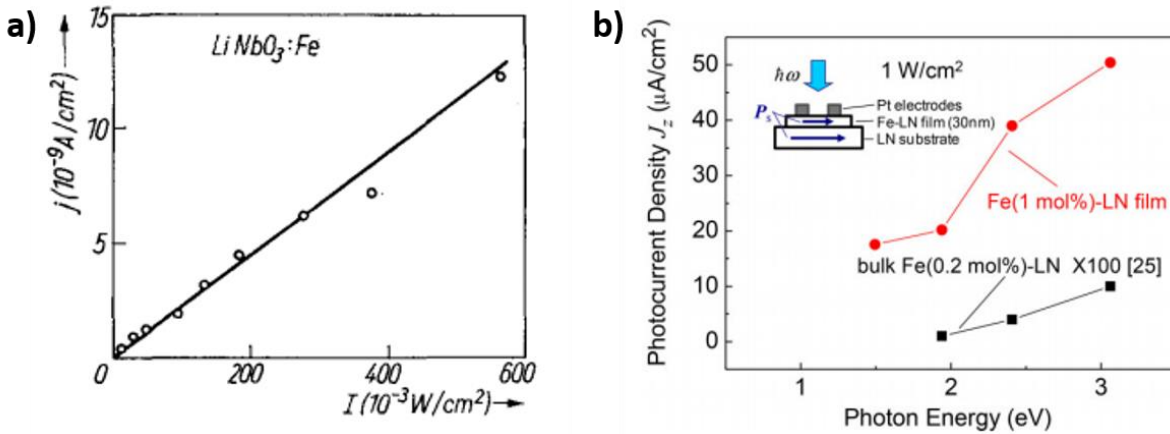


figure 1.8 : Photocourant du $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}1\%$ a) en fonction de l'intensité incidente ($\lambda_{\text{inc}} = 476.2\text{nm} = 2,6\text{eV}$) b) en fonction de l'énergie incidente et de la contrainte³⁵.

1.3.2.2. Propriétés des parois de domaines

Une autre approche liée à la structure du matériau pour augmenter l'effet photovoltaïque dans les ferroélectriques consiste à exploiter les parois de domaines naturellement présentes dans les matériaux ferroélectriques. Ces domaines peuvent avoir un effet sur les propriétés photovoltaïques du matériau, comme présenté dans la **figure 1.9 a)** pour des couches minces de BFO³. Les films ont été déposés par MOCVD sur un substrat de DyScO_3 , d'épaisseurs comprises entre 100 et 500nm. Un recuit a permis le contrôle de l'orientation des parois de domaines, mesurée par microscopie à force piézoélectrique (PFM).

Les électrodes ont ensuite été placées suivant deux orientations, parallèlement et perpendiculairement aux parois. Dans la configuration perpendiculaire, la photoconductivité du BFO est améliorée, donnant lieu à une tension de circuit ouvert V_{oc} quasi nulle. Au contraire, dans la configuration parallèle, une tension V_{oc} de l'ordre de 15V a été mesurée.

Cette valeur élevée de la tension de circuit ouvert est attribuée à la présence de parois de domaines, et dépend ainsi directement du nombre présent entre les deux électrodes, ou autrement dit de leur distance, représenté sur la [figure 1.9 b](#)). Cette valeur de V_{oc} dépend aussi de l'épaisseur de la couche mince. Plus cette dernière est fine, plus la tension résultante sera importante car la densité des DW est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

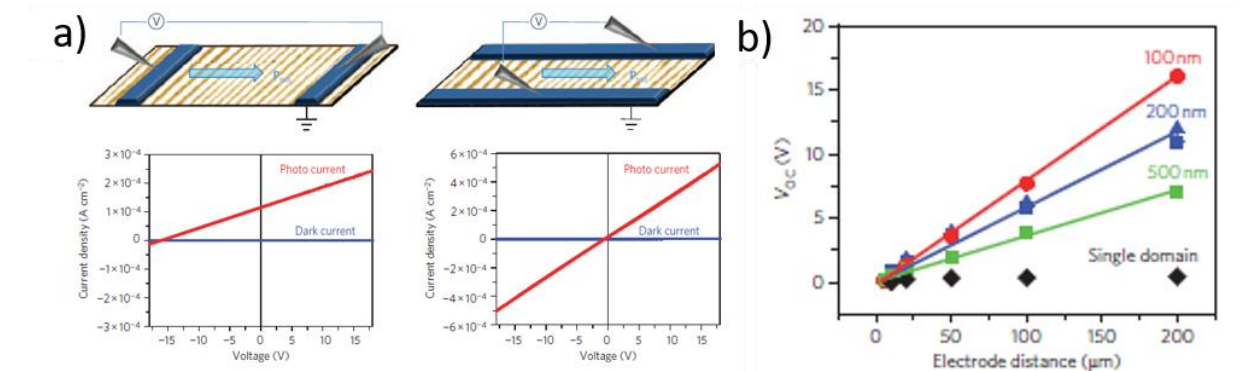


figure 1.9 : a) Caractéristiques I-V du BFO éclairé avec une lumière blanche, en configuration parallèle et perpendiculaire par rapport aux parois de domaines b) tension photoinduite en fonction de la distance des électrodes de platine, pour différentes épaisseurs de films de BFO en configuration perpendiculaire. Extrait de Yang et al. 2010³

1.3.2.3. Influence de la polarisation

Jusqu'à présent, l'influence des paramètres structuraux des couches ferroélectriques sur leurs propriétés photovoltaïques a été introduit dans les deux paragraphes précédents, à savoir l'asymétrie de leurs mailles et leurs organisations en domaines à l'échelle nanométrique. Mais la propriété fondamentale qui rend possible la séparation des excitons photogénérés est la polarisation, et son influence va être le sujet de ce paragraphe.

Pour étudier l'influence de la polarisation sur les propriétés photovoltaïques, Lee et al.³⁶ ont mesuré un échantillon de BFO de 400nm compris entre deux électrodes de platine et de SrRuO₃ (SRO). Le résultat majeur, représenté sur la [figure 1.10](#), montre que le courant photoinduit suit une forme d'hystérésis similaire au cycle de polarisation de la couche ferroélectrique. Tout comme la polarisation, les états de photocourant peuvent être retournés par l'application d'une tension, comme illustré sur la [figure 1.10](#) où plusieurs cycles ont été mesurés. Il est également possible d'obtenir un courant photoinduit quasi nul en fonction de l'état de polarisation. En effet, il a été démontré que dans les films polycristallins où aucune tension n'a été appliquée et où la polarisation macroscopique est nulle, aucun comportement photovoltaïque n'a été mesuré³⁷.

Cette dépendance de la polarisation sur les propriétés photovoltaïques provient de l'effet du champ dépolarisant³⁸ sur la migration des charges photogénérées. Ce champ provient de la compensation imparfaite des dipôles en surface. Il est donc opposé à la polarisation. Cette dépendance des propriétés photovoltaïques (PV) avec la polarisation ouvre la voie vers le développement de cellules photovoltaïques à base de ferroélectriques ayant des caractéristiques non plus linéaires, mais de type diode, permettant une efficacité photovoltaïque externe de 10%³⁹. Ces performances encourageantes pour l'application de matériaux ferroélectriques pour le photovoltaïque soulèvent néanmoins de nombreuses questions sur le rôle des interfaces métal/ferroélectriques sur les performances PV, et fera l'objet du paragraphe suivant.

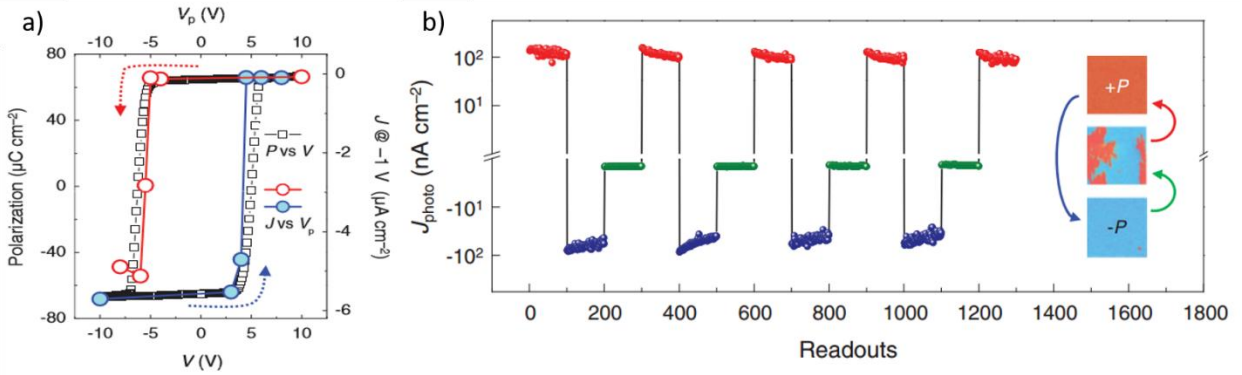


figure 1.10 : Courant photoinduit dans une couche mince de BFO a) en fonction de la tension appliquée et de la polarisation b) en fonction du nombre de cycles pour différents états de polarisation. Extrait de Lee et al. 2011³⁶

1.3.2.4. Effet des interfaces métal/ferroélectrique

L'insertion de la couche ferroélectrique entre deux électrodes métalliques dans l'optique de pouvoir contrôler sa polarisation modifie également les propriétés de cette dernière. Proche des effets observés aux interfaces métal/semiconducteur²⁴, il est notamment prédit une modification des barrières de potentiel aux interfaces, et l'apparition d'une zone déplétée. La largeur de la zone déplétée peut s'estimer à l'aide de la formule^{24,40} :

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{stat}(V + V_{bi})}{qN_{eff}}} \quad (1-10)$$

Avec $\epsilon_0\epsilon_{stat}$ la constante diélectrique du matériau, $V+V_{bi}$ la tension effective appliquée aux bornes du film, et N_{eff} le nombre de charges effectives dans la zone déplétée. Cette largeur est typiquement comprise entre 10 à 40nm pour PZT⁴¹, pouvant atteindre 70nm dans BTO⁴². Dans l'étude de films minces d'épaisseur environ 100nm, les zones déplétées aux interfaces vont donc avoir un rôle important dans les propriétés du matériau, notamment photovoltaïques.

Une façon d'extraire la contribution des interfaces sur les propriétés photovoltaïques est de mesurer un même échantillon dans différentes configurations. Cette étude a été réalisée sur un film mince de BTO de 150nm déposé sur un substrat de LSMO/STO, avec plusieurs électrodes supérieures de platine⁴³ schématisé sur la figure 1.11 a). Dans un cas (noté bottom-top b-t) le potentiel est appliqué sur l'électrode

supérieure, alors que la masse est connectée à l'électrode inférieure. Dans la configuration top-top t-t, deux électrodes de platines séparées de 15 μ m sont connectées.

La différence des cycles ferroélectriques mesurés dans les deux configurations est présentée dans la [figure 1.11 b](#)). Les deux électrodes de platine étant identiques, le cycle de polarisation est symétrique dans la configuration t-t. Dans le cas b-t, le cycle présente un champ de décalage important vers les tensions positives. Cette différence de propriétés ferroélectriques en fonction des configurations se retrouve dans la mesure de la polarisation rémanente (P_r) après un délai τ_{FE} entre l'impulsion de polarisation et l'impulsion de mesure (représenté sur la [figure 1.11 c](#)) qui dans le cas b-t a une valeur quasi constante dans un état unique, pour les deux sens de polarisation initiale ($P_r \sim -10\mu C/cm^2$). Dans le cas top-top la polarisation rémanente 10sec après la polarisation initiale est en valeur absolue environ 2 fois supérieure à celle dans le cas b-t, et le signe initial de polarisation est conservé. Au cours du temps, cette valeur de P_r diminue vers une valeur unique négative, proche de celle mesurée dans la configuration b-t.

Ces différences ferroélectriques, modifiant la valeur de la polarisation rémanente au cours du temps, se retrouvent dans les mesures photoélectriques présentées sur la [figure 1.11 d](#)). En fonction de la configuration étudiée, ou autrement dit des électrodes utilisées, le résultat est incontestablement différent. En présence d'un fort champ de décalage, le courant photoinduit est relativement stable au cours du temps d'éclairement τ_{light} , avec une valeur égale à $j_{sc}=+3\mu A/cm^2$, pour les deux états de polarisation. Les effets photoélectriques sont dominés par ce champ de décalage. Dans la configuration t-t avec deux électrodes symétriques, la densité de courant photoinduites est égale à $j_{sc}=+9\mu A/cm^2$ dans l'état de polarisation up, une valeur trois fois supérieure à celle égale à $j_{sc}=-3\mu A/cm^2$ dans l'état down. Ces valeurs diminuent progressivement en fonction du temps, jusqu'à atteindre une valeur de $j_{sc}\sim+1,5\mu A/cm^2$. Ces valeurs de photocourant sont liées au champ dépolarisant, et diminuent au fur et à mesure que la polarisation diminue.

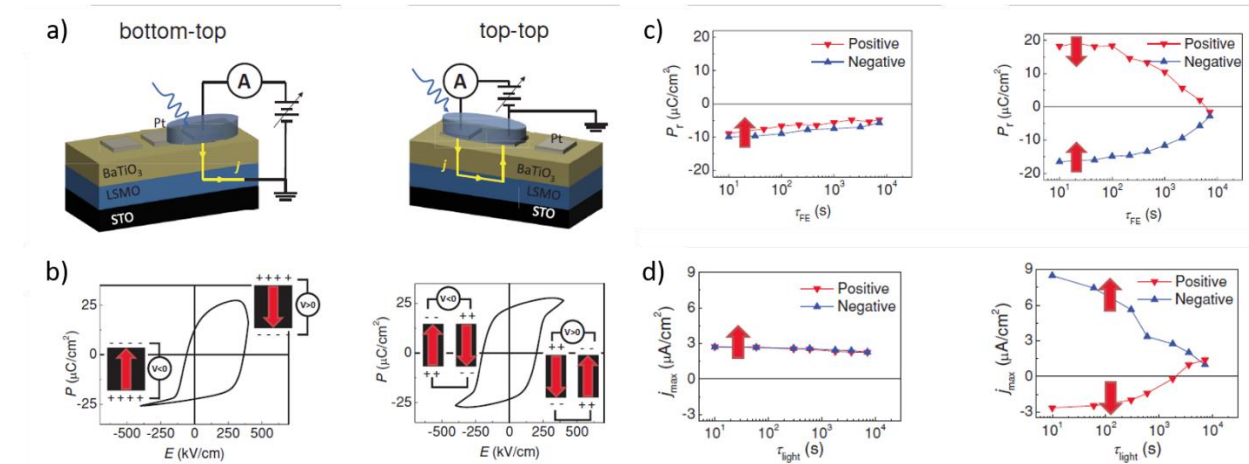


figure 1.11 : Propriétés ferroélectriques du BTO a) schéma des deux configurations étudiées, b) cycles ferroélectriques c) polarisation rémanente après un délai τ_{FE} et d) courant photoinduit pendant un temps τ_{light} dans chacune des deux configurations⁴³.

Ces résultats démontrent l'importance des interfaces métal/ferroélectriques dans les propriétés photovoltaïques des dispositifs à base de matériaux ferroélectriques, pouvant augmenter le courant photoinduit d'un facteur 3. Ils viennent également confirmer les résultats du paragraphe précédent présentant le lien entre le courant photoinduit et l'état de polarisation.

Pour conclure, même si les rendements photovoltaïques actuels sont relativement faibles pour les oxydes pérovskites ferroélectriques, la possibilité de contrôler les effets photovoltaïques dans ces matériaux motive les recherches sur le photovoltaïque dans les ferroélectriques. Directement liées à l'asymétrie structurale des matériaux, les propriétés photoélectriques, à savoir le courant de court-circuit I_{sc} et la tension de circuit ouvert V_{oc} peuvent être amplifiées via l'application d'une contrainte par exemple. L'organisation en domaines des matériaux ferroélectriques et l'apparition de parois de domaines est également une thématique croissante de ces dernières années. Les résultats introduits jusqu'à présent étaient sur des films minces de LBO, BFO ou bien BTO.

1.3.3. Photovoltaïque dans le PZT

Pour donner suite à la présentation des effets photoélectriques dans les oxydes ferroélectriques en traitant différents cas particuliers étudiés sur LBO, BTO, et BFO, cette section va être focalisée sur les résultats photovoltaïques dans le PZT. Le PZT, un des matériaux ferroélectriques le plus connu et commercialisé pour ses excellentes propriétés piézoélectriques, a également eu un grand nombre d'études sur ses propriétés photoélectriques. Les premières caractérisations sont contemporaines avec les études menées par Glass et Chen sur le LBO⁴⁴. Ses performances sont maximales dans l'ultraviolet du fait de son gap plus important, et le courant photogénéré suit bien une relation linéaire prédite par la relation de Glass⁴⁵. Ses performances maximales dans l'ultraviolet se justifient par la valeur de sa bande d'énergie interdite, supérieure à 3,9eV.

Un premier paragraphe sera consacré aux différentes stratégies explorées pour optimiser les caractéristiques photoélectriques du PZT (incluant la composition, la qualité cristalline et la dimension), une seconde partie traitera en particulier de l'influence de la polarisation et des interfaces métal/ferroélectriques sur les propriétés photovoltaïques.

1.3.3.1. Optimisation des propriétés photoélectriques et de l'efficacité

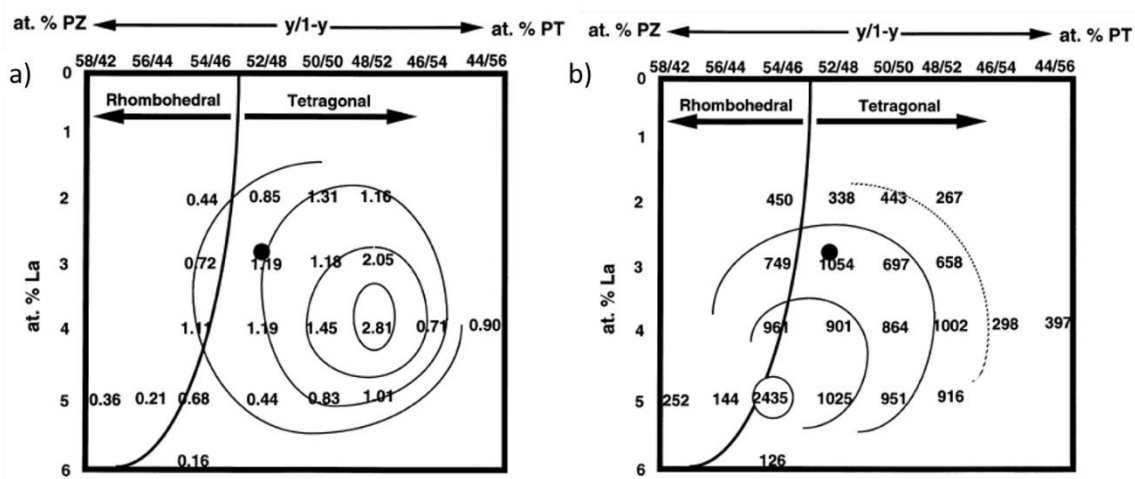
Rapport Zr/Ti

Les performances photovoltaïques du PZT dépendent de la composition en zircon et titane⁴⁶. La phase morphotrope possède les caractéristiques photoélectriques, et notamment le courant de court-circuit, les plus performantes. Le ratio entre les atomes en positions A ou B (respectivement Pb et Zr/Ti) a également été étudié⁴⁷. Des lacunes de plomb semblent favoriser la génération de courant photoinduit, mais ont peu d'effets sur la tension photoinduite.

Dopage

Un des inconvénients du PZT pour certaines applications électro-optiques est son opacité dans le visible-infrarouge⁴⁸. Pour remédier à ce phénomène, le dopage avec différents atomes a été exploré (Ba, Sn, Nb, La)⁴⁹ et c'est en 1971⁵⁰ qu'a été présentée la première céramique transparente dérivée du PZT, le (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, ou PLZT. A ce jour, PLZT reste le dopage de PZT le plus étudié pour l'électro-optique.

Les propriétés photoélectriques du PLZT ont également été étudiées en fonction du dopage en La et du ratio Zr/Ti, représenté sur la [figure 1.12](#)⁵¹. Les échantillons sont des céramiques de dimensions 5x5x1 mm³ entre deux électrodes de platine. La lumière incidente est une lampe à mercure dont la lumière est passée à travers un filtre UV pour obtenir une longueur d'onde monochromatique autour de 366nm. Sur la [figure 1.12 a\)](#) est représentée la valeur du photocourant (en nA/cm) pour différents dopages autour de la composition morphotropique 52/48 du PZT. Aucun résultat sans atome de La n'est présenté en comparatif, mais un dopage de 4% semble optimiser le photocourant généré, alors qu'un dopage à 5% semble maximiser le champ photoinduit, représenté sur la [figure 1.12 b\)](#) en V/cm. Ces résultats offrent des perspectives encourageantes pour l'optimisation de dispositifs photovoltaïques à base de PZT, voire de dispositifs photostrictifs comme présenté dans la section suivante.



[figure 1.12](#) : propriétés photoélectriques de céramiques de $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (PLZT) de 5x5x1 mm³ en fonction du dopage en La et du ratio Ti/Zr⁵¹ [a\)](#) photocourant (en nA/cm) [b\)](#) champ photoinduit (en V/cm)

Centres absorbeurs

Un autre moyen d'optimiser l'efficacité des dispositifs à base de PZT est d'ajouter des centres absorbeurs. En utilisant des nanoparticules de PbS, l'efficacité a été augmentée à 0,75%⁵², et le record actuel sur un dispositif à base de PZT a été publié en 2013 par Zheng et al.⁵³, obtenant avec une couche de silicium amorphe absorbante une efficacité η de 1.25%. Ces résultats sont très encourageants pour l'utilisation des ferroélectriques dans les dispositifs photovoltaïques.

Qualité cristalline et dimension

Deux autres stratégies pour augmenter l'efficacité, étudiées en parallèle par Qin et al.⁵⁴, consistent à augmenter la qualité cristalline et à réduire l'épaisseur de la couche ferroélectrique. Le matériau étudié ici est le PLZT, et deux types d'échantillons ont été comparés : des échantillons polycristallins déposés sur des substrats de Pt/Ti/SiO₂/Si et des échantillons épitaxiés sur des substrats de SrTiO₃ dopé Nb. Tous deux ont été déposés par solution chimique. Les gammes d'épaisseurs des deux types étaient équivalentes. Les tensions photoinduites V_{oc} et les densités de courant J_{sc} sont présentées dans la [figure 1.13 a-b\)](#) pour les films polycristallins et [c-d\)](#) pour les films épitaxiés. Les valeurs de courants et de tensions photoinduites sont supérieures dans le cas de films épitaxiés à épaisseur constante. Cette différence est directement

attribuée à la meilleure qualité cristalline des échantillons épitaxiés, réduisant les défauts et augmentant la valeur du champ dépolarisant. Cette différence se retrouve dans les [figure 1.13 e-f](#)), où les efficacités η sont tracées pour les deux types d'échantillon, calculées à partir de l'équation (1-9). L'autre dépendance que révèle cette étude est la dépendance en épaisseur, notamment sur le courant photoinduit dans le cas polycristallin comme épitaxié. La valeur du photocourant est modélisée par l'équation (1-7). Dans l'objectif de maximiser les effets photoinduits, des films minces d'épaisseur 100nm environ vont être utilisés dans cette thèse.

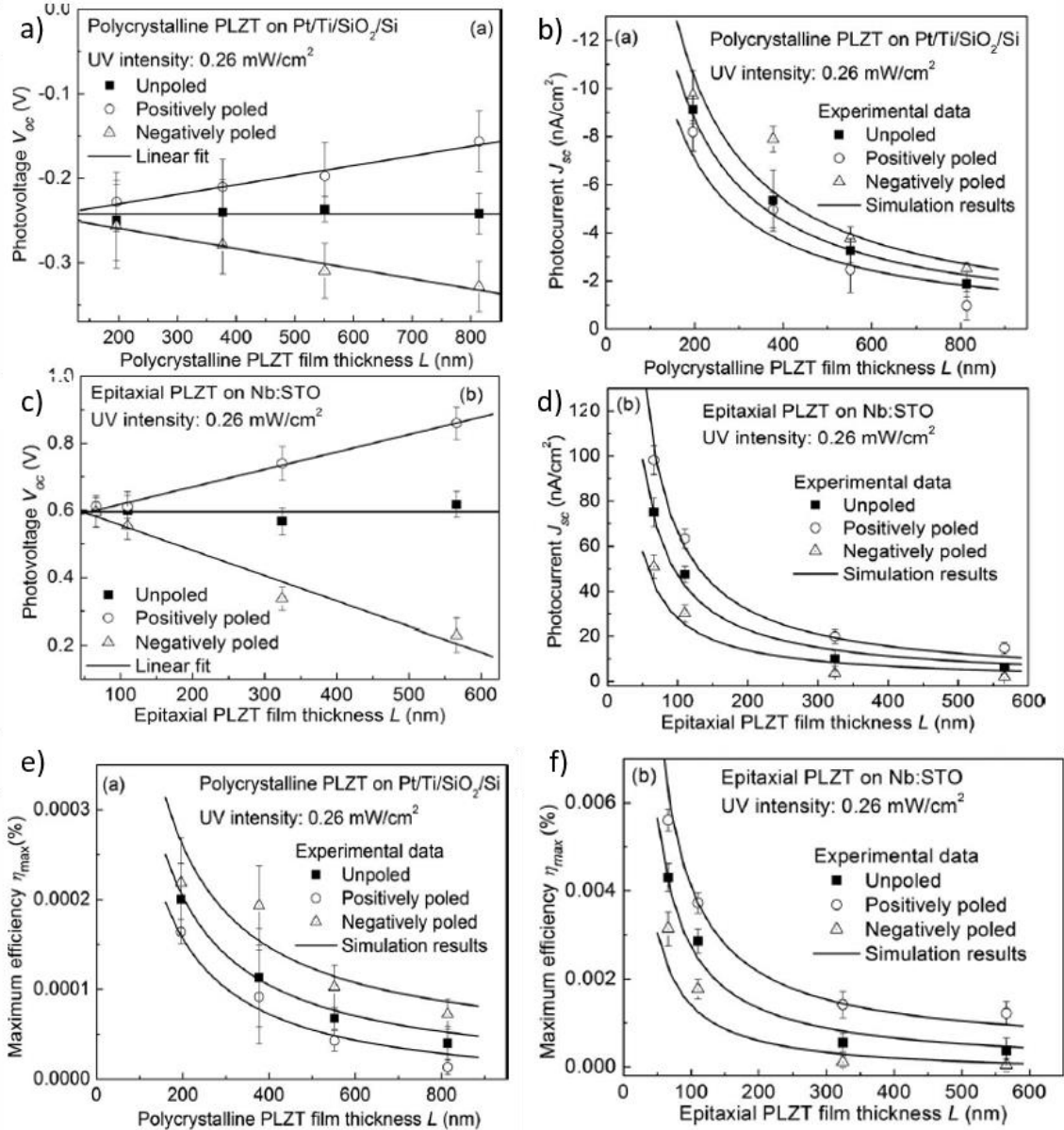


figure 1.13 : Propriétés photoélectriques de couches minces de PLZT⁵⁴ a et b) V_{oc} et J_{sc} de couches minces polycristallines ; c et d) V_{oc} et J_{sc} de couches minces épitaxiées ; efficacité équivalente pour les couches minces e) polycristallines f) épitaxiées.

1.3.3.2. Effet de la polarisation et des interfaces

Pintilie et al. ont réalisé de nombreuses études sur les effets photoélectriques dans le PZT^{46,55,56}, dont un résumé est présenté sur la [figure 1.14](#). Une étude similaire à celle faite sur BFO présentée précédemment dans la [figure 1.10](#) a été réalisée, le cycle de photocourant est bien similaire en forme à celui de polarisation. L'effet de l'épaisseur est également présenté sur la [figure 1.14 b\)](#)⁴⁶. Pour l'état de polarisation up, une augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation de courant photoinduit, en accord avec l'effet bulk photovoltaïque. Cependant, pour l'autre état, la relation du courant photoinduit avec l'épaisseur est plus complexe. Dans l'état down, en fonction de la longueur d'onde, le courant peut être négatif ou positif en fonction de l'épaisseur du PZT, voire changer de signe en fonction de la longueur d'onde. Un autre moyen de modifier la forme du courant photoinduit en fonction de la longueur d'onde est de modifier le champ de décalage. Il a été montré notamment que⁵⁵ :

- Un champ de décalage « fort » tend à donner un photocourant de même signe dans les deux états de polarisation.

- Un champ de décalage « moyen » induit un état transitoire, où un changement de signe du photocourant en fonction de la longueur d'onde peut apparaître.

- Un champ de décalage « faible ou inexistant » donne des courants d'intensité égale ou différente, mais de signes opposés dans les deux états de polarisation.

Il est possible d'utiliser différentes électrodes supérieures pour modifier le champ de décalage dans le PZT⁵⁶, comme vu dans le cas de BTO sur la [figure 1.11](#). Les photocourants mesurés dans des films minces de PZT avec différentes électrodes supérieures sont présentés dans la [figure 1.14 c\)](#). Si les différences sont indéniablement liées aux changements d'électrodes supérieures, les mécanismes à l'origine du changement de signe du photocourant sont encore mal compris, et en particulier la dynamique du photocourant au cours du temps.

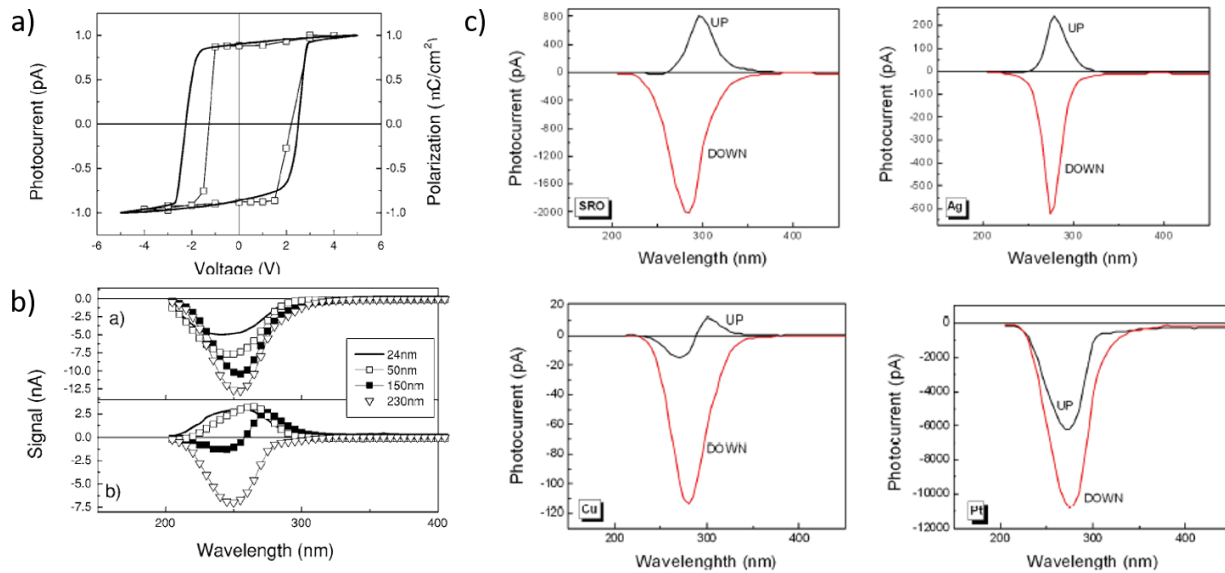


figure 1.14 : propriétés photoélectriques du PZT a) photocourant en fonction de la tension appliquée⁴⁶, b) photocourant en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour différentes épaisseurs⁴⁶ c) pour différentes électrodes supérieures⁵⁶ (les conventions de mesures sont inversées entre la figure b et c)

1.4. Introduction à la photostriction

La photostriction, un effet novateur et ayant regagné un intérêt au sein de la communauté scientifique ces dernières années, décrit la déformation non thermique d'un matériau soumis à un éclairage. Plusieurs classes de matériaux présentent de la photostriction, comme des polymères organiques, des semiconducteurs polaires (CdS, GaAs) ou non polaires (Si, nanotubes de carbones), et les matériaux ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une polarisation rémanente en absence de tout champ électrique externe. Comme mentionné précédemment, cette famille de matériaux est incluse dans la famille des piézoélectriques, permettant aux matériaux de se polariser sous l'application d'une contrainte mécanique. Ils présentent également la piézoélectricité inverse, leur permettant de se déformer mécaniquement sous l'action d'un champ électrique. Parmi les matériaux ferroélectriques se trouvent les oxydes pérovskites, des matériaux semiconducteurs à grand gap. Lorsqu'ils sont illuminés à une énergie supérieure à leur bande d'énergie interdite, les électrons de leur bande de valence vont pouvoir passer dans la bande de conduction et ainsi former des excitons. Les tensions photogénérées peuvent être supérieures aux valeurs de leurs bandes d'énergie interdite (contrairement aux jonctions p-n classiques), ce qui fait que l'effet photovoltaïque dans les ferroélectriques est qualifié d'anormal. La combinaison de ces deux effets, photovoltaïque et piézoélectrique est responsable de déformation photoinduite, appelée photostriction⁵⁷.

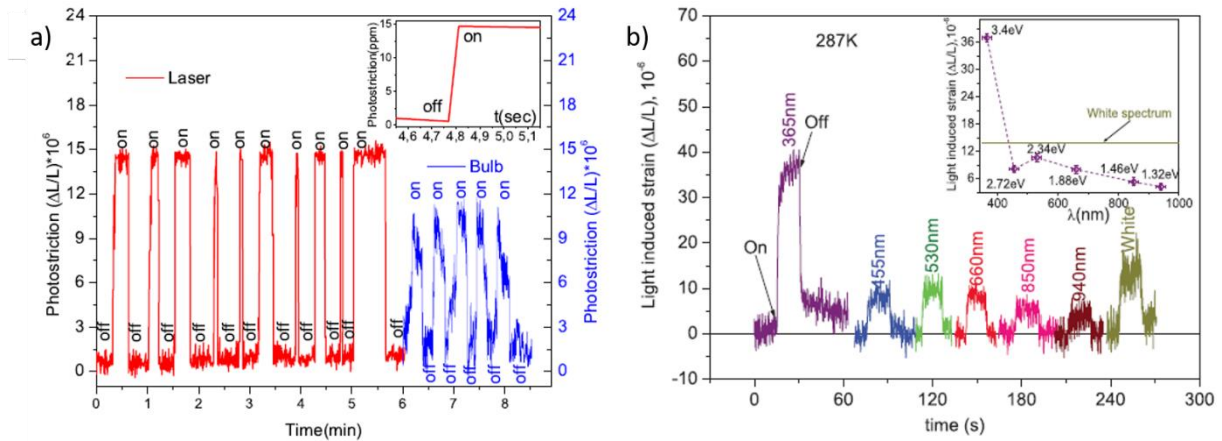
La photostriction sur les matériaux ferroélectriques a été découverte en 1966⁵⁸ sur des monocristaux de SbSi éclairés par une lumière visible. Leur déformation relative sous éclairage peut atteindre une valeur de $10^{-3}\%$. Cependant, la température de Curie du matériau étant à 22°C , le SbSi est un mauvais candidat pour la réalisation de dispositif photostrictif à température ambiante.

Dans cette partie, la réponse photostrictive de deux matériaux ferroélectriques, BFO et PLZT, va être présentée. Les dynamiques relatives à la photostriction, et plus particulièrement aux temps très courts de l'ordre de la nanoseconde, seront introduites par la suite dans le chapitre 4 dédié aux effets photoinduits ultrarapides.

1.4.1. Photostriction dans un monocristal de BFO

La photostriction a été étudiée sur un monocristal de BFO de 90 μ m d'épaisseur⁵⁹, illustré dans la [figure 1.15 a\)](#). Le monocristal est excité avec un laser HeNe à 632.8nm et avec une lampe blanche, et la déformation est mesurée quant à elle à l'aide d'un dilatomètre⁶⁰. Les valeurs de déformation sont de l'ordre de 10⁻²%, mais surtout les dynamiques sont lentes, de l'ordre de la seconde. C'est ce point crucial qui a motivé l'utilisation de films minces dans cette thèse.

La dépendance en longueur d'onde de la photostriction⁶¹ est tracée sur la [figure 1.15 b\)](#), sur un échantillon équivalent. La déformation relative de l'échantillon est tracée en fonction du temps de mesure, durant lequel différentes longueurs d'onde ont été envoyées sur l'échantillon. Les différentes longueurs d'onde ont été obtenues à partir de LED de puissance 4.1mW. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec une lampe blanche. La valeur maximale de déformation est mesurée lors d'une excitation à 355nm, équivalent à une énergie par photon de 3.4eV. Cette valeur est supérieure au gap du BFO compris entre 2.3 et 2.8eV. La photostriction est donc maximale quand les transitions électroniques sont de type bande-bande.



[figure 1.15](#) : Photostriction d'un monocristal de BFO a) en fonction du temps⁵⁹ b) en fonction de la longueur d'onde incidente⁶¹.

1.4.2. Photostriction dans une céramique de PLZT

De nombreuses études indirectes de photostriction ont été réalisées sur le PLZT^{51,57,62,63}, préféré au PZT pour ses propriétés électro-optiques. Elles sont basées sur des mesures de tensions photoinduites, à l'aide de la relation :

$$D_{ph} = d_{33}E_{ph}(1 - \exp(\frac{-t}{RC})) \quad (1-11)$$

Reliant la déformation photoinduite D_{ph} au coefficient piézoélectrique d_{33} (en pm/V), au champ photoinduit E_{ph} (en V/cm), au temps t , et à la résistance R et la capacité C du matériau. D'après les résultats présentés dans la [figure 1.12](#), la photostriction devrait être maximale dans la phase morphotropique 52/48, dopé à 5% avec du La^{51} ([figure 1.16 a](#)).

Des mesures directes de photostriction ont été réalisées sur des céramiques de PLZT d'épaisseur 0.3mm⁶⁴, présentées sur la [figure 1.16 b](#)). Les données ont été acquises avec un capteur « microstrain » possédant une résolution de 50nm. Une déformation d'environ 300nm a été mesurée sur PLZT, soit également de l'ordre de $10^{-2}\%$. Cependant, la dynamique de photostriction est beaucoup plus lente que précédemment, avec un temps nécessaire de 100sec avant d'atteindre la déformation maximale. Premièrement, l'échantillon est une céramique polycristalline contrairement aux mesures sur BFO qui étaient sur un monocristal. Deuxièmement, l'épaisseur est trois fois plus élevée. Ce résultat conforte le choix d'étudier l'effet photostrictif dans des films minces.

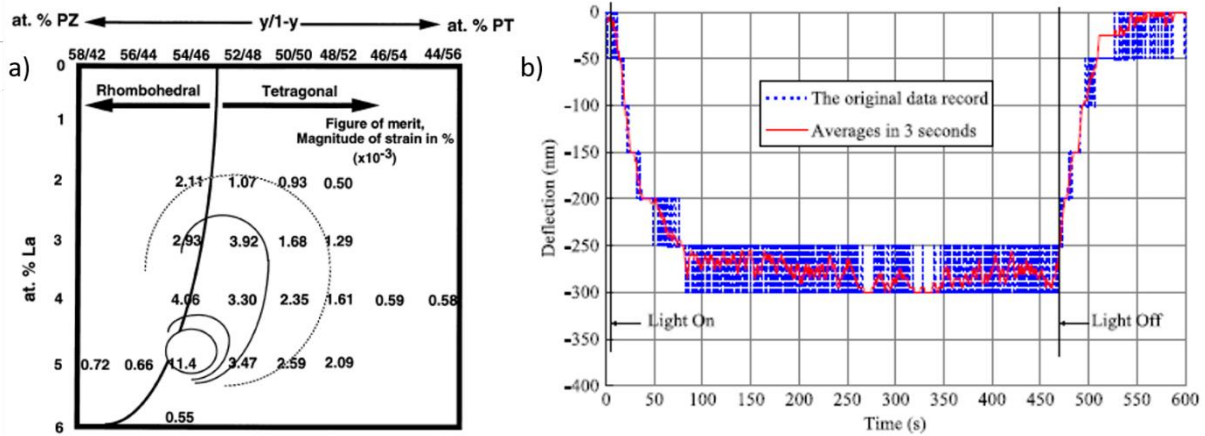


figure 1.16 : a) prédiction de l'amplitude de la déformation photoinduite de céramiques de PLZT de 5x5x1 mm³ en fonction du dopage en La et du ratio Ti/Zr⁵¹. b) photostriction mesurée sur une céramique de PLZT de 0.3mm d'épaisseur éclairée avec une lampe mercure⁶⁴.

1.5. Résumé

Les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite sont des matériaux possédant une polarisation rémanente, et cela sans application d'un champ électrique extérieur. Cette polarisation suit un cycle d'hystérésis, et est retournable avec l'application d'un champ supérieur au champ coercitif. Ces matériaux sont également pyroélectriques et piézoélectriques, et parmi eux un matériau se distingue par ses propriétés remarquables. Il s'agit du PZT, matériau largement utilisé pour ses propriétés piézoélectriques. Il se décline en plusieurs phases selon la composition de zircon et de titane, et sa phase morphotropique est particulièrement étudiée pour ses propriétés remarquables, aussi bien piézoélectriques que diélectriques.

Les caractéristiques photovoltaïques dans les matériaux ferroélectriques se distinguent de celles des jonctions p-n par des tensions photoinduites pouvant dépasser la bande d'énergie interdite. Des études antérieures ont permis de démontrer l'influence de l'asymétrie de la maille, de l'organisation de la polarisation à l'échelle nanométrique, de la polarisation et des interfaces métal/ferroélectrique sur les réponses photoélectriques dans les ferroélectriques, ce qui ouvre la voie vers des méthodes d'optimisations. Il reste encore de nombreuses questions ouvertes, notamment le rôle des interfaces sur les caractéristiques photoélectriques du PZT et les dynamiques dans la gamme de la seconde de ces phénomènes.

Enfin, la photostriction a été introduite brièvement au travers d'exemples dans des matériaux massifs. Les résultats sont en accord avec les données photoélectriques, montrant des réponses maximales pour des énergies supérieures à la bande d'énergie interdite, et ils démontrent une faisabilité de développement de dispositifs à actionnement optique à base de ferroélectriques. Pour cette thèse, le choix s'est porté sur le matériau PZT (en particulier pour son coefficient piézoélectrique remarquable) et sur l'étude de sa photostriction.

2. Chapitre 2 : Croissance et caractérisation

L'étude des films minces a entraîné avec elle le développement d'un nombre important de techniques de dépôts. Les techniques permettant d'obtenir des films minces de PZT avec une bonne qualité peuvent être par voie chimique comme par voie physique. Parmi les techniques par voie chimique, il y a l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD pour *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*)^{65,66}, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*)^{67,68}, ou le dépôt sol-gel^{69,70,71,72}. Parmi les techniques par voie physique permettant le dépôt de PZT, à partir des matériaux sous forme solide, il y a la pulvérisation (sputtering)^{73,74}, l'évaporation^{75,76}, et le dépôt par ablation laser pulsé (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*)^{77,78,79}.

C'est cette dernière technique, la PLD, qui a été utilisée au cours de cette thèse. En plus de permettre une croissance épitaxiale, et ainsi un contrôle sur l'orientation de la structure cristalline déposée, elle présente divers avantages. Le premier est le transfert stœchiométrique de la cible vers le film, particulièrement important pour le dépôt de matériaux complexes comme le PZT où le ratio des différents atomes a un rôle majeur sur leurs propriétés⁸⁰. Le second est la vitesse de dépôt rapide, allant jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres par minute, permettant de réaliser des films pouvant aller jusqu'à des épaisseurs micrométriques. Enfin, un dernier avantage est la directionnalité du dépôt, une propriété particulièrement commode dans le cas de dépôt d'espèces volatiles comme le plomb.

Dans ce chapitre, la croissance de films minces par PLD sera présentée, suivie de leur caractérisation structurale. Dans une deuxième partie, l'intégration des films de PZT dans des structures de type capacité sera exposée ainsi que les différentes caractérisations électriques réalisées.

2.1. Croissance des films minces par ablation laser

2.1.1. Description générale

Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) requiert l'envoi d'un laser sur une cible dans une chambre sous vide. Le laser va alors ablater le matériau de la cible et ainsi induire le dépôt de couche mince sur le substrat placé 5cm au-dessus. Le bâti de PLD du C2N utilisé dans cette thèse est schématisé sur la figure 2.1.

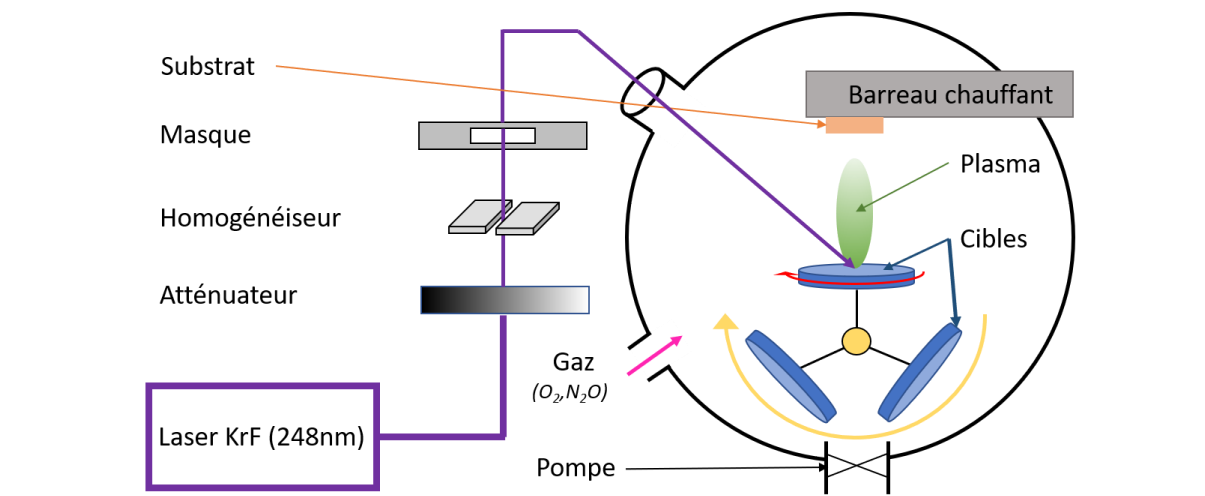


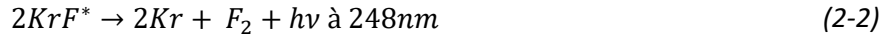
figure 2.1 : Schéma du bâti de PLD du C2N

2.1.1.1. Le laser à excimère KrF

Le laser utilisé est un laser à excimère KrF Compex 110 par Coherent. Composé d'un gaz de difluor F_2 et de krypton Kr, l'objectif est de réaliser un excimère excité de KrF^* :



Par définition, l'excimère KrF^* n'est stable que dans l'état excité, donnant ainsi lors de sa désexcitation :



Le laser à excimère KrF délivre donc une longueur d'onde dans l'ultra-violet. Cette longueur d'onde assure une absorption par une grande majorité des matériaux, sans quoi l'ablation serait impossible. L'énergie est ensuite envoyée sous forme d'impulsion de durée 20 ns et à une fréquence comprise généralement entre 5 et 10Hz, offrant un bon compromis entre la vitesse de dépôt et la qualité cristalline des couches. En sortie du laser se trouvent successivement un atténuateur, permettant de contrôler l'énergie envoyée sur la cible, et un homogénéiseur, permettant de passer d'une distribution spatiale du faisceau gaussienne à une distribution carrée et homogène sur la cible. Ensuite, un masque peut être placé sur le chemin optique pour éventuellement compléter la correction de l'homogénéiseur mais surtout pour diminuer l'énergie totale arrivant sur la cible. Ce dernier point est notamment critique pour les cibles surdopées en plomb. L'énergie E_{mes} est mesurée en sortie de masque à l'aide d'un calorimètre. Sur la cible, le faisceau est focalisé selon un rectangle d'environ $1,8 \times 1mm^2$, résultant en une fluence incidente F_{inc} de :

$$F_{inc} = T * \frac{E_{mes}}{S} \quad (2-3)$$

Avec T la transmission, S la surface du faisceau sur la cible (en m^2) et E_{mes} l'énergie mesurée (en J). Le facteur de transmission est lié aux pertes optiques par les différents éléments présents entre le masque et la cible (miroir, lentille et hublot). Avec les paramètres expérimentaux du bâti du C2N, l'équation (2-3) se simplifie :

$$F_{inc} = 0.5 * \frac{E_{mes}}{0.018} \quad (2-4)$$

Les fluences incidentes typiques pour des dépôts de PZT ou d'électrode métalliques sont de l'ordre de $2-4J/cm^2$.

2.1.1.2. La chambre sous vide

La chambre est tout d'abord mise sous vide à l'aide d'une pompe primaire couplée à une pompe turbomoléculaire, permettant d'obtenir des vides de 2.10^{-6} Torr. Les cibles sont montées sur un porte-cible, pouvant accueillir 2 fois 6 cibles, interchangeables par rotation. Afin de maximiser l'utilisation des cibles, le laser n'est pas focalisé au centre, mais à une position légèrement décalée, tout en restant suffisamment loin du bord de cible. Ainsi, mettre en rotation la cible augmente considérablement la surface effective pour le dépôt. Le substrat est fixé sur un barreau chauffant à l'aide de laque d'argent, offrant une bonne adhérence et un bon transfert thermique. Le substrat est à 5cm de la cible. Enfin, une entrée de gaz à débit

contrôlable est ajoutée, pour permettre les dépôts sous atmosphère, composée généralement de N_2O ou bien de O_2 .

2.1.1.3. *Le processus d'ablation laser*

L'absorption des impulsions laser entraîne l'ablation partielle de la cible. La faible durée de l'impulsion couplée à sa fluence importante ($\sim 3J/cm^2$) permet d'obtenir localement une température extrêmement élevée⁸¹ ($5.10^{11}K/s$), entraînant la libération d'évaporats à haute énergie. Cette libération est très directionnelle, portant ainsi le nom de plume. Elle a pour avantage d'être congruente, c'est à dire que sa composition est la même que la cible. Cependant, elle présente le désavantage d'être très localisée. Pour réduire l'énergie du matériau ablaté, une atmosphère est placée dans la chambre. Pour des atmosphères typiques de 100mTorr, l'énergie finale des particules sur le substrat est de l'ordre de l'eV, voire de quelques eV. L'autre bénéfice de l'utilisation d'une atmosphère dans le cas de dépôt d'oxyde, est d'assurer une bonne stœchiométrie en oxygène au cours du dépôt. Le gaz retenu pour le dépôt de PZT est N_2O et non O_2 . L'énergie de dissociation du N_2O est trois fois plus faible que celle du O_2 (1,67eV contre 5,11eV)⁸², facilitant la formation de PbO . Les films minces de PZT ont alors une meilleure résistivité grâce à la diminution des lacunes de plomb et moins de précipités de plomb en surface. Enfin, une fois sur le film, les particules nucléent à une vitesse approximative d'une maille en 10 impulsions.

La plume étant congruente, les cibles sont dans la majorité des cas des céramiques de même composition que le matériau souhaité, à l'exception des matériaux à base de plomb. Lors de dépôts de PZT par PLD, des lacunes de plomb sont formées dans la couche en raison de la volatilité du plomb⁸³. Pour pallier à ce problème, les cibles utilisées ont un excédent de plomb et une composition $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 + 12\%PbO$.

2.1.2. Croissance d'échantillons épitaxiés à base de PZT

2.1.2.1. *Substrat de $SrTiO_3$ (STO)*

Premièrement, le substrat utilisé pour l'ensemble des échantillons de cette thèse est un substrat de $SrTiO_3$ [STO] dont la maille est représentée sur la figure 2.2 a). De structure cubique avec un paramètre de maille $a=b=c=3,905\text{\AA}$, il favorise la croissance de PZT épitaxié d'orientation 001. Les désaccords de mailles avec les deux compositions de PZT utilisées dans ce manuscrit sont :

-pour le $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ morphotropique, de paramètre de maille dans le plan $a=4,04\text{\AA}$ ⁸⁴, le désaccord est égal à 3,6%.

-pour le $Pb(Zr_{0,20}Ti_{0,80})O_3$ tétragonale, de paramètre de maille dans le plan $a=3,93\text{\AA}$ ⁸⁵, le désaccord est égal à 1,1%.

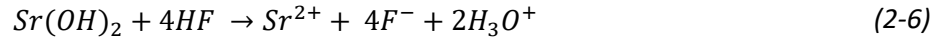
Pour les deux compositions de PZT, les désaccords tendent à provoquer des contraintes en compression dans les couches. Les valeurs de paramètre de mailles sont données pour des céramiques de PZT.

Les substrats de STO fournis par Crystec ont des dimensions latérales de $5\times 5mm^2$, permettant une bonne homogénéité sur l'ensemble de l'échantillon lors d'un dépôt par PLD. Ils ont une double

termination, c'est-à-dire que la surface est composée de plans atomiques de SrO ou bien de TiO₂, représentés sur la figure 2.2 b). Pour obtenir des terminaisons uniquement composées de TiO₂ et des bords de terrasses mieux définis, les substrats sont traités de la manière suivante ⁸⁶ : les substrats sont plongés dans un bain d'eau sous ultrasons pendant 30 min. Alors que les terminaisons TiO₂ restent inertes en présence d'eau, les terminaisons SrO forment des groupements hydroxyles de la manière suivante :



Une fois les hydroxyles à base de strontium formés, les substrats sont placés dans une solution de BHF pendant 30 secondes. Il s'agit d'une solution à base d'acide fluorhydrique HF concentré à 50% dans l'eau. Du fait de la haute réactivité du HF, une solution tampon (buffer en anglais, donnant son nom à *buffered HF* BHF) est utilisée pour ralentir la réaction et permettre un meilleur contrôle. Il s'agit de fluorure d'ammonium, ayant un ratio 6:1 avec le HF dans la solution de BHF entraînant la réaction :



Ce traitement acide a également pour effet d'augmenter la rugosité de surface. Pour permettre à la surface de se réorganiser, les échantillons sont recuits à 950°C pendant 10h sous atmosphère d'oxygène. Les substrats ont alors une seule terminaison (TiO₂) avec des bords de terrasses de hauteur 3.905Å correspondant à une maille unitaire et espacés d'une distance variante entre 50 et 500nm en fonction de l'angle de coupe du substrat (miscut).

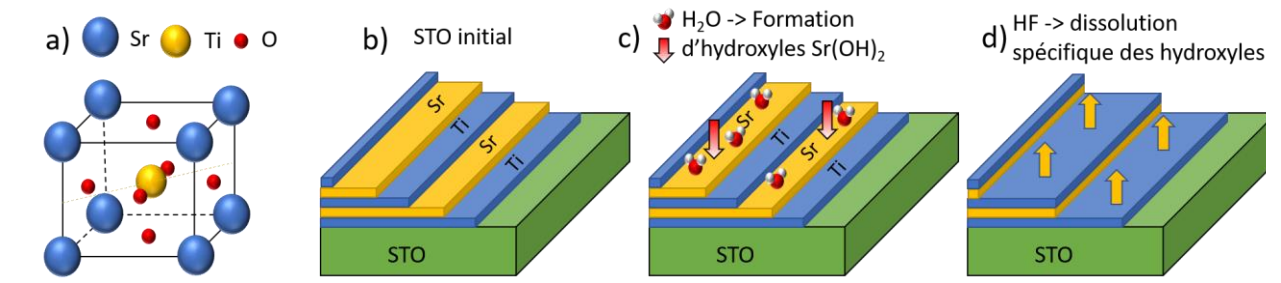


figure 2.2 : a) Maille du STO et b-d) différentes étapes de préparation du substrat de STO

Pour caractériser la surface des substrats, et des échantillons en général, la microscopie à force atomique (AFM) est utilisée en mode contact (figure 2.3). Brièvement, la technique consiste à balayer l'échantillon avec une pointe et à mesurer sa déflexion via un laser (généralement rouge). Elle permet ainsi de recomposer la topographie de l'échantillon mesuré. L'AFM utilisé au C2N est un AFM Innova de Bruker avec des pointes en nitrure de silicium (BudgetSensor). Les images sont ensuite analysées avec le logiciel WsxM ⁸⁷, notamment pour extraire la rugosité quadratique R_{rms} égale à la moyenne quadratique des pics et des creux :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{S} \sum_0^S (Z(x) - Z_{moy})^2} \quad (2-7)$$

Avec $Z(x)$ la hauteur à la position x et Z_{moy} la hauteur moyenne sur la surface S . Le résultat d'une image d'AFM sur un substrat de STO est présenté sur la figure 2.4 avec une rugosité R_{rms} de 0.2nm.

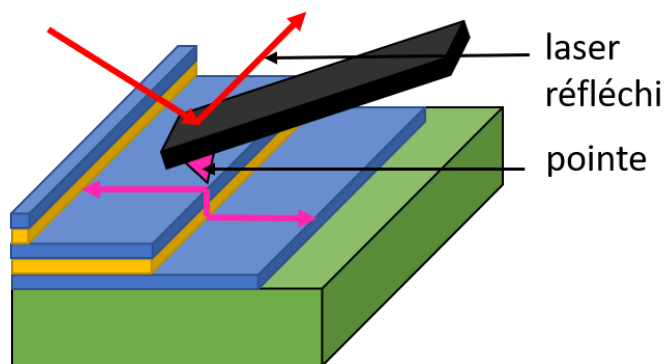


figure 2.3 : Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique (AFM)

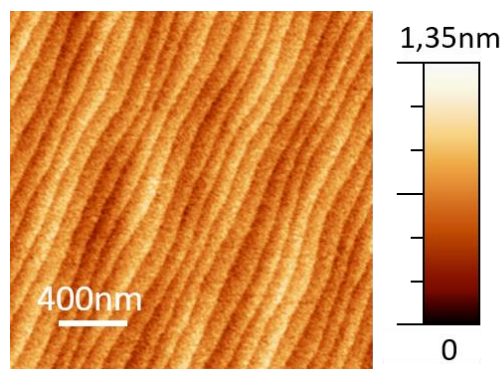


figure 2.4 : Topographie d'un substrat de STO typique

2.1.2.2. Electrode inférieure de SrRuO_3 (SRO)

Afin de permettre une étude de la ferroélectricité hors plan de la couche de PZT, une électrode métallique est initialement déposée sur le substrat de STO. Parmi les pérovskites métalliques au paramètre de maille dans le plan proche de celui du STO, l'oxyde SrRuO_3 (SRO) a été retenu. Le SRO possède une maille orthorhombique, et est en général considéré comme pseudocubique avec un paramètre de maille $a = 3.920\text{\AA}$ ⁸⁸ et une conductivité $\sigma \sim 10^5\text{S/m}$ ⁸⁹.

Matériau	SRO
Fluence (J/cm^2)	3,1
Surface ablatée (cm^2)	0.018
Distance cible/substrat (cm)	5
Température ($^{\circ}\text{C}$)	570
Pression O_2 (mTorr)	120
Fréquence (Hz)	5
Vitesse dépôt (impulsions/cellule unitaire)	20
Épaisseur typique (nm)	30-40

table 2.2: Paramètres typiques de dépôt de l'électrode inférieure SRO par PLD

Les paramètres de dépôts par PLD pour l'électrode inférieure de SRO sont listés dans la **table 2.2**. Les épaisseurs typiques des couches sont de 30 à 40nm, la détermination de ces épaisseurs est détaillée en annexe 1. Une topographie standard de couches minces de SRO sur substrat de STO est représentée sur la figure 2.5. Une rugosité R_{rms} de 0.2nm pour la surface de SRO couplée à la structure de surface en forme de marches traduit la bonne épitaxie des électrodes inférieures sur le substrat de STO.

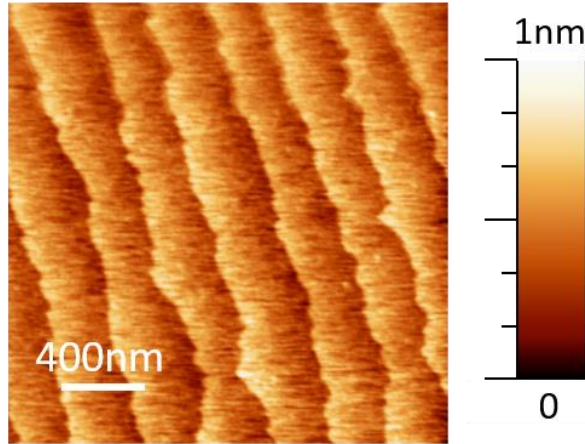


figure 2.5 : Topographie typique d’une couche mince de SRO sur STO

2.1.2.3. Croissance de couche ferroélectrique de PZT

Suite au dépôt de la couche d’oxyde métallique, la couche ferroélectrique de PZT est déposée également par PLD. Deux compositions vont être utilisées dans cette thèse, le PZT avec un rapport Zr/Ti 52/48 ayant une composition morphotropique et le PZT avec un rapport Zr/Ti 20/80 et ayant une structure tétragonale. Parmi les paramètres qui peuvent influencer le dépôt par PLD évoqués précédemment, certains sont restés constants tout au long de la thèse, répertoriés dans la **table 2.3**. L’atmosphère de dépôt est composée de N₂O à une pression de 120mTorr, et les dépôts sont réalisés à 4Hz. Une fois le dépôt de la couche ferroélectrique terminé, une pression d’oxygène de 300 Torr est introduite dans la chambre pour améliorer la qualité cristalline lors du recuit. Le recuit se déroule pendant la diminution de température, qui se fait progressivement pendant deux heures.

Paramètres invariants	PZT
Distance cible/substrat (cm)	5
Pression gaz N ₂ O (mTorr)	120
Fréquence (Hz)	4
Pression recuit O ₂ (Torr)	300
Temps recuit T _{depot} → T _{ambient} (heure)	~2

table 2.3: Paramètres invariants de dépôt de PZT par PLD sur SRO/STO

En premier lieu, les images AFM révèlent des précipités en surface (figure 2.6 a). Ces amas, en forme de bâtonnet et de hauteur 30-50nm, sont attribués à un surplus de plomb. La volatilité du plomb, qui justifie l’excès présent dans les cibles, rend plus difficile l’obtention d’une bonne stœchiométrie. L’optimisation des paramètres de dépôts s’est appuyée sur des résultats précédents au sein de l’équipe OXIDE^{90 91}, et s’est basée principalement sur l’état de surface du PZT. L’objectif de la suite de ce paragraphe est de montrer l’influence de la fluence incidente, de l’énergie incidente ainsi que de la température de dépôt. Ces trois paramètres ont un rôle particulièrement important dans la quantité de plomb présent dans l’échantillon, que ce soit son apport, sa diffusion ou sa vaporisation.

Fluence incidente

Le premier paramètre étudié est la fluence incidente, contrôlable à l’aide de l’atténuateur. La figure 2.6 représente les images AFM de trois couches de PZT 52/48 d’épaisseur comprise entre 100 et 150nm

sur un substrat de SRO/STO, déposées à trois fluences différentes (2,4, 3,0 et 3,4 J/cm² pour respectivement a, b et c). Les dépôts ont été réalisés à une température du substrat de 560°C et une surface d'ablation de 0,012cm². Cette surface est différente de celle utilisée pour le dépôt de SRO et son choix sera détaillé ultérieurement.

L'augmentation de la fluence incidente, a pour effet de diminuer le nombre d'amas présents à la surface. La rugosité passe alors de $R_{rms}=7.6\text{nm}$ à 1.4nm. Augmenter la fluence incidente modifie l'énergie des atomes ablatés. Plus énergétiques, les atomes peuvent mieux se réorganiser en surface entre deux impulsions, et favoriser un dépôt plus homogène. Au contraire, avec une énergie trop faible, ils ont tendance à former des amas qui se retrouvent ensuite en surface. Il existe donc un équilibre entre la pression de gaz ambiante lors du dépôt et la fluence incidente, nécessaires pour assurer un apport en oxygène et une énergie des atomes ablatés suffisants. Les dépôts de PZT présentés dans cette thèse ont été réalisés à une fluence incidente sur la cible de 3,4J/cm².

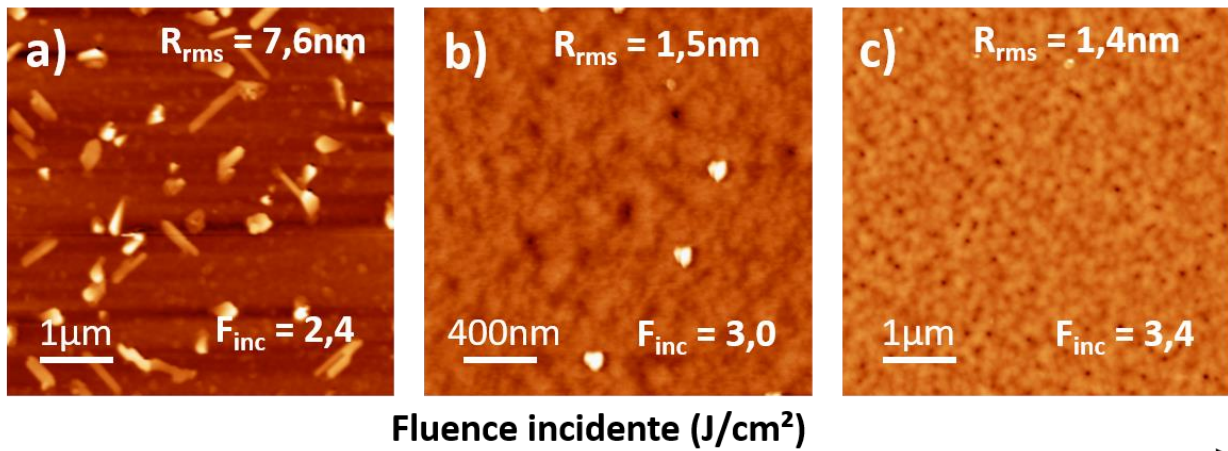


figure 2.6 : Influence de la fluence incidente sur la topographie de PZT 52/48 sur SRO/STO, pour des dépôts à 560°C et avec une surface ablatée de 0,012cm².

Energie incidente (surface ablatée)

Le second paramètre étudié est l'énergie incidente. Pour la modifier, des ouvertures (ou masques) sont placées sur le chemin optique, modifiant ainsi la surface ablatée et donc l'énergie totale incidente sur la cible. La topographie de trois échantillons de PZT52/48 sur substrat de SRO/STO, déposés avec des surfaces ablatées de 0,006, 0,012 et 0,018cm² pour les images a, b et c est représentée sur la figure 2.7. Les dépôts ont été réalisés à une même température (560°C) et avec une fluence incidente de 3.4J/cm². Les énergies incidentes correspondantes à cette fluence sont alors de 20, 41 et 61mJ.

Diminuer l'énergie incidente de 61mJ à 41mJ a un effet drastique sur le nombre d'amas et de bâtonnets, réduisant la rugosité R_{rms} d'un facteur deux. Cependant, trop diminuer l'énergie jusqu'à 20mJ a pour effet de modifier la croissance du PZT, le film mince devenant un regroupement de plus petits îlots. La réduction de la surface ablatée (ou de l'énergie incidente) diminue le nombre d'atomes ablatés, et ainsi la vitesse de dépôt. Les résultats présentés indiquent qu'à une vitesse de dépôt trop élevée, les atomes n'ont pas le temps de s'organiser et forment des amas en surface. Au contraire, à une vitesse trop faible, le mode de croissance peut être modifié vers une croissance en îlot. Trop diminuer la quantité de matière ablatée peut également entraîner une diminution de la taille de la plume. L'hypothèse que l'énergie des atomes ablatés ne diminue pas avec la surface ablatée est vraie si la plume garde une taille suffisamment

grande pour être le mode de transport principal des atomes. Si cette dernière devient trop petite, les atomes peuvent être transportés sur la surface par conduction, ce qui a pour effet de diminuer leurs énergies. C'est une explication également plausible pour justifier la topographie observée sur la figure 2.7 a).

Pour les échantillons présentés dans ce manuscrit, le masque intermédiaire de taille 5x12mm correspondant à une surface de dépôt de 0,012cm² a été utilisé.

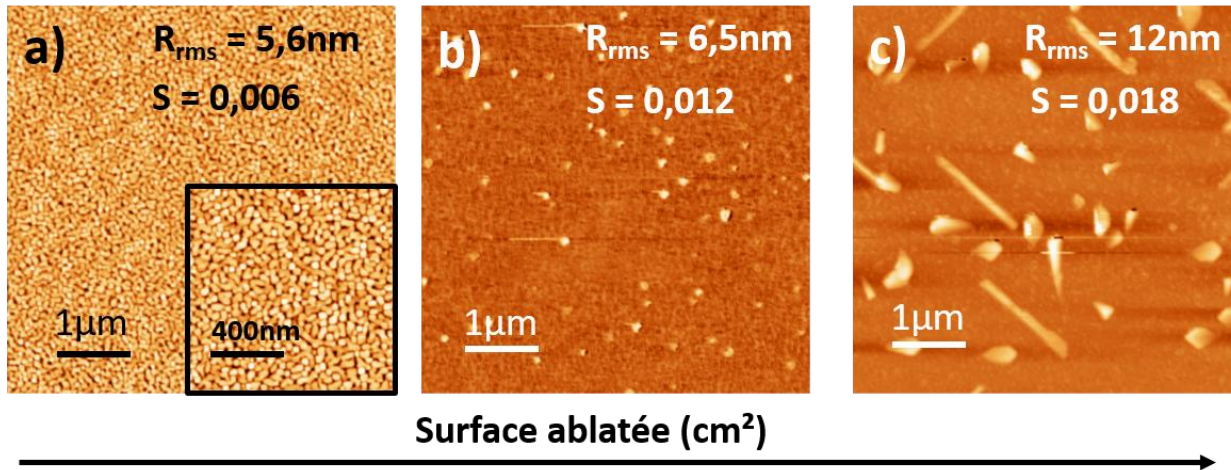


figure 2.7 : Influence de la surface ablatée S (et donc de l'énergie incidente) sur la topographie de PZT52/48 sur SRO/STO, pour des dépôts réalisés à 560°C avec une fluence incidente de 3,4J/cm²

Température

Enfin, un dernier paramètre important lors du dépôt de PZT par PLD est la température du substrat. La figure 2.8 représente les images AFM de trois échantillons de PZT52/48 de 100nm sur un substrat de SRO/STO, déposés à trois températures différentes (550, 560 et 580°C respectivement pour a, b et c). Les dépôts ont été réalisés à une fluence de 3,4J/cm² avec une surface ablatée de 0,012cm². Plus la température du dépôt est élevée, meilleure est la qualité de la surface de PZT. Cette amélioration se retrouve dans la diminution de la R_{rms} , passant de 12,3 nm à 0,8nm. En dessous de 500°C, les films de pérovskite sont amorphes. Il a été montré qu'à des températures inférieures à 400°C, la part en plomb métallique dans le film mince est importante (jusqu'à 50%) alors qu'au-dessus de cette valeur, des pertes de plombs apparaissent par volatilisaton de PbO⁹². La température influence également la diffusion des atomes en surface lors du dépôt. Finalement, 580°C est un bon compromis entre la qualité cristalline et la teneur en plomb du PZT.

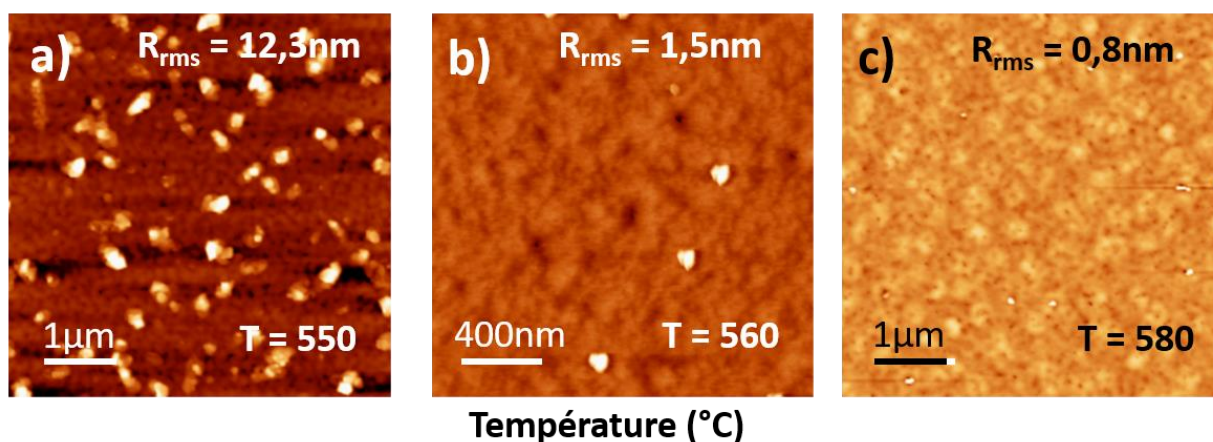


figure 2.8 : Influence de la température T sur la topographie de PZT52/48 sur SRO/STO, pour des dépôts réalisés avec une fluence incidente de $3,4\text{J}/\text{cm}^2$ et une surface ablatée de $0,012\text{cm}^2$.

2.1.2.4. Surface typique de couches minces de PZT

Pour conclure cette section, un récapitulatif des étapes pour la croissance de couches minces de PZT ainsi que des topographies typiques sont présentés sur la figure 2.9. Les rugosités atteintes sont inférieures au nm. L'ensemble des paramètres de dépôt pour les deux compositions en PZT est également rappelé dans la table 2.4. La prochaine partie est consacrée à la caractérisation structurale des couches minces par diffraction de rayons X.

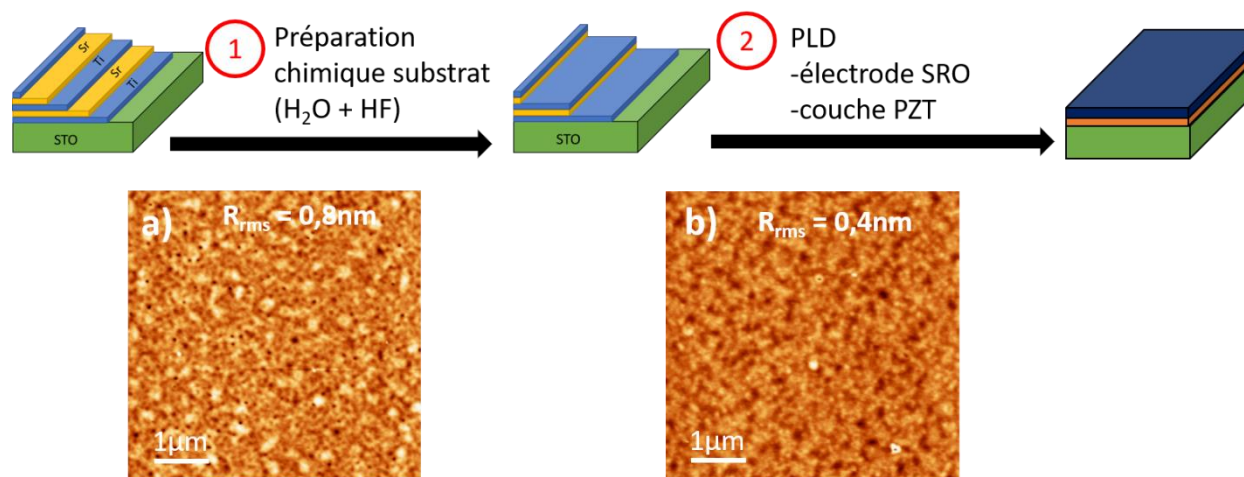


figure 2.9 : Récapitulatif des étapes pour la croissance de couches minces de PZT et leurs topographies typiques (pour des épaisseurs de l'ordre de 100 nm) a) PZT 52/48 sur SRO b) PZT 20/80 sur SRO

Paramètres invariants	PZT	Paramètre optimisés	PZT
Distance cible/substrat (cm)	5	Fluence incidente (J/cm ²)	3,4
Pression gaz N ₂ O (mTorr)	120	Surface ablatée (cm ²)	0,012
Fréquence (Hz)	4	Energie incidente (J)	0,041
Pression recuit O ₂ (Torr)	300	Température (°C)	580
Temps recuit (heures)	~2		

table 2.4: Paramètres de dépôts de PZT par PLD sur SRO/STO

2.1.3. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X

2.1.3.1. Interaction rayons X - matière

Les rayons X et la matière peuvent avoir trois différents types d'interaction. Deux d'entre eux sont des diffusions inélastiques, dans lesquelles l'énergie et le moment des rayons X incidents sont transmis aux électrons. Pour étudier la structure cristalline des films, la diffusion élastique est utilisée (aussi appelée diffusion Thomson) dans laquelle l'énergie des photons est conservée lors de l'interaction avec la matière. Dans ce cas, l'intensité diffusée $I(R)$ par un système composé d'un unique électron libre est :

$$I(R) = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2-8)$$

I_0 dénote l'intensité incidente avec laquelle les rayons X arrivent avec un angle θ , et R représente la distance à laquelle l'intensité diffusée est mesurée. Expérimentalement, cette distance correspond à la distance du détecteur. Enfin, r_e représente le rayon classique de l'électron :

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \quad (2-9)$$

Avec une valeur du rayon classique de l'électron r_e égale à $2.10^{-15}m$, l'observation de la lumière diffusée par un unique électron dans une installation classique où R tend vers les centimètres est impossible. L'intensité diffusée étant proportionnelle au nombre d'électrons Z de l'atome, au lieu d'étudier un système à un unique électron, un système périodique de plusieurs atomes est considéré. La distance interréticulaire des couches atomiques mesurée d_{hkl} peut s'écrire :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2-10)$$

Avec h, k, l des entiers correspondant aux différents ordres de diffraction, aussi appelés indices de Miller. Pour observer une intensité diffractée maximale, la condition sur d_{hkl} doit être :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2-11)$$

Avec λ la longueur d'onde de la source X et n un entier. Il s'agit de la célèbre relation de Bragg, présentée pour la première fois par W. Lawrence Bragg en novembre 1912 à la Cambridge Philosophical Society, qui a été récompensé d'un prix Nobel en 1915 avec son père, W. Henry Bragg. Dans l'objectif de mesurer une déformation photoinduite, la diffraction des rayons X se révèle être un outil puissant, permettant de mesurer la distance entre les plans atomiques sur l'ensemble de l'épaisseur des films.

2.1.3.2. Facteur d'intensité

Avant de poursuivre sur les caractérisations structurales de films minces de PZT, il est nécessaire de connaître l'intensité relative de la diffraction des différents ordres. Dans le cas du PZT, un matériau composé de multiples atomes en configuration tétragonale (pour une concentration en zircone inférieure à 52%), toutes les réflexions d'ordre hkl ne seront pas mesurées avec la même intensité. Pour traduire cette variation due à la structure cristallographique de la maille ainsi qu'à sa composition chimique, le facteur de structure F est défini comme :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \times e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2-12)$$

Avec N les différents atomes de la maille et f_n le facteur de diffusion atomique d'un atome n , propre à la composition chimique. Le facteur de diffusion atomique est tabulé pour chaque atome, et dépend de l'angle incident. Dans l'exemple d'un système cubique monoatomique à la position $x=y=z=0$, le facteur F_{hkl} est ainsi égal à f_{atome} , dépendant exclusivement de la composition chimique de la maille. Dans le cas du PZT de structure pérovskite, la maille se décompose en 5 atomes distincts représentés sur la figure 2.10 :

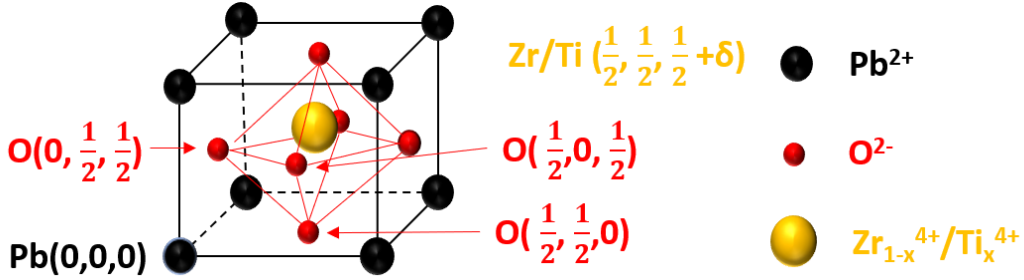


figure 2.10 : Maille du PZT avec la position des différents atomes.

La maille peut être considérée comme étant composée de cinq atomes distincts, à savoir un atome de plomb Pb à la position $(0,0,0)$, trois atomes d'oxygènes aux positions $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un atome central Ti/Zr à la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \delta)$. Cette dernière position est légèrement décalée d'une valeur δ , le cation n'étant plus au centre de la maille, mais sera considérée comme proche de 0. Le facteur de structure pour la maille de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) avec x la fraction de Ti présente peut donc s'écrire :

$$F_{hkl}(\text{PZT}) = f_{\text{Pb}} + [(1-x)f_{\text{Zr}} + xf_{\text{Ti}}]e^{i\pi(h+k+l)} + f_{\text{O}}[e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}] \quad (2-13)$$

Parmi toutes les combinaisons théoriques de hkl possibles donnant différents facteurs de structure, deux conditions peuvent être extraites pour maximiser l'intensité. Premièrement, $h+k+l = 2n$ maximise la contribution du cation et deuxièmement, hkl tous pairs ou tous impairs, maximise la contribution des atomes d'oxygène à l'intensité diffractée. La condition pour avoir le facteur de structure maximum est alors d'avoir hkl pairs et $F_{hkl}(\text{PZT})$ devient :

$$F_{hkl}(\text{PZT}) = f_{\text{Pb}} + [(1-x)f_{\text{Zr}} + xf_{\text{Ti}}] + 3f_{\text{O}} \quad (2-14)$$

Dans le cadre de cette thèse, le PZT a une orientation 001, les couples hkl donnant un maximum d'intensité sont donc 002 et 004. Cependant les facteurs atomiques diminuent rapidement lorsque l'angle incident augmente, leurs valeurs étant répertoriées pour chaque atome dans la **table 2.5**. Ainsi, d'un point

de vue purement structural, l'ordre de diffraction préférentiel pour mesurer la distance inter plan du PZT est l'ordre 002 avec un facteur F_{hkl} de 103 contre 42, 35 et 73 pour les autres ordres observables. Les intensités mesurées en configuration θ -2 θ sont en réalité légèrement différentes (voir détails annexe 2) en raison du facteur de Lorentz-polarisation L_p et du facteur d'absorption $A_{\theta 2\theta}$.

ordre PZT	001	002	003	004
f_{pb}	76.0	66.2	57.3	49.9
f_{Zr}	35.2	29.5	24.8	21.3
f_{Ti}	18.6	14.8	11.7	9.39
f_0	6.94	4.94	3.36	2.42
F_{hkl}	42	103	35	73
G	2.69	1.48	0.55	0.34
$\overline{C^2}$	0.93	0.76	0.57	0.51
L	2.74	1.45	1.08	1.01
L_p	6.86	1.48	0.55	0.34
$A_{\theta 2\theta}$	0.37	0.21	0.14	0.11
$I_{prefacteur}$	4479	3296	100	199

table 2.5: Préfacteurs de l'intensité diffractée pour les différents ordres de diffraction de PZT.

Le préfacteur final $I_{prefacteur}$ étant le produit du facteur de structure F_{hkl} , du facteur de Lorentz-polarisation L_p et de l'absorption $A_{\theta 2\theta}$, confirme le choix de l'ordre 002 pour l'observation du paramètre de maille hors plan, l'intensité diffractée par l'ordre 004 est inférieure d'un facteur 10. Le choix pourrait néanmoins se tourner vers l'ordre 001, ayant un préfacteur d'intensité équivalent voire supérieur à 002. Le choix final porte sur la présence des autres matériaux, notamment dans le cas d'une électrode basse de SRO. Son paramètre de maille hors plan étant proche de celui de PZT, la différence angulaire de leurs pics de diffraction 001 est de 1.17 degrés contre une différence de 2.48 degrés à l'ordre 002. Une différence plus grande rend la distinction des différents pics plus simple dans le cas de pics relativement larges.

A ces contributions propres au protocole de mesure ainsi qu'aux propriétés des couches minces, se rajoute la tige de troncature du cristal (traduction de Crystal Truncation Rod CTR⁹³). Il s'agit de l'étalement de l'intensité de diffraction entre les pics de Bragg du substrat du à sa surface. Sa direction est perpendiculaire à la surface et dans le cas d'une surface non rugueuse, son intensité est égale à⁹⁴ :

$$|F_{ctr}|^2 = \frac{1}{4\sin^2(\pi l)} \quad (2-15)$$

Pour des mesures classiques réalisées en laboratoire, son importance sur l'analyse des mesures est souvent négligée, cependant dans les chapitres 4 et 5 concernant des mesures réalisées sur une ligne synchrotron, sa signature sera nettement visible.

2.1.3.3. Mesure de diffraction en configuration θ -2 θ

La mesure θ -2 θ (θ -2 θ) est une méthode communément utilisée pour mesurer les pics spéculaires de Bragg, offrant l'accès à la position, à l'intensité ainsi qu'à la forme des pics de diffraction, reflétant ainsi la structure atomique des films minces ainsi mesurés. Elle permet de caractériser les plans parallèles au substrat. Son nom provient simplement des mouvements des différents moteurs lors de la

mesure. Si les rayons X arrivent sur l'échantillon avec un angle θ , le détecteur doit tourner d'un angle 2θ pour capturer le signal réfléchi, comme illustré sur la figure 2.11. Expérimentalement, la source X est fixe et c'est l'échantillon qui est tilté d'un angle ω pour réaliser la mesure.

Le diffractomètre utilisé au C2N possède deux autres angles contrôlables, Chi (χ) et Phi (ϕ), et porte ainsi le nom de diffractomètre 4 cercles représentés sur la figure 2.12. Au cours de cette thèse, un second diffractomètre 6 cercles a été utilisé sur la ligne synchrotron pour mesurer la photostriction. Cette configuration octroie un degré de liberté supplémentaire à la caméra perpendiculairement à θ appelée gamma (γ), ainsi qu'un degré pour le système complet orthogonal aux 5 autres, appelé mu (μ). Ce système offre la possibilité de balayer les angles de l'échantillon et du détecteur indépendamment, et couplé à une caméra CCD, il offre une plus grande flexibilité notamment pour la mesure de carte de l'espace réciproque. Enfin, en plus des 4/6 cercles du goniomètre, l'échantillon est fixé sur une platine comprenant 3 moteurs (X, Y et Z), permettant un bon alignement avec les rayons X incidents.

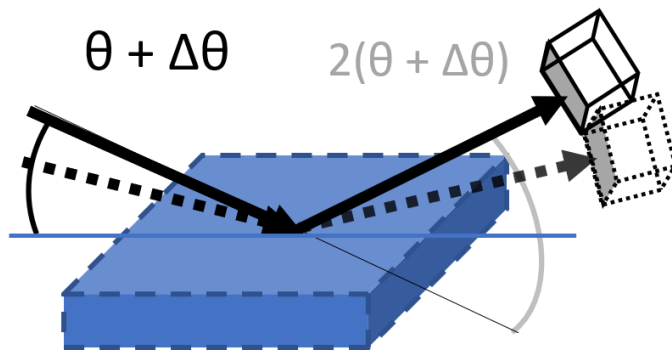


figure 2.11 : Représentation schématique d'une mesure θ - 2θ .

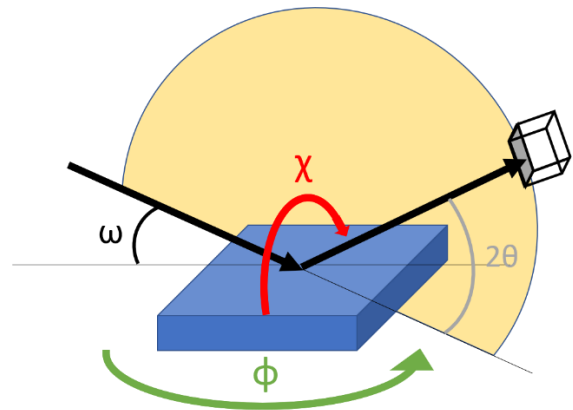


figure 2.12 : Schéma des 4 angles contrôlables d'un goniomètre 4 cercles

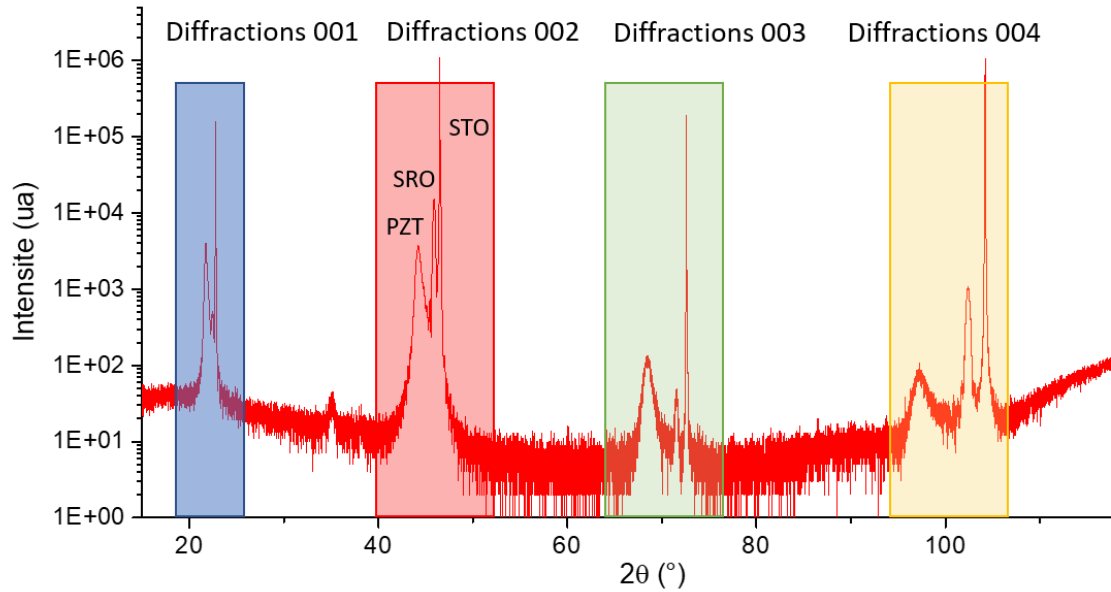
2.1.3.4. Caractérisation structurale de films minces de PZT

Les mesures θ - 2θ ont été réalisées au C2N à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical. La génération de rayonnement X est réalisée à l'aide d'une anticathode de cuivre. La raie K_{β} du cuivre est éliminée à l'aide d'un miroir parabolique qui ne réfléchit pas cette raie, et la raie $K_{\alpha,1}$ est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à quatre cristaux de Ge(220). Sa longueur d'onde est égale à $\lambda(K_{\alpha,1}) = 1,54058 \text{ \AA}$. Afin d'améliorer la précision, une fente $\frac{1}{2}^{\circ}$ est placée en sortie du tube à rayons X, et une fente $\frac{1}{4}^{\circ}$ est placée en entrée du détecteur, à la suite de la diffraction par l'échantillon.

Diagramme de diffraction de couches minces de PZT

Le diagramme de diffraction est représenté sur la figure 2.13 pour un échantillon de PZT52/48 de 130nm d'épaisseur sur un substrat de SRO/STO. Il confirme la croissance exclusivement suivant l'axe 001 de l'électrode inférieure de SRO et de la couche ferroélectrique de PZT. De plus, les prédictions précédentes sur les intensités sont retrouvées, avec des intensités beaucoup plus importantes pour les ordres 001 ainsi que 002, comparées aux deux autres. Le paramètre c du PZT est calculé via les équations (2-10) et (2-11), et est égal à $4.08 \text{ \AA}$. La valeur est supérieure à celle reportée dans le volume, ce qui était attendu car la maille est en compression dans le plan. De même, un paramètre de maille $c_{\text{SRO}} = 3.95 \text{ \AA}$ et $c_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ sont extraits, en bon accord avec la littérature.

Comme il a été montré précédemment, l'ordre de diffraction étudié pour le PZT déposé sur SRO/STO est l'ordre 002. Les diagrammes de diffraction d'une couche de PZT52/48 et de PZT20/80 sont présentés sur la figure 2.14 . Le paramètre hors plan c du PZT20/80 est égal à $c = 4,12\text{\AA}$, une valeur supérieure à celle du PZT 52/48 en accord avec la littérature¹⁰.



2.1.3.5.

figure 2.13 : Mesure θ - 2θ d'un échantillon de PZT52/48 sur SRO/STO

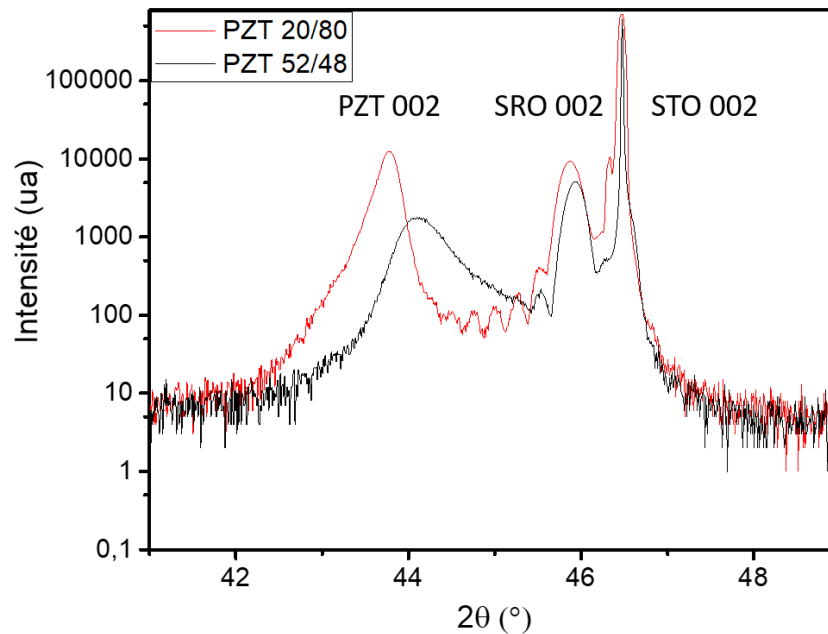


figure 2.14 : Mesure θ - 2θ d'un échantillon de PZT52/48 de 130nm et de PZT20/80 de 130nm sur SRO/STO, autour du pic 002.

Les pics de PZT étant relativement large ($\sim 0,23^\circ$ pour PZT20/80 et $\sim 0,52^\circ$ pour PZT52/48 en 2θ), il est utile de réaliser en plus une mesure ω (ω scan ou rocking curve). Le principe est de fixer le détecteur à la position 2θ du pic de diffraction, et de faire tilter l'échantillon seul en θ . Le résultat sur les deux mêmes échantillons que précédemment est présenté sur la figure 2.15. La largeur à mi-hauteur relativement élevée pour PZT(52/48) ($[0,5-1^\circ]$), est liée à la phase morphotropique et à ses nombreux grains à l'échelle nanométrique⁹⁵. Au contraire, le PZT(20/80) en phase tétragonale a une largeur à mi-hauteur beaucoup plus resserrée, inférieure à $0,1^\circ$.

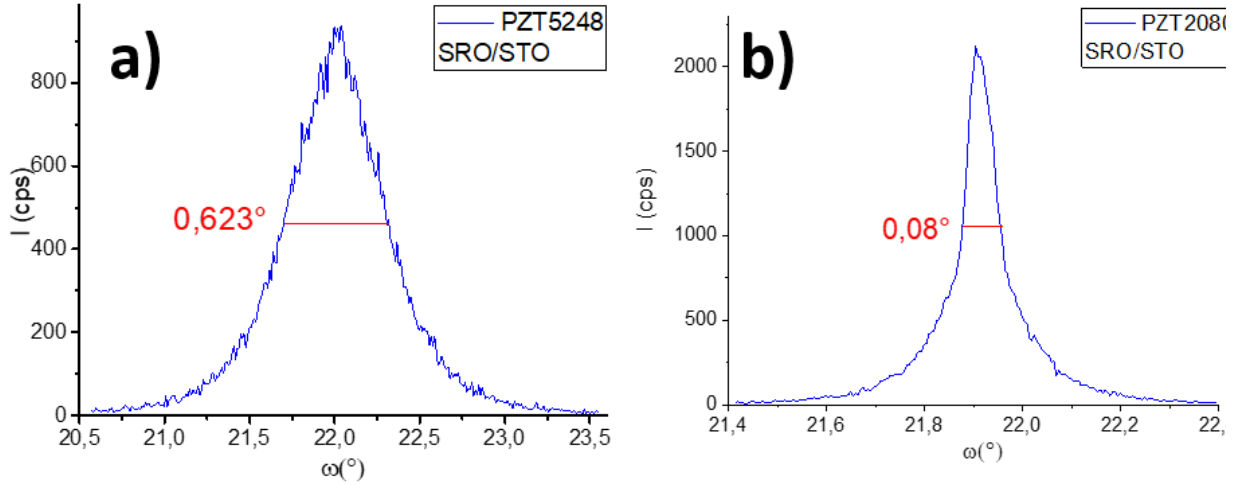


figure 2.15 : Mesure ω d'un échantillon autour de l'ordre 002 de a) 130 nm de PZT52/48 sur SRO/STO, b) 130nm de PZT20/80 sur SRO/STO

Paramètre de maille dans le plan du PZT : cartographie de l'espace réciproque

Pour compléter la caractérisation de la maille de PZT, des mesures de diffraction asymétrique vont être présentées dans ce dernier paragraphe, permettant de remonter au paramètre de maille dans le plan a. Méthode de caractérisation indispensable, la mesure θ - 2θ permet de déterminer l'orientation cristallographique des matériaux et leurs paramètres de mailles hors plan. Cependant, le paramètre de maille dans le plan reste inconnu et l'épitaxie n'est pas complètement caractérisée. Pour cela, une cartographie de l'espace réciproque est nécessaire. Cette méthode est réalisable avec un diffractomètre classique qui nécessite une mesure ω à chaque position 2θ en suivant un axe cristallographique asymétrique, nécessaire pour la détermination du paramètre de maille dans le plan. La cartographie de l'espace réciproque suivant l'axe (103) pour un échantillon de PZT52/48 sur SRO/STO est présentée sur la figure 2.16. Les axes sont représentés en unité de l'espace réciproque (r.l.u). La diffraction peut être représentée dans l'espace réciproque avec le vecteur de diffraction Q , égal dans un système orthorhombique (les trois angles de la maille $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) à :

$$Q = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-16)$$

Il peut être calculé à partir des angles de l'espace réel ω et θ par :

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(\theta - \omega) - \cos(\theta + \omega)] \quad (2-17)$$

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\theta - \omega) - \sin(\theta + \omega)] \quad (2-18)$$

$$|Q| = \sqrt{Q_x^2 + Q_z^2} \quad (2-19)$$

Les coordonnées Q_x et Q_z sont alors normalisées de telle sorte que $Q_x(\text{STO}) = 1 \text{ urr}$ et $Q_z(\text{STO}) = 3 \text{ urr}$.

L'alignement vertical du pic (103) du SRO avec le pic (103) du STO confirme la contrainte totale en compression de l'électrode inférieure sur le substrat, et de l'égalité de leurs paramètres de mailles dans le plan. En revanche, le pic du PZT (103) n'est pas aligné verticalement avec celui du STO(103) avec $a_{\text{PZT}} > a_{\text{STO}}$. La couche de PZT est considérée comme partiellement relaxée. Pour calculer le paramètre de maille dans le plan a du PZT, il est nécessaire en premier lieu de calculer les composantes x et z du vecteur de diffraction Q expérimental du substrat. Pour STO, $Q_x(\text{STO}) = 0.2393 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_z(\text{STO}) = 0.7741 \text{ \AA}^{-1}$ sont trouvées. La norme du vecteur $|Q|$ expérimental est égale à $|Q_{\text{exp}}|_{\text{STO}} = 0.8102 \text{ \AA}^{-1}$. Ces valeurs vont servir de référence. En effet, le substrat de STO étant de bonne qualité cristalline, le vecteur de diffraction Q devrait en théorie être égal à $|Q_{\text{th}}|_{\text{STO}} = 0.8098 \text{ \AA}^{-1}$ d'après l'équation (2-16). Il est alors possible de corriger l'ensemble des paramètres de maille par le rapport de $|Q_{\text{th}}|_{\text{STO}}$ par $|Q_{\text{exp}}|_{\text{STO}}$ pour affiner l'analyse. A partir du pic (103), les paramètres de mailles a et c de PZT sont ainsi déterminés :

$$\frac{1}{a} = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(\theta - \omega) - \cos(\theta + \omega)] * \frac{|Q_{\text{th}}|_{\text{STO}}}{|Q_{\text{exp}}|_{\text{STO}}} \quad (2-20)$$

$$\frac{3}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\theta - \omega) - \sin(\theta + \omega)] * \frac{|Q_{\text{th}}|_{\text{STO}}}{|Q_{\text{exp}}|_{\text{STO}}} \quad (2-21)$$

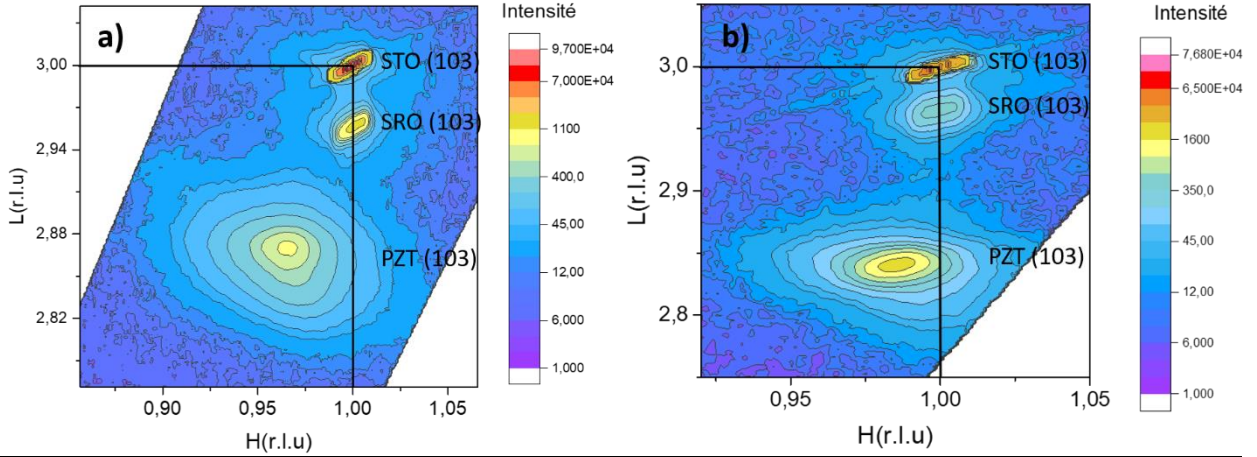


figure2.16 : Cartographie de l'espace réciproque d'un échantillon de a) PZT52/48 et b) PZT20/80 sur SRO/STO

Pour un échantillon de PZT52/48 sur SRO/STO, des paramètres de maille $c = 4.08 \text{ \AA}$ et $a = 4.03 \text{ \AA}$ sont extraits, amenant à un rapport $c/a = 1,01$. De même, des paramètres de mailles $c = 4.12 \text{ \AA}$ et $a = 3.96 \text{ \AA}$ sont déterminés pour le PZT20/80, avec un rapport $c/a = 1.04$, tous deux conformes avec la littérature^{84 85}. Pour conclure cette section sur la caractérisation structurale par diffraction des rayons X, deux méthodes de détermination d'épaisseurs, par réflectométrie et par effet de taille finie sont détaillées en annexe 1.

2.1.4. Conclusion

Pour conclure sur cette section traitant de la croissance de films minces de PZT par ablation laser, les différents paramètres de croissance ont été présentés, et leurs influences sur la topographie. En présence de défauts de surface, il est recommandé d'augmenter la fluence incidente et la température de dépôts, et s'ils persistent, utiliser un masque pour diminuer l'énergie totale incidente peut se révéler être une méthode efficace. Des films de rugosité inférieure au nanomètre sont alors obtenus pour une température de dépôt de 580°C et une vitesse de dépôt correspondant à 20-30 impulsions par maille unitaire.

Les films ont ensuite été caractérisés par diffraction X autour du pic de diffraction 002, le plus intense et le mieux différencié dans le cas de PZT sur un substrat de SRO/STO. Une bonne qualité du PZT est obtenue, avec une largeur à mi-hauteur de la mesure ω inférieure à 1° , et cela même pour la composition morphotropique. Pour la composition 52/48, un paramètre $c=4,08 \text{ \AA}$ et un rapport $c/a=1,01$ sont obtenus, alors que pour la composition tétragonale 20/80, un paramètre $c=4,12 \text{ \AA}$ et un rapport $c/a=1,04$ sont obtenus.

Ces résultats sont suffisamment satisfaisants pour poursuivre vers l'intégration de ces couches minces entre électrodes, leurs caractérisations électriques et finalement à terme, les mesures de photostriction.

Sur la figure 2.17, des images de microscopie électronique en transmission (TEM) réalisées par Pavan Nukala (laboratoire SPMS, Ecole Centrale Paris) sur un des échantillons de cette thèse sont présentées. Elles appuient les arguments avancés précédemment sur la bonne qualité cristalline des différentes couches, les bonnes interfaces entre les matériaux et la bonne épitaxie du PZT et du SRO avec le substrat de STO.

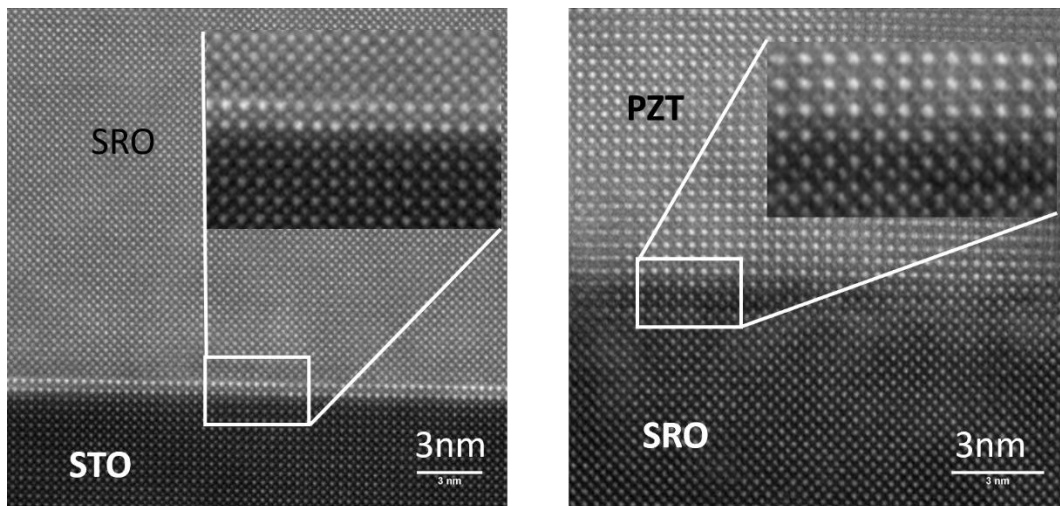


figure 2.17 Images par microscopie électronique en transmission (TEM) réalisés sur un échantillon de PZT52/48/SRO/STO. Mesure réalisée par Pavan Nukala (laboratoire SPMS, Ecole Centrale Paris)

2.2. Propriétés électriques des couches minces de PZT

La totalité des mesures présentées dans la suite de ce manuscrit dépendent de l'état de polarisation de la couche ferroélectrique. Pour contrôler cet état et le modifier, il est nécessaire de pouvoir appliquer un champ électrique externe. Cette section va donc présenter en premier lieu le procédé de dépôt de l'électrode supérieure, et exposera ensuite les propriétés ferroélectrique, piézoélectrique, diélectrique, et de transport des couches minces de PZT.

2.2.1. Structuration des micro-capacités à base de PZT

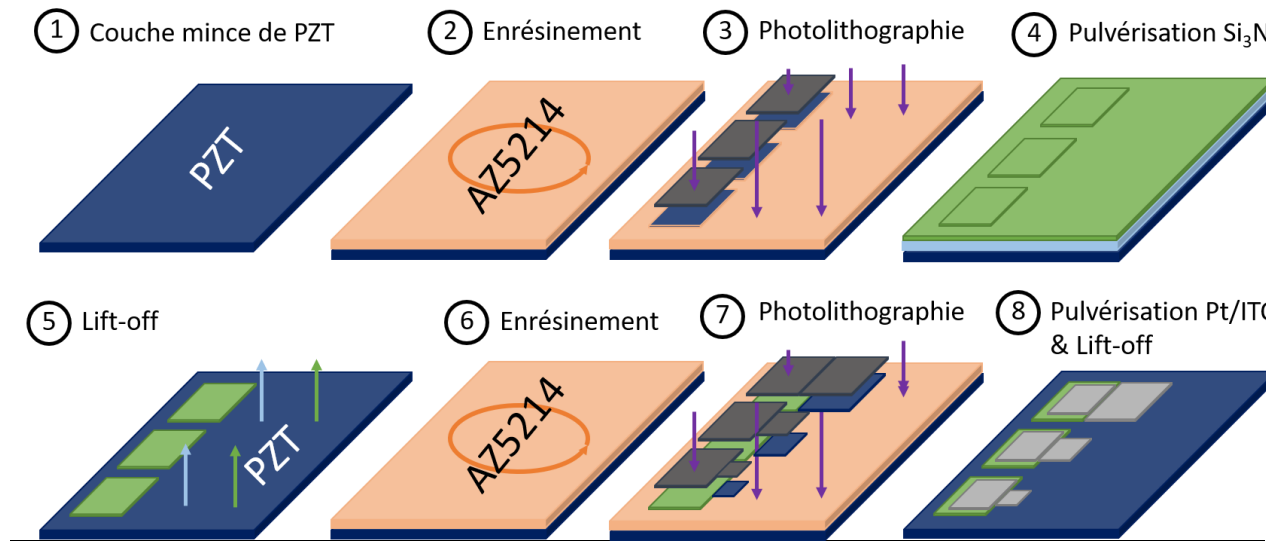


figure 2.18 : Etapes de structuration pour réaliser les électrodes supérieures

Le dépôt de l'électrode supérieure a été réalisé en suivant une recette préalablement développée au sein de l'équipe OXIDE, et schématisée sur la figure 2.18. Suite au dépôt de la couche de PZT par PLD (1), une couche de résine est déposée par tournette (spin-coating) (2). Il s'agit d'une résine photosensible AZ5214, déposée à 6000tours/min pour obtenir une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$, suivi d'un recuit à 110°C pendant 90sec. La résine est ensuite insolée par photolithographie optique (3) à l'aide d'un aligneur MJB4 de Suss MicroTec. Pour lithographier les motifs, un masque en chrome est utilisé. L'insolation dure environ 3sec, sous une puissance de $9\text{mW}/\text{cm}^2$. La résine AZ5214 est une résine positive réversible, un développement en l'état résulterait en la présence sur la couche de PZT des motifs en résine du masque. Ici, l'inverse est nécessaire. La propriété réversible est alors utilisée et la résine est inversée à l'aide d'un recuit à 120°C pendant 120sec et d'une exposition de toute la couche aux UV pendant une minute. Le développement dans une solution d'AZ400K: H_2O (1 :4) résulte ainsi en une couche de résine composée de trous suivant les motifs du masque. L'ensemble des étapes de photolithographie est présenté schématiquement dans la figure 2.19.

③ Photolithographie Résine positive Résine négative Zones réactives au AZ400K

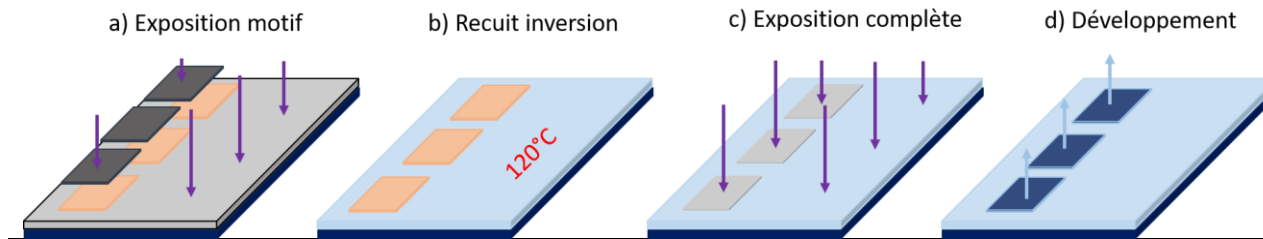


figure 2.19 : Etapes de la photolithographie

L'échantillon est ensuite rincé à l'eau et séché à l'azote. Puis il est placé dans un bâti de pulvérisation pour le dépôt d'isolant de Si_3N_4 (4). L'objectif de cette couche est de pouvoir déposer de petites électrodes métalliques (jusqu'à $10 \times 10 \mu\text{m}^2$), et de pouvoir toujours les connecter électriquement à l'aide d'un micro-fil ou d'une pointe sur une plus grande surface métallique, séparée de la couche ferroélectrique par l'isolant (figure 2.20). L'isolant déposé par pulvérisation sur les zones couvertes de résine est retiré par un lift-off à l'acétone, ne laissant que des carrés de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ d'isolant sur la couche de PZT (5). L'échantillon est de nouveau enrésiné en suivant le même protocole (6). Les électrodes sont ensuite lithographiées en suivant le même procédé (7), les motifs sur les masques étant composés de la partie déportée de l'électrode sur la couche d'isolant, de dimensions légèrement inférieures à $200 \times 200 \mu\text{m}^2$, et de carrés de tailles variables (de 200×200 à $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) en contact avec le PZT. L'électrode supérieure est également déposée par pulvérisation (8). Il s'agit soit de platine, une électrode communément utilisée dans la littérature, soit de InSnO (ITO pour Indium tin oxide), une électrode transparente et donc plus adéquate pour des mesures impliquant la lumière.

2.2.2. Propriétés du PZT en couche mince

Le PZT, de structure cristalline pérovskite, est un matériau ferroélectrique. Il possède donc une polarisation rémanente en absence de champ électrique externe appliqué. Ce n'est néanmoins pas sa seule propriété. L'ensemble des ferroélectriques présente également des propriétés pyroélectriques, piézoélectriques et diélectriques (comme décrit au chapitre 1). Dans cette section, ces quatre propriétés vont être mesurées indépendamment pour le PZT. Les propriétés optiques du PZT seront présentées dans le chapitre suivant, regroupées avec les mesures photovoltaïques.

2.2.2.1. Propriété ferroélectrique : mesure de polarisation

Parmi les différentes propriétés du PZT, celle en grande partie à l'origine du choix pour l'étude de la photostriction est la ferroélectricité. Un matériau ferroélectrique possède en effet une polarisation rémanente pouvant être retournée par l'application d'un champ électrique. La caractérisation ferroélectrique est réalisée avec un TF Analyzer 1000 de Aixacct. Le TF Analyzer est connecté à deux pointes, mises en contact avec les deux électrodes de l'échantillon. La première pointe est placée directement sur l'électrode supérieure, sur la partie déportée pour ne pas abimer l'électrode en contact avec le PZT. La seconde pointe est placée sur une pastille conductrice, en contact avec l'électrode inférieure via la laque d'argent appliquée sur la tranche de l'échantillon, comme représenté sur la figure 2.20. La mesure de polarisation est une mesure indirecte, étant donné que c'est le courant qui est mesuré lors de l'application d'une tension. Son intégration au courant du temps donne la polarisation :

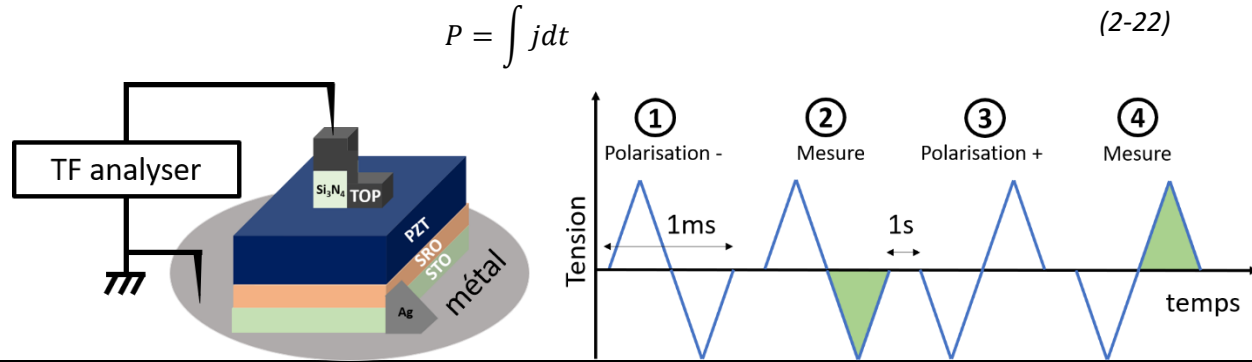


figure 2.20 : Schéma des branchements électriques d'un échantillon type lors d'une mesure de polarisation

figure 2.21 : Schéma des rampes de tensions appliquées lors de la mesure de polarisation

Avec P la polarisation et j la densité de courant (correspondant au courant i divisé par la surface de l'électrode). Le courant est mesuré en fonction de la tension appliquée de la façon présentée dans la figure 2.21, avec la convention utilisée représentée sur la figure 2.22. Premièrement 1), l'échantillon est polarisé vers le haut, puis 2) une mesure de polarisation est réalisée pour des tensions négatives (en vert). L'opposé est ensuite fait, avec 3) une polarisation vers le bas et une mesure de polarisation pour des tensions positives (en vert). Le cycle final d'hystérésis correspond au courant mesuré lors des deux demi cycles représentés en vert. Un exemple de mesures sur un échantillon de PZT20/80 de 150nm entre deux électrodes de platine et de SRO est présenté en figure 2.23 a) (cycle de courant) et figure 2.23 b) (cycle de polarisation résultant).

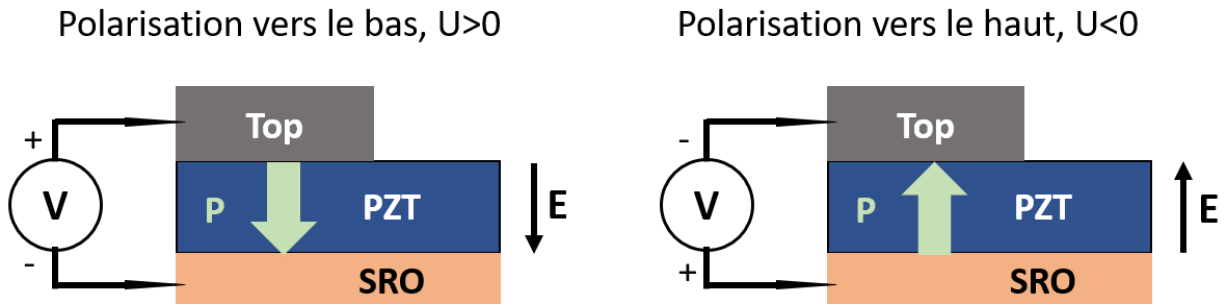


figure 2.22 : Convention utilisée, la polarisation vers le bas est associée à une tension appliquée $U > 0$ sur l'électrode supérieure (TOP)

Les deux pics de courant mesurés, respectivement à +2V et -2,3V, correspondent au retournement de la polarisation d'un état à un autre. Ces tensions sont alors appelées tensions coercitives V_c . La polarisation à 0V est appelée polarisation rémanente P_r , valant typiquement plusieurs dizaines de $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (comme dans le cas du PZT20/80 présenté sur la figure 2.23 b), ayant une valeur $P_r \approx 80\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Cette valeur dépend de la composition du PZT. La polarisation rémanente est plus élevée pour PZT20/80 que pour la phase morphotropique du PZT52/48 comme représenté sur la figure 2.23 c), en accord avec la littérature^{40,96,97}.

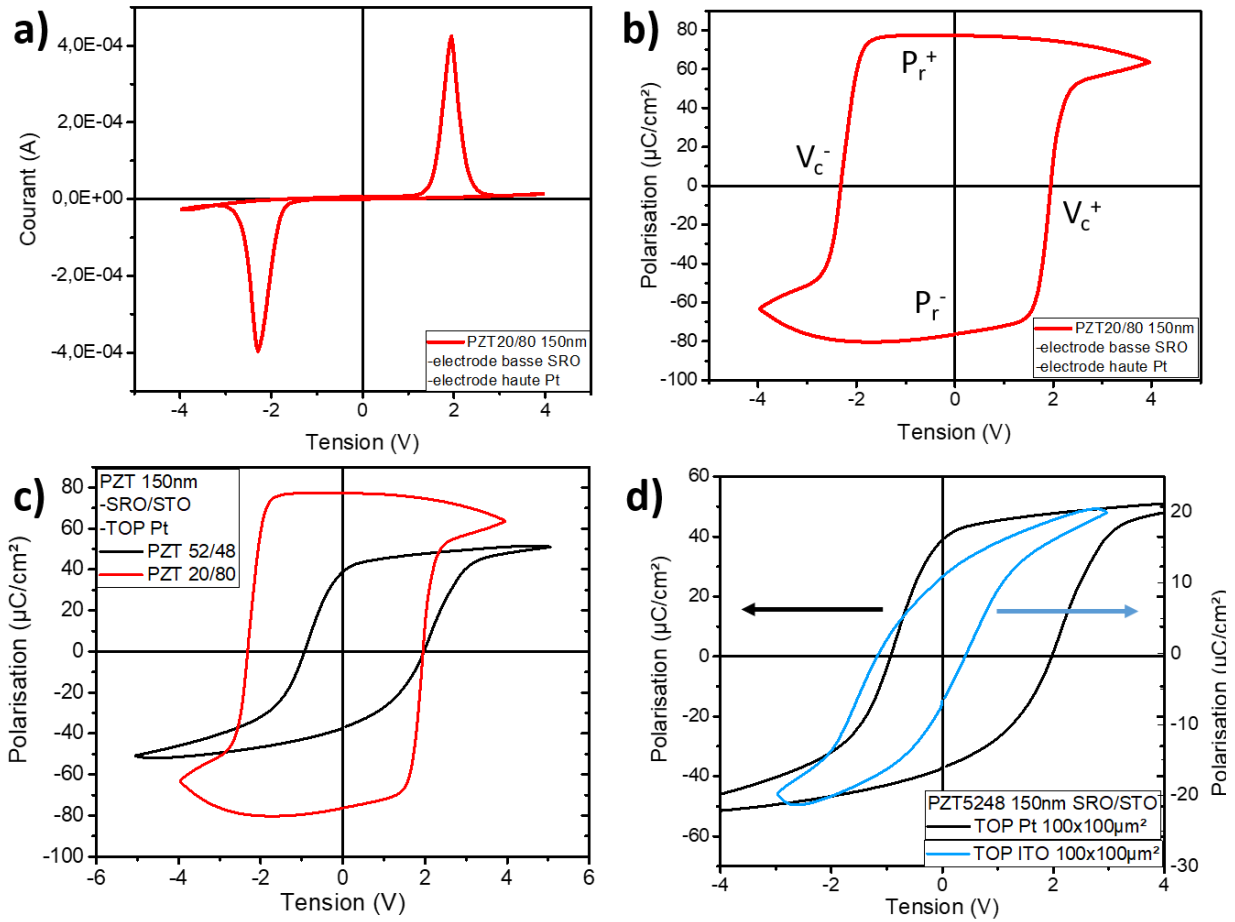


figure 2.23: a) Courant mesuré pendant la mesure du cycle d'hystérésis d'un échantillon Pt/PZT20/80/SRO sur substrat de STO. b) Cycle d'hystérésis de polarisation obtenu à partir du cycle de courant présenté sur la fig. 2.23a). Comparaison de cycles d'hystérésis de polarisation d'une couche mince de c) PZT 52/48 et de PZT20/80 d) PZT52/48 avec une électrode de platine et de ITO de taille 100x100 μm^2

Un décalage du cycle vers les tensions positives est observé pour le PZT52/48 compris entre Pt et SRO sur la figure 2.23 c). En effet, les deux tensions coercitives respectivement à -0.9V et +2V sont ainsi centrées sur +1,05V et non pas 0V. En absence de champ électrique externe, la couche ferroélectrique est alors soumise à un autre champ électrique, appelé champ interne. Ce champ provient probablement de la différence entre les électrodes supérieures et inférieures utilisées. En effet, la différence entre leurs travaux de sorties, présentée dans la section 2.2.2.1.3, implique la présence d'un champ interne responsable du décalage du cycle d'hystérésis en tension par rapport à 0. Cette différence se retrouve sur la figure 2.23 d), où les cycles de polarisations mesurés avec des électrodes supérieures de Pt et de ITO sont présentés. Le cycle de polarisation avec une électrode de platine est typiquement centré voire décalé vers les tensions positives, alors que dans la grande majorité des cas, le cycle mesuré avec une électrode de ITO est décalé vers les tensions négatives, ici de $\Delta V = -0,8\text{V}$. La présence éventuelle d'un gradient de défauts chargés ou bien de contrainte dans l'épaisseur du film de PZT peut aussi contribuer au décalage du cycle, mais la différence observée entre les deux électrodes Pt et ITO sur une même couche de PZT

semble suggérer un effet prépondérant des interfaces. On peut aussi noter que la polarisation rémanente est plus élevée avec l'électrode de platine qu'avec celle de ITO.

Il est important de préciser qu'en plus du courant de retournement de polarisation (i_{pol}), deux autres sources de courant viennent s'ajouter à savoir i_{dep} et i_{fuite} :

$$i(t) = i_{pol}(t) + i_{dep}(t) + i_{fuite}(t) \quad (2-23)$$

Lorsqu'une variation de tensions est appliquée sur un isolant, elle entraîne des variations du champ électrique au sein du matériau, responsables du courant de déplacement i_{dep} . Le courant de fuite i_{fuite} provient lui de la conductivité électrique du matériau non nulle. Ces deux contributions supplémentaires au courant mesuré produisent donc par intégration des cycles de polarisation erronés avec des valeurs de polarisation surestimées.

En conclusion, cette technique permet ainsi de mesurer le cycle de polarisation d'une couche mince de PZT, caractérisé par ses tensions coercitive V_c et sa polarisation rémanente P_r . Cette polarisation est plus importante pour la composition 20/80 que pour la 52/48. Qualitativement, les échantillons de PZT entre deux contacts ITO-SRO ont tendance à avoir un champ électrique interne positif, tandis que les couches de PZT entre deux contact Pt-SRO ont un champ interne faible ou légèrement négatif.

L'étude de l'effet de l'électrode inférieure sur l'état de polarisation peut être également réalisée sans électrode supérieure après la croissance. À l'aide d'un microscope à force piézoélectrique (PFM), un AFM avec une pointe conductrice, il est possible de déterminer l'état de polarisation natif comme présenté sur la figure 2.24. Le principe est d'appliquer un potentiel alternatif sur la pointe et de mesurer les déformations induites par effet piézoélectrique inverse. Il est également possible d'appliquer une tension continue positive ou négative sur une partie de l'échantillon (ici des carrés) à l'aide de la pointe pour retourner la polarisation. L'échantillon possède alors des zones où la polarisation est définie dans chacune des deux orientations, et une zone de polarisation native après la croissance. Le PFM est alors utilisé en mode mesure pour comparer la polarisation initiale du PZT avec les zones de polarisation définies par écriture. Dans le cas de PZT52/48 sur SRO, la polarisation native ne semble pas préférentiellement orientée dans une direction. Dans le cas de PZT20/80 sur SRO, la polarisation initiale est clairement orientée vers le haut.

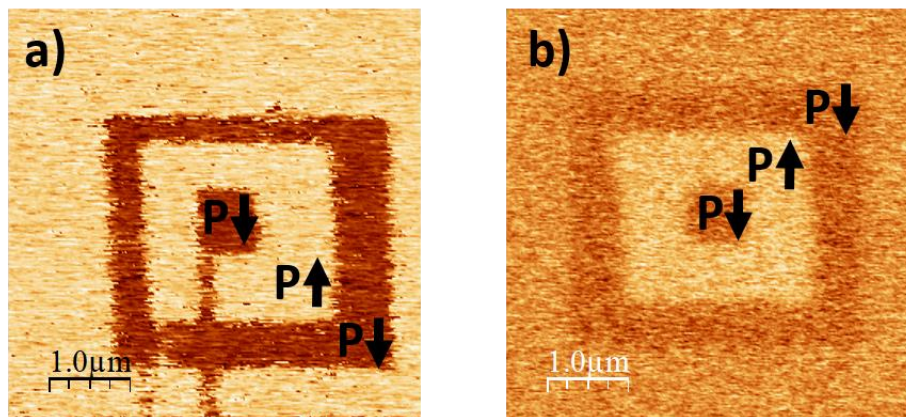


figure 2.24 : Mesures de microscopie à force piézoélectrique (PFM : images de phase) de a) PZT 20/80 sur SRO et de b) PZT52/48 sur SRO

2.2.2.2. Propriété pyroélectrique : dépendance de la polarisation en température

La pyroélectricité est une propriété de certains matériaux dans lesquels un changement de température entraîne un changement de polarisation électrique. Cette variation peut générer un courant, et les matériaux pyroélectriques peuvent être ainsi utilisés pour la détection de radiation. Dans le milieu des années 80, le PZT était utilisé pour la fabrication de détecteurs de rayonnement IR par GEC-Marconi Infra-Red Limited (GMIRL)^{98,99}. Le coefficient pyroélectrique est défini comme :

$$p_i = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (2-24)$$

Les mesures de polarisation en fonction de la température ont été réalisées avec une station sous pointe *LinkamHFS600E*. L'avantage de cette station est la disposition de l'échantillon dans une enceinte contrôlable en température, de 77 à 873K. Les résultats de polarisation rémanente en fonction de la température sont présentés sur la figure 2.25, pour un échantillon de PZT52/48 de 150nm sur SRO/STO et pour deux électrodes différentes de platine et d'ITO de dimension 100x100μm². Les coefficients pyroélectriques extraits sont de 6,2 et 7,7 (10⁻⁴C/m²/K) autour de la température ambiante. Ils sont en accord avec les valeurs de la littérature mesurées sur céramique, comprises entre 1 et 10 (10⁻⁴C/m²/K)¹⁰⁰¹⁰¹. Une augmentation ΔT de 50K entraîne ainsi une baisse de la polarisation rémanente de 3-4μC/cm², soit environ 10% de sa valeur initiale.

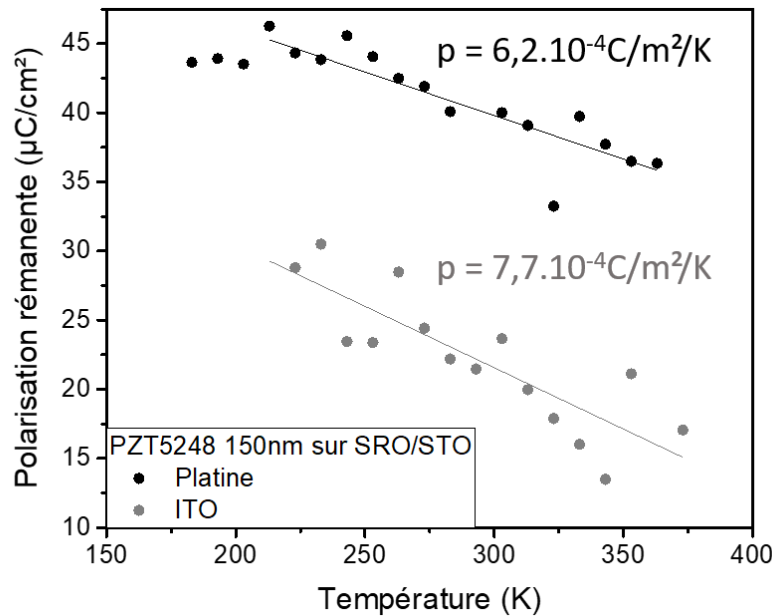


figure 2.25 : Polarisation d'un échantillon de PZT52/48 sur SRO/STO en fonction de la température et détermination des coefficients pyroélectriques p associés.

2.2.2.3. Propriété piézoélectrique : mesure de déformations

Les mesures piézoélectriques ont été réalisées à la Faculty of Science and Engineering de l'université de Groningen, Pays-Bas dans le cadre d'un projet Van Gogh. L'objectif de cette thèse étant de mesurer des déformations photoinduites, il est nécessaire de mesurer les propriétés piézoélectriques des couches minces de PZT. Théoriquement, cette mesure peut être réalisée avec le PFM, mais obtenir des valeurs quantitatives de coefficient piézoélectrique est compliqué compte tenu de l'influence des interactions pointe-échantillon. Une autre méthode consiste à mesurer la réflexion d'un laser sur l'électrode supérieure, et d'en déduire le changement de hauteur de la couche mince. Cette méthode a l'avantage de donner les propriétés piézoélectriques globales de l'échantillon (à l'échelle latérale du spot laser $\sim 50\mu\text{m}$) alors que le PFM ne fournit que des informations locales. Pour des céramiques (d'épaisseurs supérieures au micromètre), un laser unique est envoyé sur la surface supérieure et la différence de hauteur est mesurée à l'aide d'un interféromètre de Michelson quand une tension est appliquée. Dans le cas de film mince, la contribution de la déformation du substrat sur la déformation totale devient trop importante pour être négligée, surévaluant ainsi le coefficient piézoélectrique d_{33} déduit, représenté sur la figure 2.26¹⁰². Un moyen pour s'en affranchir est d'utiliser un interféromètre de Mach-Zender, décrit en détails en annexe 3 ainsi que la préparation des échantillons.

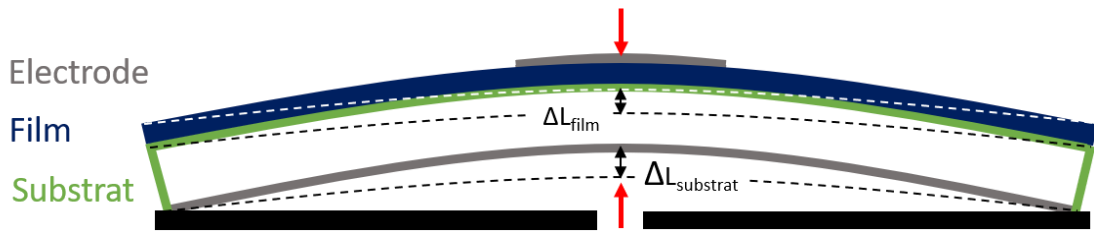


figure 2.26 : Déformation du substrat, induisant une déformation $\Delta L_{\text{substrat}}$ supplémentaire sur la mesure. Figure adaptée de¹⁰²

La déformation réelle du film peut ainsi être déterminée, et représentée sur la figure 2.27. Une régression linéaire de la pente de la déformation en fonction de la tension permet d'obtenir le coefficient piézoélectrique d_{33} du PZT.

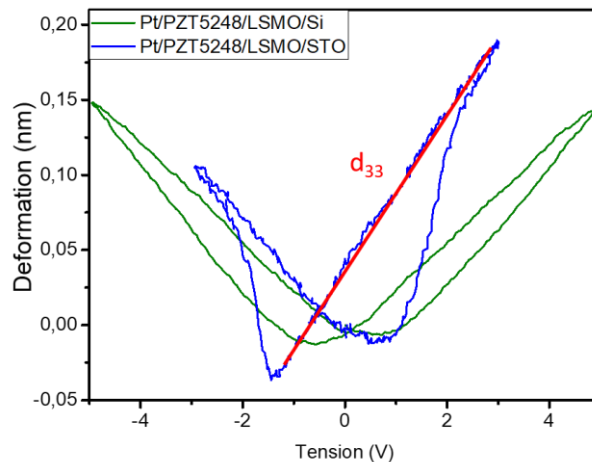


figure 2.27 : Mesure de la déformation de deux films de PZT52/48 de 150nm entre deux électrodes de platine et $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO), déposé sur un substrat de STO ou Si, en fonction de la tension appliquée.

Pas moins de 10 échantillons ont été mesurés, avec différentes électrodes inférieures, différentes compositions de PZT, différentes électrodes supérieures, et également différents substrats (Si et STO/Si). Cinq ont été faits par PLD de la manière décrite dans la section II de ce chapitre, et 5 dans le cadre d'une autre thèse ¹⁰³. Dans ce cas, les couches de PZT ont soit été déposées sur un substrat de Si à l'aide de couches tampons (STO/CeO₂/YSZ, pas systématiquement rappelées dans les notations) faites par PLD, soit sur un substrat de STO/Si fait par MBE. Les résultats sont présentés sur la figure 2.28. Il est possible de dégager deux groupes d'échantillons, ceux réalisés sur STO avec une meilleure qualité cristalline (une largeur à mi-hauteur de mesure $\omega < 1^\circ$) et ceux sur substrats de Si ou STO/Si avec une moins bonne qualité cristallographique (avec une largeur à mi-hauteur comprise entre 1 et 2°). On constate que les films sur STO de meilleure qualité cristalline ont des coefficients piézoélectriques plus élevés. Quant aux autres paramètres (électrodes et composition), aucune conclusion ne peut réellement être tirée. Les légères variations peuvent être dues simplement à une différence de qualité cristalline d'un échantillon à l'autre. Mais plus vraisemblablement, ces différences peuvent être attribuées au bruit de mesure, provenant principalement du miroir sur la surface inférieure de l'échantillon. Le signal collecté n'était pas toujours très important, et malgré une intégration de la mesure pendant une heure, certaines courbes restaient bruitées. Une optimisation du polissage de la face arrière des substrats est donc nécessaire avant de pouvoir réaliser des comparaisons entre les différentes compositions, les différentes électrodes voire même différentes épaisseurs avec cette technique.

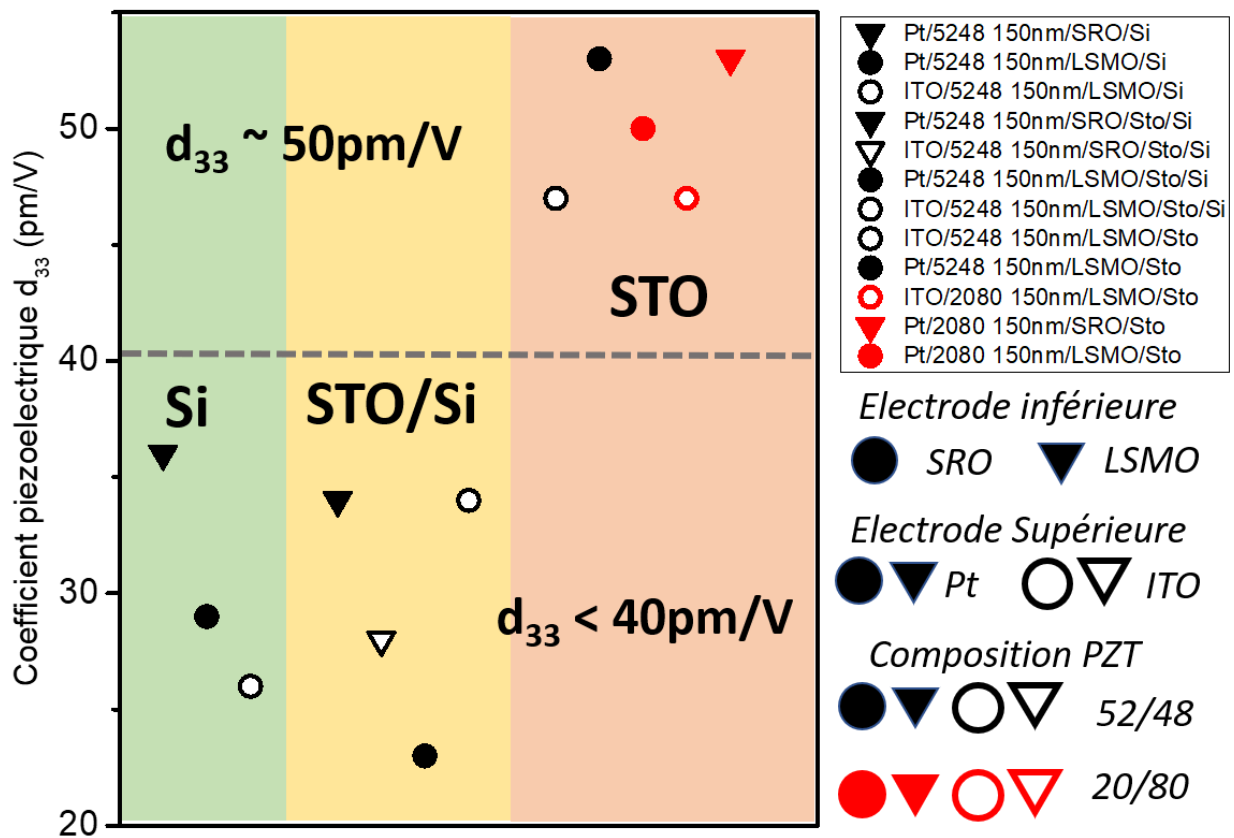


figure 2.28 : Coefficient piézoélectrique de couches minces de PZT de 150nm pour différents échantillons (le code de symboles est décrit en bas à droite)

2.2.2.4. Propriété diélectrique : mesure de la constante diélectrique

Pour déterminer la constante diélectrique de la couche ferroélectrique, une mesure de capacité est nécessaire. Cette mesure est réalisée avec un capacimètre 3532-50 LCR HiTester de Hioki connecté à la même station sous pointe que pour les mesures de polarisation. Le principe est d'envoyer un signal alternatif sinusoïdal dans l'échantillon et de mesurer sa réponse en phase et amplitude. La fréquence du signal est de l'ordre de 100kHz et son amplitude la dizaine de mV, faible devant la tension coercitive pour ne pas retourner la polarisation. Il est ainsi possible de mesurer l'impédance Z (son module $|Z|$ et sa phase θ) associée à la couche ferroélectrique.

En modélisant la couche ferroélectrique entre deux électrodes par une capacité C en parallèle avec une résistance R , décrivant respectivement l'aspect diélectrique et les fuites de l'échantillon, il est possible d'écrire les relations suivantes reliant R et C au module, à la phase de l'impédance et à la pulsation ω :

$$C = \frac{\sin\theta}{|Z|\omega} \quad (2-25)$$

$$R = \frac{|Z|}{\cos\theta} \quad (2-26)$$

Pour obtenir la courbe de capacité en fonction de la tension, une tension continue est appliquée à l'aide d'un Keithley 2400, en plus de la tension sinusoïdale à la pulsation ω . Le cycle obtenu est présenté sur la figure 2.29. La constante diélectrique ϵ du matériau peut être obtenue à partir des valeurs de capacités :

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{d} \quad (2-27)$$

Avec S la surface de la capacité définie par les électrodes, d l'épaisseur de la couche de PZT et ϵ_0 la constante diélectrique du vide. Dans le cas d'un matériau ferroélectrique où la polarisation spontanée P_s n'est pas nulle, la constante diélectrique peut s'écrire :

$$\epsilon = \epsilon_{stat} + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial P_s}{\partial E} \quad (2-28)$$

Le premier terme ϵ_{stat} , correspond à la partie linéaire diélectrique, mesurable à hautes tensions appliquées lorsque $\partial P_s / \partial E \sim 0$. Le second terme, proportionnel à $\partial P_s / \partial E$, est responsable de la forme en papillon avec une valeur maximale proche des tensions coercitives¹⁰⁴. Il est ainsi possible de retrouver la valeur de la constante diélectrique statique de la couche de PZT, de valeur typique $\epsilon = 300-400$ à 0V et pouvant atteindre ~ 600 proche des champs coercitifs. Ces valeurs sont dépendantes de l'épaisseur de la couche de PZT, comme représenté sur la figure 2.30. Plus l'épaisseur est faible, moins la mobilité des parois de domaines est rendue possible, diminuant ainsi la constante diélectrique¹⁰⁵.

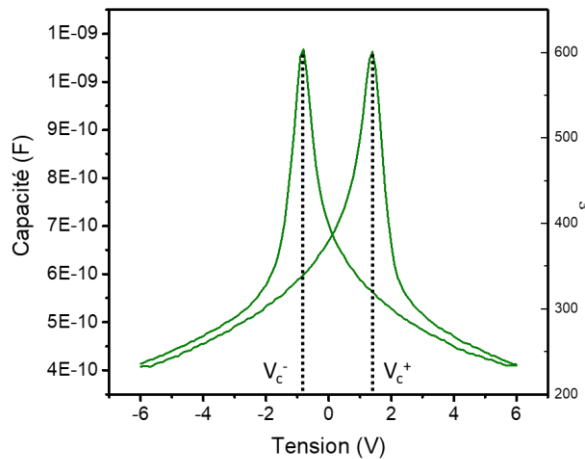


figure 2.29 : Mesure de la capacité d'un échantillon Pt/PZT52/48/SRO sur substrat de STO montrant un cycle d'hystérésis en accord avec le caractère ferroélectrique de PZT. La taille de l'électrode supérieure est $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ et l'épaisseur de PZT 200nm.

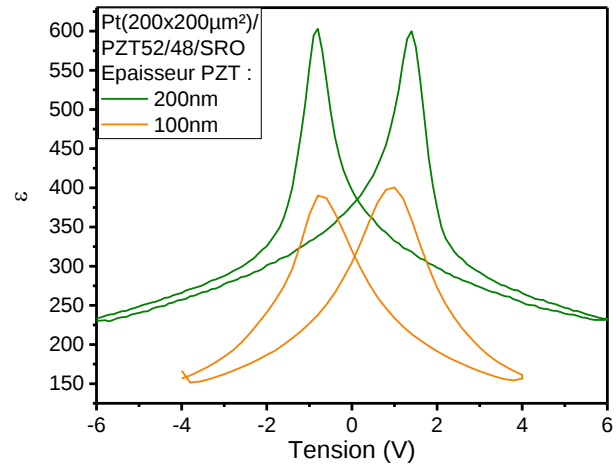


figure 2.30 : Constante diélectrique du PZT52/48 en fonction de l'épaisseur. La taille de l'électrode de platine est $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

2.2.3. Mécanisme de conduction dans l'empilement métal/PZT/métal

Les courants de fuites dans une structure métal/ferroélectrique/métal sont souvent synonymes de dysfonctionnement du système et de réduction de sa durée de vie. Ils informent également sur les défauts présents dans la couche et sur les interfaces. Il peut ainsi être intéressant d'étudier les mécanismes de conduction, responsables du transport de charges dans la couche mince de PZT. Il existe plusieurs mécanismes de conduction, ceux contrôlés par l'interface (mécanisme Schottky, mécanisme Fowler-Nordheim) et ceux contrôlés par le volume (mécanisme Poole-Frenkel, conduction par sauts). En se basant sur des travaux réalisés antérieurement au sein de l'équipe OXIDE⁴¹ ainsi que sur la littérature existante¹⁰⁶, le mécanisme de conduction prédominant dans le cas de couches minces de PZT d'environ 100nm proche de la température ambiante est le mécanisme Schottky. Dans cette section, une définition d'un contact Schottky métal/semiconducteur sera d'abord introduite, avant de montrer les mesures permettant d'affirmer que la conduction est bien gouvernée par l'effet Schottky et de donner les barrières de potentiel pour chaque interface PZT/électrode.

2.2.3.1. Contact Schottky métal/semiconducteur

Les premières études sur des systèmes métal/semiconducteur remontent à Braun en 1874¹⁰⁷, qui nota une dépendance de la résistance en fonction du signe de la tension appliquée. C'est plus de soixante ans après que Schottky suggéra la présence d'une barrière de potentiel dans le semiconducteur, connue maintenant sous le nom de barrière Schottky¹⁰⁸. Lorsqu'un métal est en contact avec un semiconducteur, leurs niveaux de Fermi doivent coïncider à l'équilibre, représenté sur la figure 2.31. Le travail de sortie représente la différence d'énergie entre le niveau de Fermi E_f et le niveau du vide. Pour un métal, cette quantité est notée $q\phi_m$, avec ϕ_m en volt. Pour un semiconducteur, cette valeur est notée $q\phi_{sc}$ et égale à la somme de l'affinité électronique $q\chi$, représentant la différence d'énergie entre le bas de la bande de

conduction E_c et le niveau de vide, et qV_n la différence d'énergie entre le niveau de fermi et le bas de la bande de conduction. Dans la suite du manuscrit, le travail de sortie d'un semiconducteur ϕ_{sc} sera défini par :

$$\phi_{sc} = \chi + V_n \quad (2-29)$$

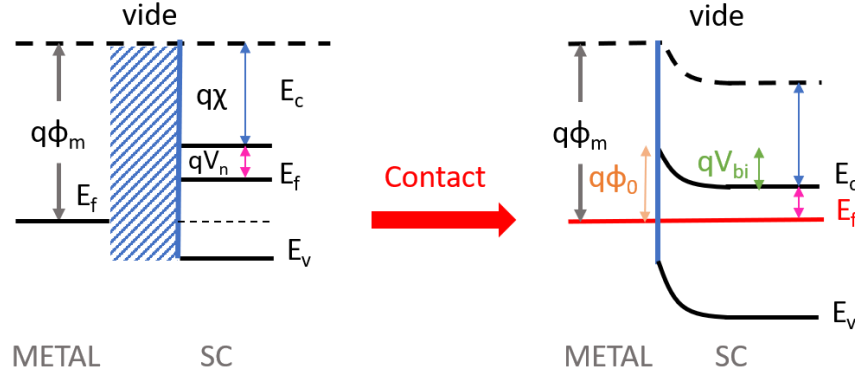


figure 2.31 : Diagramme de bande d'un contact métal-semiconducteur dans le cas d'un semiconducteur (SC) de type n

L'interface métal/semiconducteur peut être caractérisée par deux paramètres. Le premier est le potentiel de barrière V_{bi} , correspondant à la différence entre le travail de sortie du métal et le travail de sortie du semiconducteur :

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_{sc} \quad (2-30)$$

Le second est la hauteur de barrière de potentiel à tension nulle ϕ_0 représentant la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur :

$$\phi_0 = \phi_m - \chi \quad (2-31)$$

Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du matériau semiconducteur, le potentiel de barrière est modifié, comme représenté sur la figure 2.32. Cet effet est uniquement dû au champ appliqué, mais ne modifie pas la barrière de potentielle ϕ_0 . Lorsque $V > 0$, la barrière devient alors plus passante pour les électrons, et plus bloquante pour les trous. Mais dans le cas d'un dispositif métal/semiconducteur/métal comportant deux barrières, si l'une devient plus passante, l'autre va devenir bloquante.

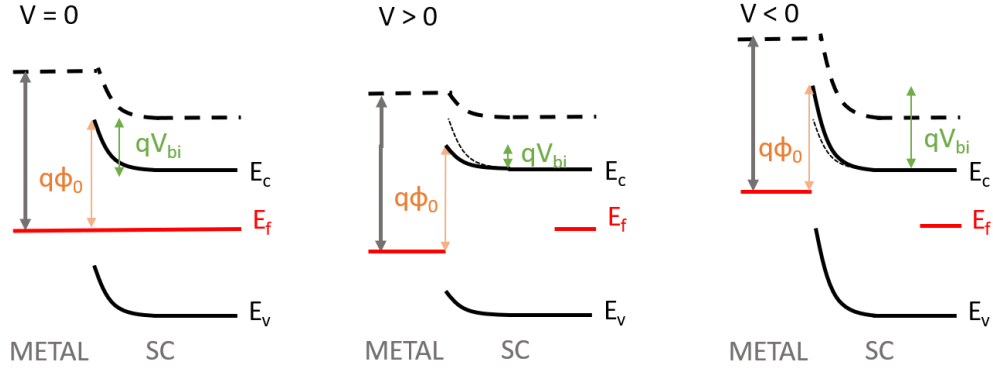


figure 2.32 : Diagramme de bande d'un contact métal-ferroélectrique-métal avec une tension appliquée dans le cas d'un semiconducteur (SC) de type n

Lors de l'application d'une tension à une interface métal/semiconducteur, une courbure des bandes va également avoir lieu. Cet effet est appelé effet Schottky, et il va modifier la barrière de potentielle ϕ_0 de la façon suivante :

$$\phi = \phi_0 - \Delta\phi \quad (2-32)$$

Avec $\Delta\phi$ la modification de la barrière, proportionnelle à $\sqrt{E_{int}}$. Dans le cas d'une couche de PZT de 100nm, la couche ferroélectrique est considérée partiellement déplétée. Dans ce cas, le champ à l'interface E_{int} peut s'écrire ⁴⁰:

$$E_{int} = \sqrt{\frac{2qN_{eff}(V + V_{bi})}{\epsilon_0\epsilon_{stat}}} \quad (2-33)$$

Avec N_{eff} la densité de charge effective dans la zone déplétée, V la tension externe appliquée. V_{bi} est typiquement inférieure à 1V.

L'objectif de cette section va être de confirmer que le mécanisme Schottky est le principal mécanisme de transport de charges dans les couches minces de PZT, et de déterminer les hauteurs de barrières du PZT avec les différentes électrodes, à savoir SRO, ITO et Pt.

2.2.3.2. Mesure de courant en température

Dans le cas d'une émission thermoïonique, la densité de courant J peut s'écrire¹⁰⁹ :

$$J = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q}{kT}\phi\right) \quad (2-34)$$

Avec A^* la constante de Richardson égale à :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (2-35)$$

Dans le cas où $V \gg V_{bi}$ et en négligeant l'effet de la polarisation du ferroélectrique, la barrière de potentielle ϕ peut s'écrire :

$$\phi = \phi_0 - \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}} \left(\frac{2qN_{eff}V}{\epsilon_0\epsilon_{stat}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2-36)$$

Avec ϵ_{op} la constante diélectrique dynamique. En combinant les équations (2-34) et (2-36), il est possible d'écrire les relations suivantes :

$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = \ln A^* - \frac{q}{kT} \phi \quad (2-37) \quad \phi - \phi_0 \propto V^{\frac{1}{4}} \quad (2-38)$$

Ainsi, en mesurant la densité de courant en fonction de la température, à différentes tensions appliquées, il est possible de remonter à la hauteur de barrière ϕ_0 .

Les mesures¹¹⁰ ont été réalisées avec la station sous pointe *LinkamHFS600E*. Expérimentalement, les mesures ont été produites sur un échantillon de PZT52/48 de 150nm sur un substrat de SRO/STO. Deux électrodes supérieures ont été mesurées, une de ITO de 100x100 μm^2 et une de platine de 200x200 μm^2 . Des mesures I(V) ont été faites avec un pas en tension de 0,02V, et à des températures comprises entre 183 et 373K avec un pas de 10K. Une partie des résultats est présentée sur la figure 2.33, où déjà une asymétrie apparaît en fonction du signe de la tension appliquée (pour rappel, la référence de potentiel est prise sur l'électrode basse). De plus, les courants obtenus à des tensions positives appliquées semblent plus proches entre les deux électrodes supérieures différentes que les courants obtenus à des tensions négatives.

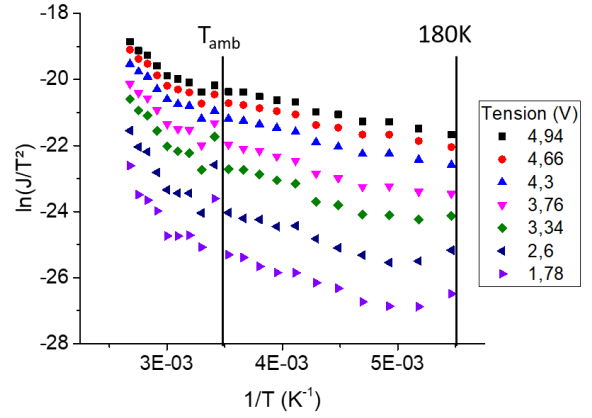
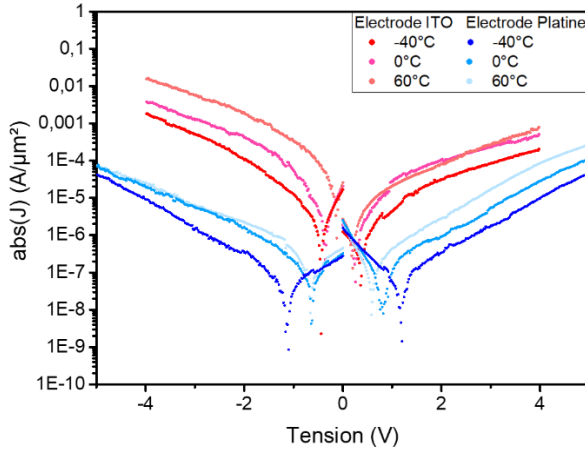


figure 2.33 : Mesure $J(V)$ à différentes températures pour une couche mince de PZT52/48(150nm) sur SRO/STO, pour deux électrodes supérieures différentes

figure 2.34 : Représentation de $\ln(J/T^2)$ en fonction de $1/T$ pour des tensions positives appliquées sur l'électrode de platine.

Le modèle de conduction Schottky ne peut être validé que s'il existe une dépendance linéaire entre $\ln(J/T^2)$ et $1/T$. Cette dépendance existe pour des températures proches de la température ambiante jusqu'à 180K. Les tensions en dessous de 1,5V ne sont pas présentées sur la figure 2.34 car l'hypothèse $V \gg V_{bi}$ dans l'équation (2-36) n'est plus valide. Il est alors possible d'extraire ϕ pour chaque tension, qui correspond à la pente de $\ln(J/T^2)$ en fonction de $1/T$ multipliée par k/q . ϕ est ensuite tracée en fonction de $V^{1/4}$ (équation (2-38)) (figure 2.36). De nouveau, dans des gammes de tensions où $V_{bi} \ll V$, une régression linéaire est possible, l'ordonnée à l'origine correspondant d'après l'équation (2-36) à la barrière de potentiel à tension nulle ϕ_0 . La similarité des courants à des tensions positives appliquées indique que

l'électrode inférieure est bloquante, et l'électrode supérieure est passante. Les porteurs majoritaires dans la couche ferroélectrique sont donc les électrons, et le PZT est dopé n (probablement en raison de la présence de lacunes d'oxygène dans les films).

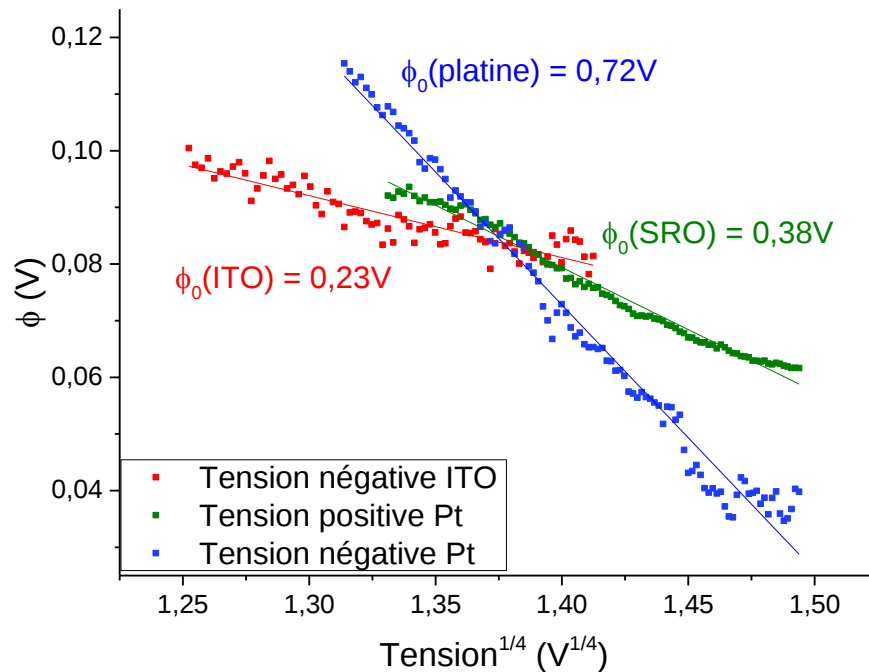


figure 2.35 : Tracé des barrières de potentiel pour chaque interface en fonction de la tension^{1/4}.

Les valeurs de barrières de potentiel à tension nulle ϕ_0 extraites des mesures sont en accord avec la littérature, où des valeurs de $\phi_0(\text{PZT/Pt}) = 1\text{V}$, $\phi_0(\text{PZT/SRO}) = 0,5\text{V}$ ¹¹¹ et $\phi_0(\text{PZT/ITO}) = 0,4\text{V}$ ¹¹² sont reportées. La barrière de potentiel plus faible pour SRO que pour Pt, induit plus de courant de fuites sur la figure 2.33 lorsque des tensions positives sont appliquées sur l'électrode de platine. A l'inverse, plus de courant de fuites est mesuré à des tensions négatives appliquées sur ITO, en raison de sa barrière plus faible que celle du SRO. Ces barrières de potentiel différentes pour chaque interface, représentées sur la figure 2.36 ont un effet sur l'asymétrie des cycles de polarisation (reportée ci-avant) et vont influencer le transport de charges générées sous éclaircissement qui sera présenté dans le chapitre suivant.

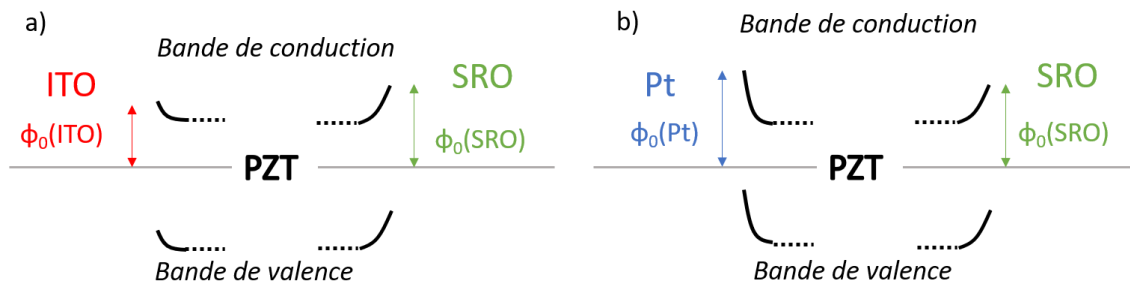


figure 2.36 : Représentation schématique des barrières de potentiel pour les différentes interfaces.

2.3. Conclusion

Ce chapitre a présenté l'ensemble des étapes préalables aux mesures photovoltaïques et photostrictives réalisées au cours de cette thèse, depuis la préparation du substrat jusqu'à l'étude des interfaces PZT/électrode en passant par les paramètres de dépôt du PZT par PLD.

Dans un premier temps, l'attention a été portée sur la croissance et la caractérisation des films minces ferroélectriques de PZT. Les substrats de STO ont été préparés pour obtenir une seule terminaison de surface, augmentant ainsi la qualité cristalline des films épitaxiés par la suite. Les films minces ont ensuite été déposés par ablation laser (PLD), et ont consisté en une électrode inférieure de SRO et une couche ferroélectrique de PZT, en phase morphotropique ($Zr=0.52$ $Ti=0.48$) ou bien en phase tétragonale ($Zr=0.20$ $Ti=0.80$). La bonne qualité du dépôt a été confirmée par des mesures par microscopie à force atomique (AFM), révélant une rugosité de surface inférieure au nanomètre. En plus de révéler une relativement bonne qualité cristalline par DRX (avec une largeur à mi-hauteur pour les scans ω inférieure à 1°), les mesures de diffraction ont permis de déterminer l'épaisseur des différentes couches, ainsi que le rapport de tétragonalité c/a de la maille pérovskite du PZT.

La seconde partie de ce chapitre a été focalisée sur les propriétés fondamentales du PZT, à savoir ses propriétés ferroélectrique, pyroélectrique, piézoélectrique et enfin diélectrique. En amont, l'ingénierie réalisée en salle blanche pour le dépôt d'électrode a été présentée, incluant des étapes de lithographie et de dépôt par pulvérisation. Des mesures de polarisation ont permis de décrire le cycle d'hystérésis du PZT, avec une polarisation rémanente aux alentours de $50\mu C/cm^2$. Des mesures complémentaires à différentes températures ont permis de déterminer le coefficient pyroélectrique typique d'une couche mince de PZT, d'environ $6.10^{-4}C/m^2/K$. Le coefficient piézoélectrique du PZT a été mesuré avec un interféromètre optique, ce qui a mis en évidence le lien entre la qualité cristalline du PZT et la valeur de d_{33} , pouvant être multiplié par un facteur 2. Pour finir, l'étude des caractéristiques courant-tension en température a révélé que la conduction dans nos empilements est gouvernée par le mécanisme Schottky à température ambiante, et que différentes hauteurs de barrières contrôlent le transport électrique en fonction du matériau constituant les électrodes.

3. Chapitre 3 : Propriétés et caractérisations photovoltaïque de films minces de PZT

Le chapitre précédent a détaillé l'ensemble des étapes de la réalisation d'un échantillon de PZT entre deux électrodes métalliques. En plus de donner un ensemble de propriétés dans le cas spécifique de couche minces de PZT épitaxiées, ce chapitre a introduit les différences qui peuvent survenir avec un changement d'électrode supérieure. Cette différence se retrouve notamment avec un décalage du cycle ferroélectrique vers les tensions négatives dans le cas d'ITO, tandis que le cycle tend à être plus centré dans le cas d'une électrode supérieure de platine. Ce chapitre a pour but d'étudier la différence de ces deux électrodes sur les caractéristiques photoélectriques du PZT. Une première partie sera consacrée au protocole de mesure, incluant une caractérisation des propriétés optiques du PZT. Les deux parties suivantes seront consacrées aux caractérisations respectives sur platine, un cas symétrique avec une dynamique stable, et sur ITO, asymétrique avec une dynamique plus instable.

3.1. Protocole de mesure

3.1.1. Propriétés optiques du PZT et des différents matériaux

Suite aux caractérisations ferroélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques et diélectriques des échantillons de PZT présentées dans le chapitre précédent, les propriétés optiques ont été caractérisées. Les coefficients n et k des matériaux ont été déterminés à l'aide de mesures par ellipsométrie. Un ellipsomètre Woollam M-2000 a été utilisé dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 245 et 1700nm, à trois angles d'incidence différents (65, 70 et 75°). Toutes les couches minces ont été individuellement déposées sur un substrat de STO pour faciliter l'extraction des coefficients. Le coefficient d'absorption α , généralement plus utilisé que k , est calculé à l'aide de la formule (3-1) et les indices optiques n et les coefficients d'absorptions α sont présentés sur la [figure 3.1](#):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3-1)$$

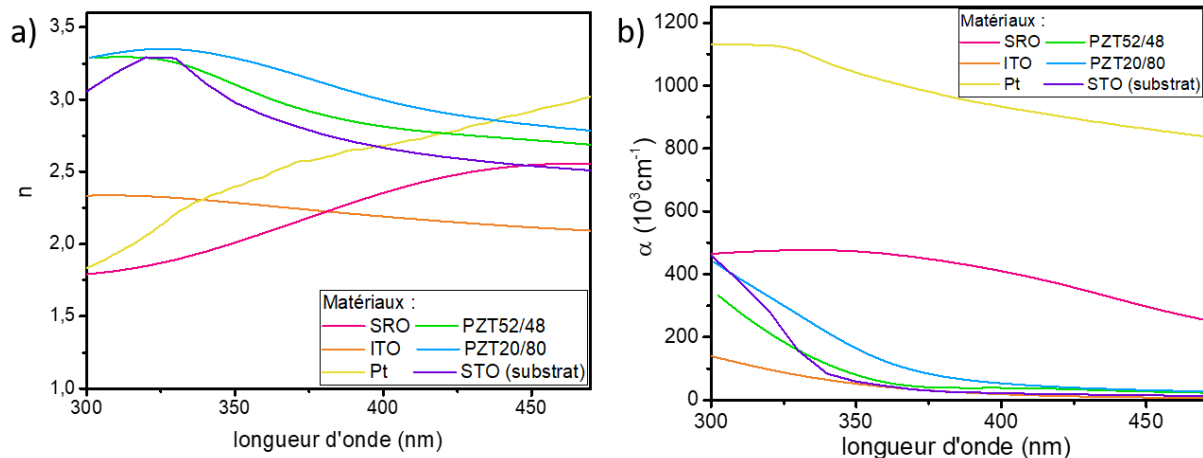


figure 3.1 : indices optiques n (a) et coefficients d'absorptions α (b) des différents matériaux en fonction de la longueur d'onde.

Parmi les longueurs d'ondes dans l'ultraviolet ($\lambda < 400 \text{ nm}$) deux ont fait l'objet d'études particulières, à savoir $\lambda = 320 \text{ nm}$ et $\lambda = 355 \text{ nm}$. Ces longueurs d'ondes sont les deux longueurs d'onde d'excitation des mesures pompes-sondes présentées dans les chapitres 4 et 5. Les coefficients optiques n et α sont détaillés pour les différents matériaux à ces deux longueurs d'ondes spécifiques dans la **table 3-1**.

Matériaux	n à 320nm	n à 355nm	α (10^3 cm^{-1}) à 320nm	α (10^3 cm^{-1}) à 355nm
PZT52/48	3,29	3,06	214	67,3
PZT20/80	3,35	3,26	329	143
ITO	2,33	2,28	96,9	46,5
Pt	2,06	2,43	1128	1029
SRO	1.85	2.04	475	469
STO	3.29	2,98	282	58,7

table 3-1 : Propriétés optiques (n, α) des différents matériaux utilisés dans ce travail de thèse

3.1.2. Montage expérimental

Les mesures photovoltaïques ont été réalisées à l'aide d'une unité de source et mesure Keithley 2636B, dont les caractéristiques métrologiques sont présentées dans la **table 3-2**. Expérimentalement, les tensions maximales appliquées dans ce chapitre seront de 8V. L'ensemble des résolutions présentées sont valables à température ambiante, et pour assurer plus de clarté dans les résultats, ne seront pas représentées sur les courbes expérimentales. La connectique aux pointes est réalisée avec des câbles BNC. Les pointes sont placées sur l'échantillon de manière équivalente à celle présentée au chapitre 2, représenté sur la **figure 3.2**, avec le potentiel appliqué sur la partie déportée de l'électrode supérieure, et la référence sur une piste métallique connectée à l'électrode inférieure via de la laque d'argent.

Keithley 2636B source de tension		
Gammes de tensions	Résolution	Bruit moyen
< 200mV	5μV	20μV
<2V	50μV	50μV
<20V	50μV	300μV
Keithley 2636B mesure de courant		
Gammes de courants	Résolution	
<100pA	0,15% + 120fA	
<1nA	0,15% + 240fA	
<10nA	0,15% + 3pA	
Keithley 2636B mesure de tensions		
<200mV	0,015% + 225μV	
<2V	0,02% + 350μV	

table 3-2 : Caractéristiques métrologiques du Keithley 2636B dans les trois configurations (source de tensions – mesure de courants – mesure de tensions) utilisées dans ce travail de thèse.

L'excitation lumineuse est réalisée à l'aide d'un spectromètre Triax 180 de la marque Horiba couplé avec une lampe Xénon. Le spectromètre possède une gamme de balayage en longueur d'onde de 0 à 1400nm, supérieure à celle de la lampe qui est d'environ de 200 à 1200nm. Utilisé en mode monochromateur, il possède une résolution spectrale de 0.3nm, inférieure à la résolution utilisée pour les études photovoltaïques qui seront limitées à 1nm. La lumière est guidée depuis le spectromètre jusqu'à l'échantillon via une fibre optique à une distance d'environ 1cm, contrôlée et jugée manuellement. La lampe utilisée a été caractérisée à l'aide d'un puissance-mètre et l'irradiance (en W/cm²) associée, mesurée en bout de fibre optique, est présentée sur la [figure 3.3](#). Expérimentalement, la puissance de la lampe en dessous de 300nm devient insuffisante pour mesurer quantitativement une tension ou un courant photoinduit, les mesures présentées se limiteront donc à la gamme 300-400 nm dans l'ultraviolet.

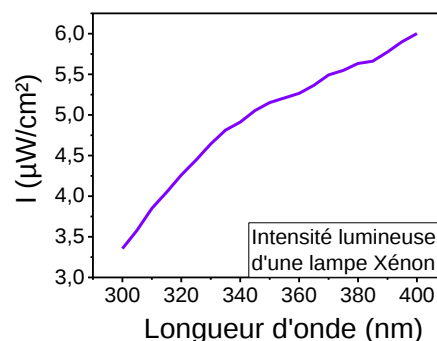
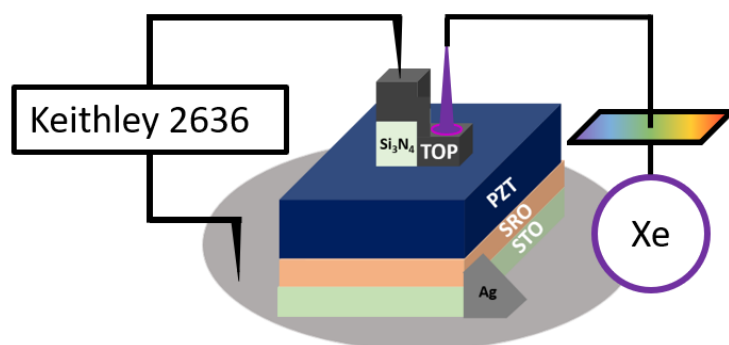


figure 3.2 : schéma du montage de mesures photovoltaïques réalisées au C2N

figure 3.3 : puissance de la lampe de Xenon, utilisée pour les mesures photovoltaïques

3.1.3. Protocole général de mesure

Dans cette section, les différents protocoles de mesures vont être présentés de manière générale. Ils peuvent être séparés en trois catégories, les mesures de courants en court-circuit $I_{V=0}(t)$, les mesures de tensions en circuit ouvert $V_{I=0}(t)$ ainsi que les mesures caractéristiques courant tension $I(V)$. Les mesures sont réalisées à l'aide d'une interface LabVIEW développée précédemment à ces travaux. Le temps de mesure est équivalent au temps de moyennage du Keithley 2636, pendant la mesure de courant ou de tension. Compte tenu des différents ordres mesurés pour le courant, le temps nécessaire au Keithley pour réaliser une mesure de courant peut varier. Le temps de mesure du courant a alors été fixé à 1,3s lors des mesures $I_{V=0}(t)$, qui correspond au temps de mesure nécessaire pour des courants inférieurs au nanoampère. Le temps d'intégration pour la mesure $V_{I=0}(t)$ était quant à lui fixé à 1s.

Un autre aspect général à l'ensemble des mesures est l'application d'une tension de pré-polarisation. En effet, en raison de l'asymétrie des interfaces, il est intéressant et nécessaire de connaître l'état de polarisation de la couche ferroélectrique avant de commencer toute caractérisation. Pour cela, une tension maximale est appliquée (de manière croissante depuis 0V) avant chaque mesure ou chaque série de mesures, et sera minutieusement mentionnée lorsque nécessaire. Néanmoins, le caractère diélectrique de PZT rend l'apparition d'une relaxation inévitable suite au retour de la couche en circuit fermé lors d'une mesure de courant¹¹³. La [figure 3.4 a\)](#) représente la relaxation du courant suite à l'application d'une tension de +3V sur une couche de 130nm de PZT, tandis que la [figure 3.4 b\)](#) représente la relaxation suite à une polarisation à -3V sur le même échantillon. L'échantillon en question (**2719**) a une électrode de Pt de dimension latérale 100x100 μm^2 , d'épaisseur 8nm sur une couche de PZT 52/48 de 130nm épitaxiée sur une électrode basse de SRO (40nm) le tout sur un substrat de STO.

La réponse temporelle du courant suite à fermeture du circuit ($V=0$) peut être approximée par deux formes de modèle¹¹⁴. Le premier historiquement est le modèle de Curie et von Schweidler en 1907¹¹⁵, qui représente la détérioration de la polarisation dans de nombreux matériaux, et porte le nom de système universel :

$$f(t) \propto t^{-n} \quad (3-2)$$

Le second est le système de Debye¹¹⁶, qui a une forme de décroissance exponentielle avec ω_p la fréquence de relaxation :

$$f(t) \propto \exp(-\omega_p t) \quad (3-3)$$

Ce second modèle est très proche d'une première observation de relaxation réalisée en 1863 par Kohlrausch¹¹⁷ qui avait expérimentalement établi la relation :

$$f(t) \propto \exp[-(\omega_p t)^\beta] \quad (3-4)$$

Avec $\beta < 1$. Mathématiquement, l'ajout du coefficient β vient ralentir l'exponentielle décroissante. Les trois modèles sont représentés sur la [figure 3.4](#). Les trois modèles représentent bien la relaxation, avec des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0.97, définis par :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3-5)$$

Où $\hat{y}_i$ représente la valeur de y estimée et $\bar{y}$ la valeur moyenne des y. Le modèle de Kohlrausch avec $\beta = 0.4$ semble être le meilleur pour modéliser la relaxation diélectrique du PZT, avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0.999.

D'un point de vue physique, le système de Debye décrit la décroissance de la polarisation du système, suivant une loi exponentielle, tandis que le modèle universel s'intéresse plus à la perte d'énergie microscopique de chaque dipôle lors d'une transition ou une rotation. Les phénomènes de relaxation diélectrique peuvent être considérés comme un domaine de recherche indépendant. De nombreuses études sont réalisées sur le sujet, comme par exemple sur le coefficient β^{118} et la relaxation diélectrique ne sera pas plus développée dans ce manuscrit. Si l'on considère $\tau_{\text{relaxation}}$ la valeur du temps pour laquelle le courant est réduit de 66%, pour les trois modèles $\tau_{\text{relaxation}}$ est environ égal à 10s. L'objectif étant de ne pas être sensible à cette relaxation lors des mesures photovoltaïques, un temps $10 * \tau_{\text{relaxation}} \sim 100s$ d'attente sera utilisé avant chaque mesure photovoltaïque $I(V=0)(t)$ (en circuit fermé) et $V(I=0)(t)$ (en circuit ouvert).

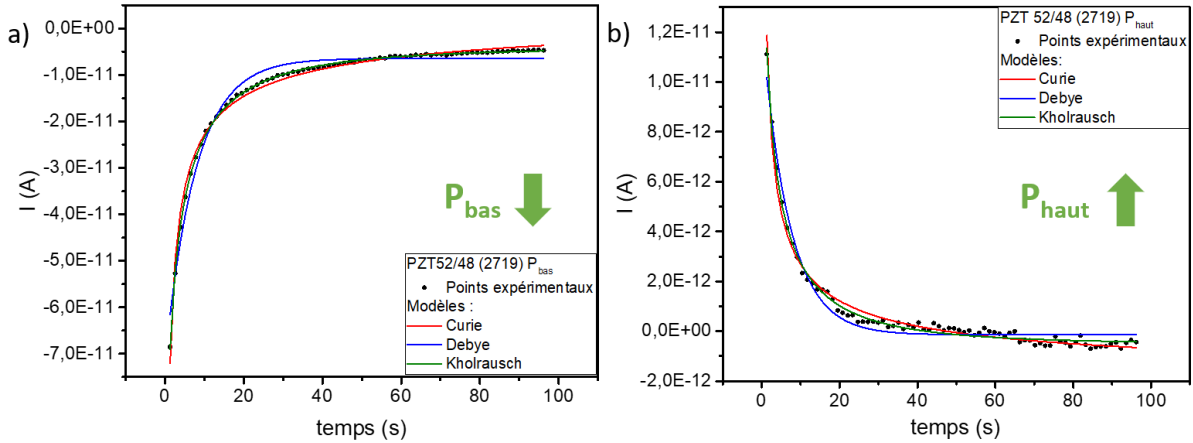
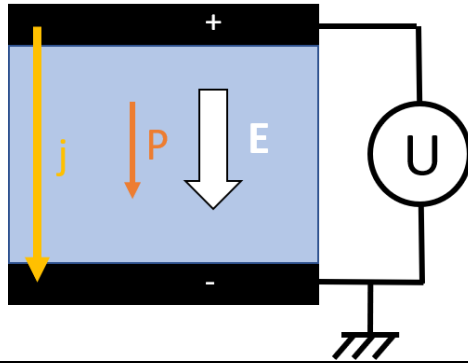


figure 3.4 : Relaxation diélectrique d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719 avec électrode supérieure de platine) après une tension appliquée de a) +3V b) -3V

Les protocoles seront détaillés dans la prochaine section pour un cas classique d'échantillon avec un cycle de polarisation relativement centré sur 0. La figure 3.5 rappelle la convention utilisée dans cette thèse.



Rappel convention
Tension U appliquée > 0
Champ électrique E appliqué > 0
Polarisation vers le bas
Densité de courant j mesurée > 0

figure 3.5 : Schéma de la configuration des mesures avec les conventions utilisées

3.2. Propriétés photovoltaïques de Pt/PZT/SRO

Le premier système étudié est l'échantillon 2719, présenté dans la section précédente. Il est composé d'une couche de PZT dans la phase morphotropique (52/48) d'épaisseur 130nm, épitaxiée sur une électrode basse de SRO (40nm) le tout sur un substrat de STO. Une mesure type de polarisation à 1kHz sur une électrode de platine de dimension 100*100μm² et d'épaisseur 8nm est représentée sur la figure 3.6 b) avec le courant associé représenté sur la figure 3.6 a) (montrant l'apparition de courant de fuite pour des tensions supérieures à +2V). Le décalage du cycle ΔV est défini à partir des deux tensions coercitives comme :

$$\Delta V = V_{coer1} + V_{coer2} \quad (3-6)$$

Dans ce cas, ce dernier est égal à environ 0.7V, induisant un champ électrique de décalage vers le haut. Malgré le champ de décalage présent dans cet échantillon, deux états de polarisation rémanente up et down peuvent être clairement obtenus en fonction du signe de la tension de pré-polarisation appliquée. Les mesures de capacité ont tendance à endommager l'échantillon, et n'ont donc pas été réalisées sur cet empilement.

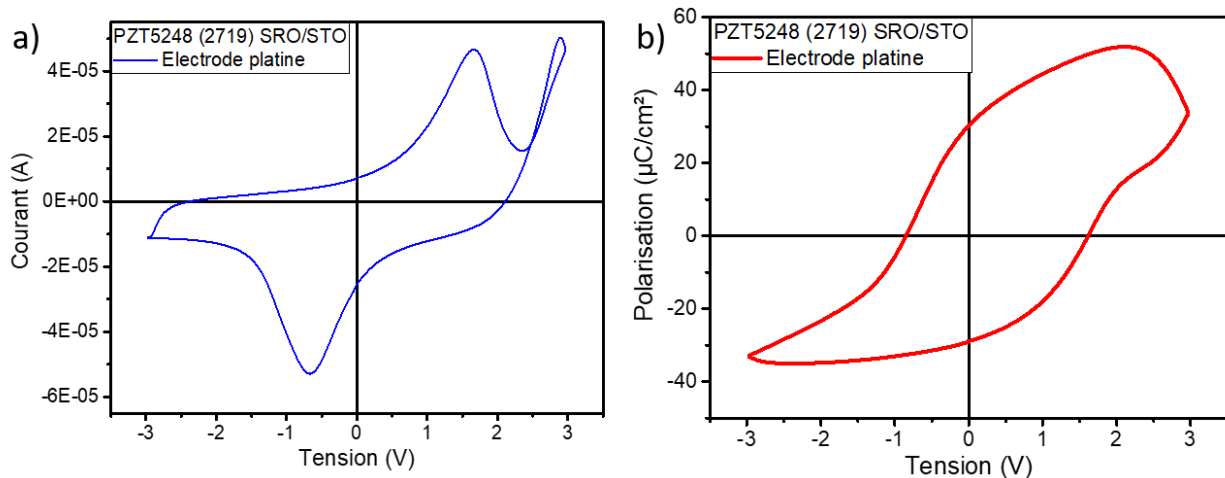


figure 3.6 : Cycle de a) courant b) polarisation d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719 avec électrode supérieure de platine)

3.2.1. Caractérisation I(V) sous éclairement UV

3.2.1.1. Electrode supérieure de platine de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$

La première mesure pouvant être réalisée pour caractériser un échantillon est une mesure simple I(V) sous éclairement. L'éclairage est fixé à 355nm avec une puissance incidente de $5.21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. En amont de la mesure, l'échantillon est polarisé dans le noir. Dans le cas d'une polarisation réalisée avec une tension appliquée de +3V, la mesure I(V) est réalisée de +1V à -1V avec un pas en tension de 0.01V. Pour une polarisation à -3V, la mesure est réalisée de -1V à +1V. Ce protocole permet de maintenir l'état de polarisation. Les résultats sont représentés sur la **figure 3.7 a)**. Les résultats sont symétriques pour les deux états de polarisation. Il est possible d'en extraire deux valeurs pour chaque état, à savoir $I(V=0)$ ainsi que $V(I=0)$, représenté sur la **figure 3.7 b)**. Pour l'état de polarisation P_{bas} (pré-polarisation à +3V), un courant de court-circuit $I(V=0)_{\text{bas}} = -226 \text{ pA}$ et une tension de circuit ouvert $V(I=0)_{\text{bas}} = 0.11 \text{ V}$ sont obtenus, des valeurs proche de $I(V=0)_{\text{haut}} = 192 \text{ pA}$ et $V(I=0)_{\text{haut}} = -0.11 \text{ V}$ pour l'état de polarisation P_{haut} (pré-polarisation à -3V), résumées sur la **table 3-3**.

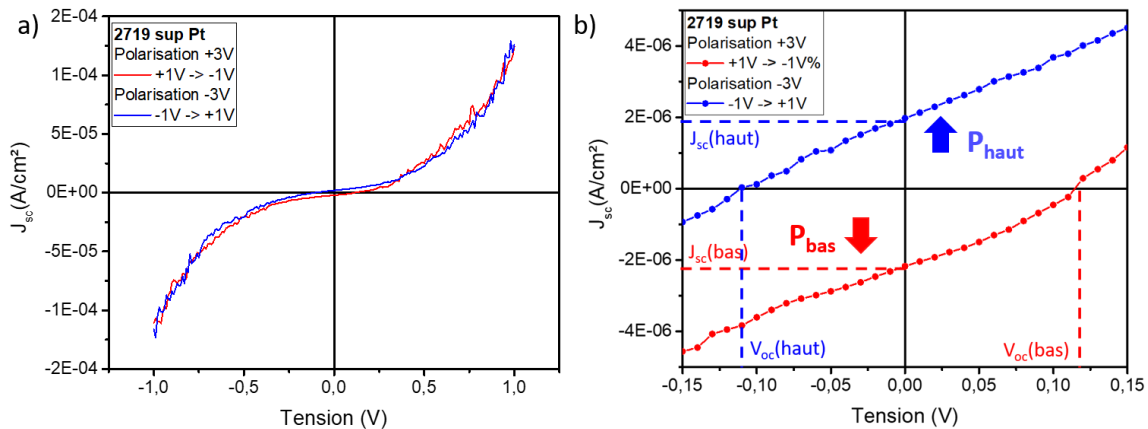


figure 3.7 : a) Caractéristiques I(V) d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719 avec électrode supérieure de platine) excitée à 355nm après polarisation à $\pm 3 \text{ V}$ b) Tracé sur la plage $\pm 0.15 \text{ V}$.

PZT(52/48)/Pt (2719) - 355nm	J_{sc} ($10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)
Polarisation vers le haut	1,92	-0,11
Polarisation vers le bas	-2,26	0,11

table 3-3 : Caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc}) d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719 avec électrode supérieure de platine) éclairée à 355nm avec une puissance incidente de $5.21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Ces résultats s'expliquent par la présence d'une polarisation rémanente. Suite à l'étape de pré-polarisation (schématisée pour +3V sur la **figure 3.8**) la polarisation rémanente → vers le bas induit un champ dépolarisation E_{dep} → vers le haut. Lors de l'excitation UV, dans le cas d'un circuit fermé ($V=0$), les charges vont être libres de circuler. Suite à la séparation des paires électrons-trous, les charges vont migrer dans la direction du champ présent, c'est-à-dire selon E_{dep} vers l'électrode supérieure, résultant en un

courant $I(V=0)_{\text{bas}}$ négatif. Dans le cas d'un circuit ouvert, les charges ne seront pas libres de circuler après leurs séparations, et vont tendre à écranter le champ présent, résultant en une tension photoinduite $V(I=0)_{\text{bas}}$ positive.

Les résultats de densité de courant J_{sc} et de V_{oc} ont des signes opposés et des amplitudes quasi égales dans les deux états de polarisation. Ce résultat montre que la migration des charges est dominée par le champ dépolarisant. En effet cet échantillon possède un faible champ de décalage vers le haut (figure 3.6 b)). La valeur légèrement supérieure de J_{sc} pour l'état de polarisation bas coïncide avec la présence d'un champ de décalage vers le haut. Quantitativement, la valeur de commutabilité du courant photoinduit ($J_{\text{haut}}/J_{\text{bas}}$) est de 85%. La mesure de courant sous illumination permet donc de lire le sens de la polarisation sans application de champ électrique.

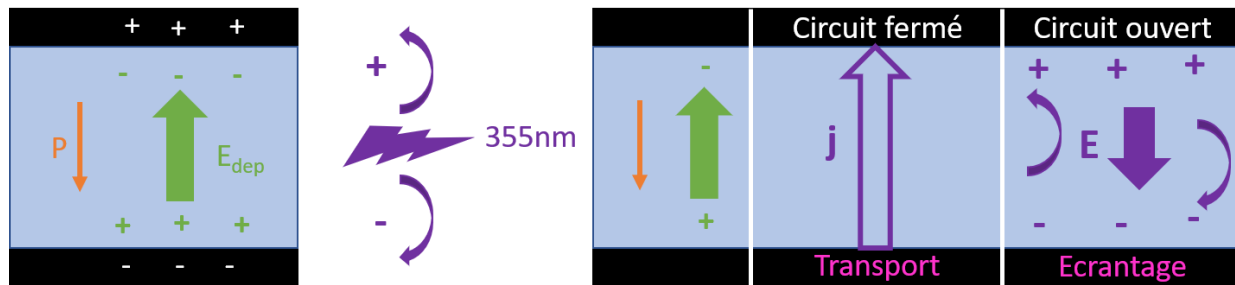


figure 3.8 : représentation schématique de $I(V=0)$ (circuit fermé) et $V(I=0)$ (circuit ouvert).

A partir d'une caractérisation $I(V)$ sous éclairage, il est possible de quantifier la qualité d'une couche photovoltaïque. Pour cela, son facteur de remplissage (FF pour fill factor) est défini par :

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc}J_{sc}} \quad (3-7)$$

Avec P_m est la puissance maximum surfacique disponible. La puissance surfacique est définie par le produit de la densité de courant par la tension représentée sur la figure 3.9. La mesure $I(V)$ y est également représentée sous forme « photovoltaïque », en valeur absolue dans le cadran d'intérêt. La couche de PZT(52/48)/Pt (échantillon 2719) illuminée à 355nm a un FF de 32% dans l'état bas et 30% dans l'état haut. Pour référence, le facteur de remplissage d'une cellule à base de silicium est d'environ 80%.

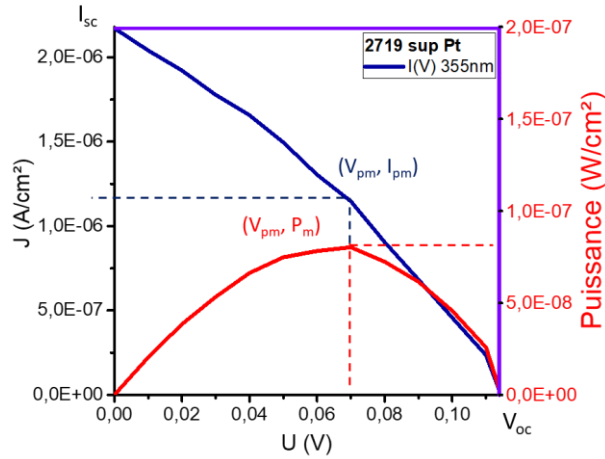


figure 3.9 : Mesure $I(V)$ d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719 avec électrode supérieure de platine) éclairée à 355nm dans l'état de polarisation vers le bas avec la puissance $P(V)$ équivalente en rouge

3.2.1.2. Petite électrode supérieure de platine de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$

Afin d'augmenter les caractéristiques photovoltaïques de la couche de PZT(52/48) de l'échantillon 2719 comprise entre une électrode de platine et de SRO, une première stratégie employée consiste à diminuer la taille dans le plan de l'électrode de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ à $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Les propriétés ferroélectriques, présentées sur la figure 3.10, sont similaires à celles pour l'électrode de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, si ce n'est que les courants de fuite sont plus faibles. La tension de décalage du cycle est égale à $\Delta V = -0,1\text{V}$.

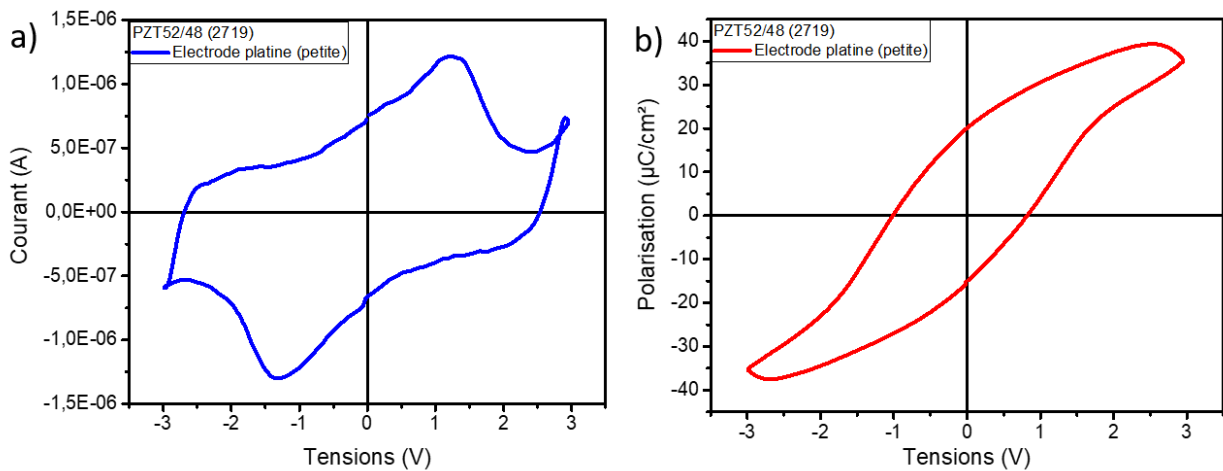


figure 3.10 : Cycle de a) courant b) polarisation d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une petite électrode supérieure de platine (dimensions latérales $20 \times 20 \mu\text{m}^2$)

La figure 3.11 a) représente la caractéristique $I(V)$ de l'échantillon avec l'électrode supérieure de platine de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Les caractéristiques photovoltaïques J_{sc} et V_{oc} sont environ 4 fois supérieures dans le cas de la petite électrode de platine, répertoriées sur la table 3-3. Avec une surface d'électrode 25 fois plus petite, le nombre de défauts dans le volume de PZT sondé est minimisé, causant de manière générale

des courants de fuite plus faibles. Sous illumination, cette différence va se traduire par une augmentation d'un facteur 10 de la puissance maximale que peut délivrer une même couche de PZT. Cependant, si les valeurs de P_m sont en effet supérieures dans les deux états de polarisation pour la petite électrode, le facteur de remplissage FF est inférieur à la valeur obtenue pour l'électrode $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

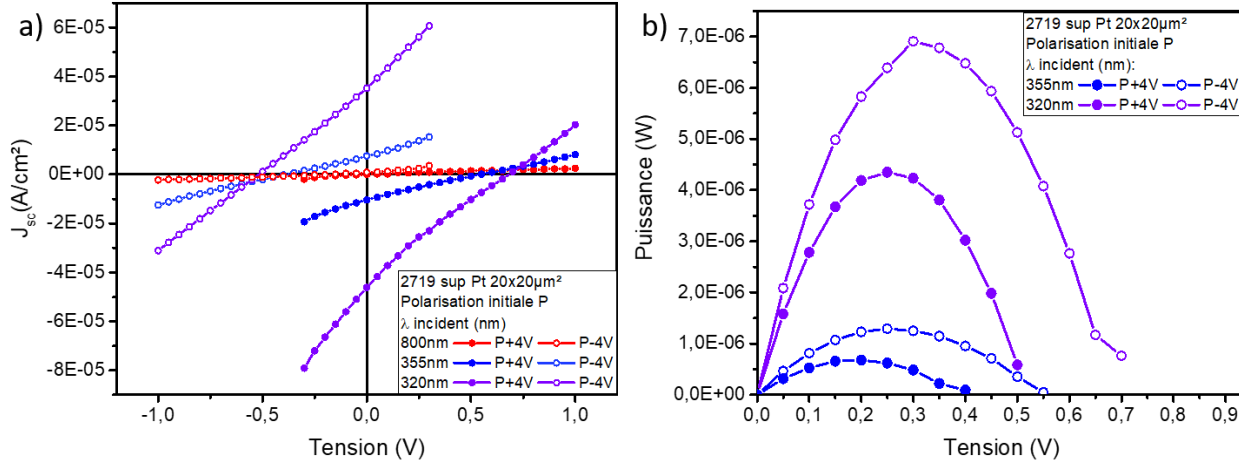


figure 3.11 : Mesure $I(V)$ d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une petite électrode supérieure de platine (dimensions latérales $20 \times 20 \mu\text{m}^2$) éclairée à 800-355-300nm après une polarisation à $\pm 4V$ b) Puissance équivalente

Une autre méthode consiste à modifier la longueur d'onde. Augmenter l'énergie incidente des photons augmente l'absorption par la couche du PZT, et doit donc naturellement induire des caractéristiques photovoltaïques supérieures. La différence entre les deux longueurs d'onde 320 et 355nm pour l'échantillon 2719 avec une petite électrode de platine ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) est représentée en puissance sur la **figure 3.11 b)**.

PZT(52/48)/Pt (2719)	J_{sc} (10^{-6}A/cm^2)	V_{oc} (V)	P_m (10^{-8}W/cm^2)	FF (%)
$100 \times 100 \mu\text{m}^2$ P haut 355nm	-2,26	0,11	8,03	32
$100 \times 100 \mu\text{m}^2$ P bas 355nm	1,92	-0,11	6,25	30
$20 \times 20 \mu\text{m}^2$ P haut 355nm	-10,4	0,55	130	23
$20 \times 20 \mu\text{m}^2$ P bas 355nm	7,52	-0,4	67,8	23
$20 \times 20 \mu\text{m}^2$ P haut 320nm	-46,2	0,7	690	21
$20 \times 20 \mu\text{m}^2$ P bas 320nm	35,2	-0,5	434	25

table 3-4 : Caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc}) d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de platine, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ou $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, éclairée à 355nm avec une puissance incidente de $5.21 \mu\text{W/cm}^2$ ou à 320nm avec une puissance incidente de $4.26 \mu\text{W/cm}^2$

3.2.2. Dépendance du photocourant en longueur d'onde

3.2.2.1. Dépendance en longueur d'onde

Le courant photoinduit a ensuite été mesuré en fonction de la longueur d'onde incidente, comme représenté sur la **figure 3.12 a)** pour l'électrode de platine de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Suite à une pré-polarisation de

l'échantillon avec une tension appliquée de +3 ou -3V sur l'électrode supérieure, une mesure de courant en fonction du temps est démarrée. Comme vu dans la section I.2, un délai de 100 secondes est attendu en circuit fermé pour permettre la relaxation suite à l'application de la tension, représenté dans l'encadré en gris. A $t=100\text{sec}$, la longueur d'onde incidente est fixée à 600nm, et est changée toutes les 7 secondes avec un pas de 2nm jusqu'à 300nm. Les résultats peuvent ainsi être représentés en fonction de la longueur d'onde **figure 3.12 b**), avec une normalisation par la surface de l'électrode supérieure pour obtenir la densité de courant équivalente.

L'objectif de commencer la mesure à 600nm est de bien décrire la zone de non absorption, aux alentours de 400-450nm, qui est caractérisée par un courant photoinduit inférieur à 10pA. Pour des énergies incidentes inférieures (longueur d'onde $\sim 550\text{nm}$), un faible courant est mesuré. Les niveaux excités correspondent aux niveaux de photoluminescence verte. Ces niveaux ont été mesurés expérimentalement dans le PTO par mesure d'émission¹¹⁹ et prédits théoriquement^{120–122}. Ces niveaux dans la bande interdite proviennent de la distorsion de la maille pérovskite, créant pour le titane et l'oxygène de nouveaux niveaux, séparés d'une énergie d'environ 2.3eV, correspondant au vert. Ces niveaux sont responsables d'un photocourant, plus faible de deux ordres de grandeurs que le courant photogénéré par excitation à des énergies supérieures à la bande interdite. Même si une attention particulière ne sera pas portée à cette gamme d'absorption dans le vert au cours de cette thèse, il peut néanmoins être mentionné que le courant ainsi généré suit aussi le sens du champ dépolarisant fixé par la polarisation, comme il a été vu dans la section précédente.

Pour des longueurs d'ondes incidentes dans l'ultraviolet ($\lambda < 400\text{nm}$), des courants photoinduits allant jusqu'au nanoampère sont générés. Pour une étude plus quantitative de ces courants, il est nécessaire de considérer les coefficients d'absorption et de réflexion des différentes couches, ainsi que le spectre d'émission de la lampe.

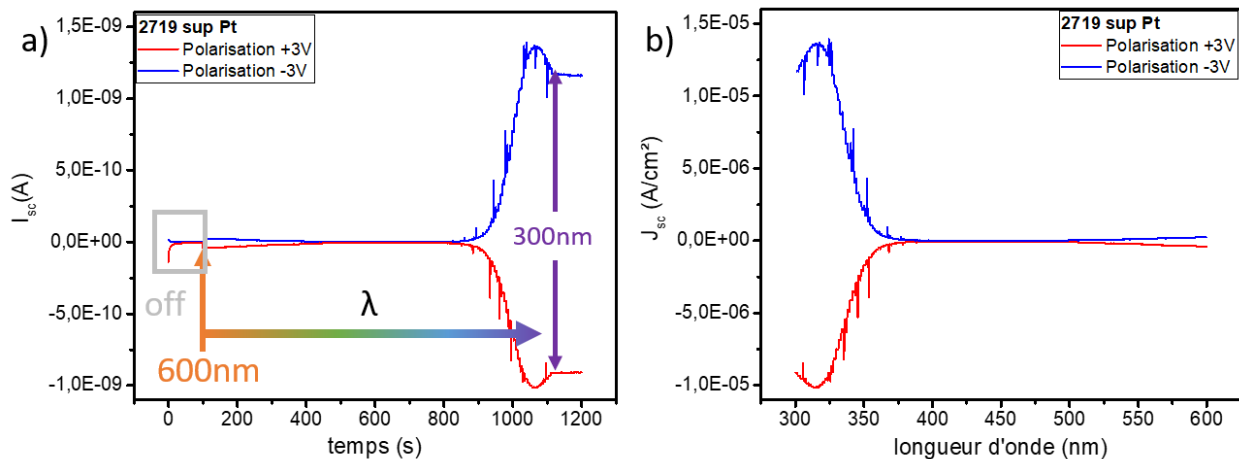


figure 3.12 : mesure de courant photoinduit d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de platine, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, après une polarisation à $\pm 3\text{V}$ a) en fonction du temps pour différentes longueurs d'onde incidentes b) tracé en fonction de la longueur d'onde.

En connaissant les propriétés optiques de la couche de PZT et de l'électrode supérieure (**table 3-1**), ainsi que les propriétés de la lampe émettrice (**figure 3.3**), il est possible de convertir le photocourant en

un nombre d'électrons générés par photon. Premièrement, il est possible de remonter au nombre de photons incidents sur l'échantillon. En considérant (1) une fluence équivalente en condition de mesure et en condition d'étalonnage (distances fibre-échantillon et fibre-puissance mètre égales), (2) une fluence équi-répartie sur l'ensemble de la surface (à la place d'un profil gaussien), (3) que seuls les photons absorbés dans l'épaisseur sous l'électrode supérieure contribuent au courant (équivalent à un pilier de surface $S=100*100\mu\text{m}^2$), le nombre N_i de photons incidents par seconde normalement à la surface de l'échantillon peut s'écrire :

$$N_i(\lambda) = \frac{I_i(\lambda) * S}{E_{ph}} \quad (3-8)$$

Avec I_i l'intensité incidente, S la surface du système et E_{ph} l'énergie d'un photon. Les coefficients de réflexion pour les interfaces air/platine et platine/PZT pour une illumination normale à la surface s'écrivent :

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad (3-9)$$

Et les absorptions des différentes couches :

$$A = (1 - e^{-\alpha(\lambda)*d}) \quad (3-10)$$

Avec $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption de la couche d'épaisseur d .

Le nombre de photons absorbés par la couche de PZT en une seconde se réécrit :

$$N_{ph}(\lambda) = N_i(\lambda) * (1 - R_{air-pt}) * (1 - A_{pt}) * (1 - R_{pt-PZT}) * A_{PZT} \quad (3-11)$$

Le nombre d'électron générés par nombre de photons absorbés η_{IQE} s'écrit sous la forme :

$$\eta_{IQE} = \frac{I}{e} * \frac{1}{N_{ph}} \quad (3-12)$$

Ce paramètre est également appelé efficacité quantique interne, et est représenté sur la [figure 3.13 a\)](#). Tout d'abord, la forme du pic de courant photoinduit qui présentait un maximum en longueur d'onde est modifiée, cela provenant d'une combinaison fortuite entre une augmentation de l'absorption du PZT, une diminution de la transmission de l'électrode supérieure et une diminution de l'intensité incidente de la lampe pour des valeurs de longueurs d'onde plus élevées. A présent, le nombre d'électrons participant au photocourant généré par photons augmente en fonction de l'énergie de photon incidente. L'absorption juste en dessous du gap ($\sim 380\text{nm}$) provient des défauts présents dans la bande interdite. Cette expression pour η_{IQE} conduit à une valeur maximale de 42 électrons générés par photon. Cette valeur aberrante (puisque supérieure à 1) provient des trois hypothèses faites précédemment. Pour obtenir des valeurs plus réalistes, un système plus précis de positionnement de la fibre est nécessaire dans les trois dimensions, réduisant les effets des hypothèses (1) et (2). Pour l'hypothèse (3) un échantillon gravé jusqu'à l'électrode basse autour de l'électrode supérieure pourrait être une solution, ou une focalisation plus importante du spot lumineux. Pour une comparaison plus évidente, les nombres d'électrons générés par photon pour les deux états de polarisations sont représentés normalisés par $\max(\eta_{IQE})$ (valeur dans l'état -3V) sur la [figure 3.13 b\)](#). Malgré un léger décalage des valeurs maximums, on peut considérer que ce système PZT/Pt

produit des photocourants quasiment réversibles par retournement de la polarisation du PZT. De plus, le rapport entre les deux valeurs maximales de η_{IQE} est égal à 78%, proche de la valeur de commutabilité mesurée à partir de la mesure $I(V)$ présentée dans la [figure 3.7](#).

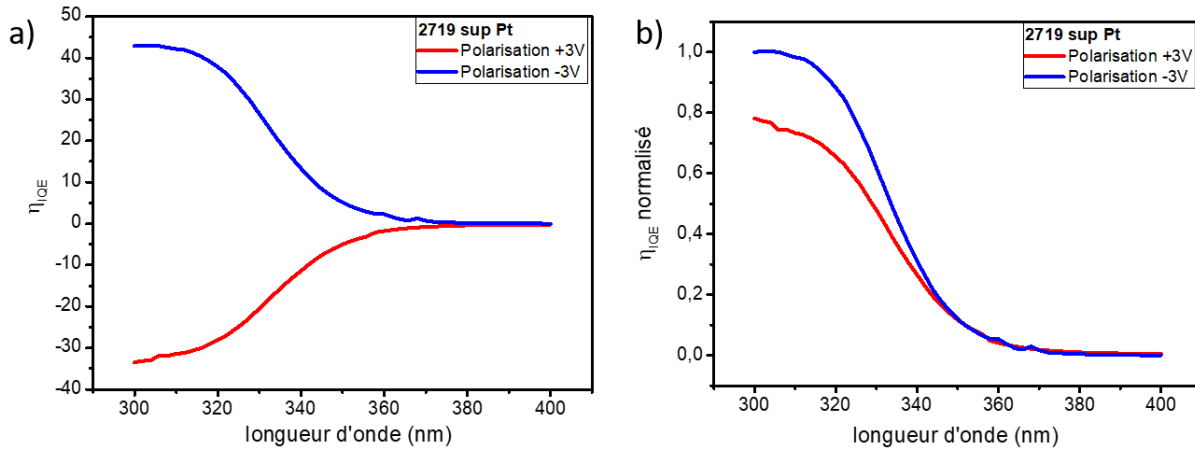


figure 3.13 : a) Efficacité quantique interne η_{IQE} en fonction de la longueur d'onde b) Efficacité quantique interne normalisée par $\max(\eta_{IQE})$ en fonction de la longueur d'onde, pour une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de platine, de dimension $100 \times 100 \mu m^2$, après une polarisation à $\pm 3V$

3.2.2.2. Dynamique et stabilité

Sur l'ensemble des résultats photovoltaïques dans le PZT publiés au cours de ces dernières années, relativement peu mentionnent leurs dynamiques temporelles. Un des premiers résultats sur PZT dopé lantane¹²³ montre des courant photoinduits transitoires, avec des courants positifs mesurés suite à une excitation UV, suivi par une décroissance et enfin un pic de courant négatif lorsque les UV sont éteints. Ce phénomène a également été observé vingt ans plus tard⁶⁴. Cao et al.¹²⁴ présentent au contraire des dynamiques stables sur PZT, avec un léger pic de courant immédiatement après le début de l'excitation UV.

Pour confirmer que les résultats présentés dans la partie précédente sont effectivement liés au changement de longueurs d'onde, des mesures de dynamiques ont été réalisées sur le même échantillon. Pour cela, l'échantillon est polarisé à $\pm 3V$, puis une mesure $I(t)_{V=0}$ est faite. Pendant environ 100sec, le circuit est maintenu en circuit fermé pour permettre la relaxation diélectrique. Une fois le courant stable, l'échantillon est éclairé par des UV à une longueur d'onde spécifique, et le courant est mesuré pendant environ 100 sec, comme représenté sur la [figure 3.14](#) pour les deux états de polarisation. L'application des UV est centrée sur $t=0$.

Premièrement, la dépendance en longueur d'onde précédente est retrouvée dans ces résultats. Le courant photoinduit est maximal à $\lambda=320nm$, décroît légèrement pour $\lambda<320nm$ et décroît fortement à plus grande longueur d'onde $\lambda>320nm$. Suite à l'illumination de l'échantillon, le courant photoinduit augmente dans un intervalle d'une seconde, et reste stable pendant 100sec. Ce résultat exclut donc tout effet dynamique dans la mesure précédente.

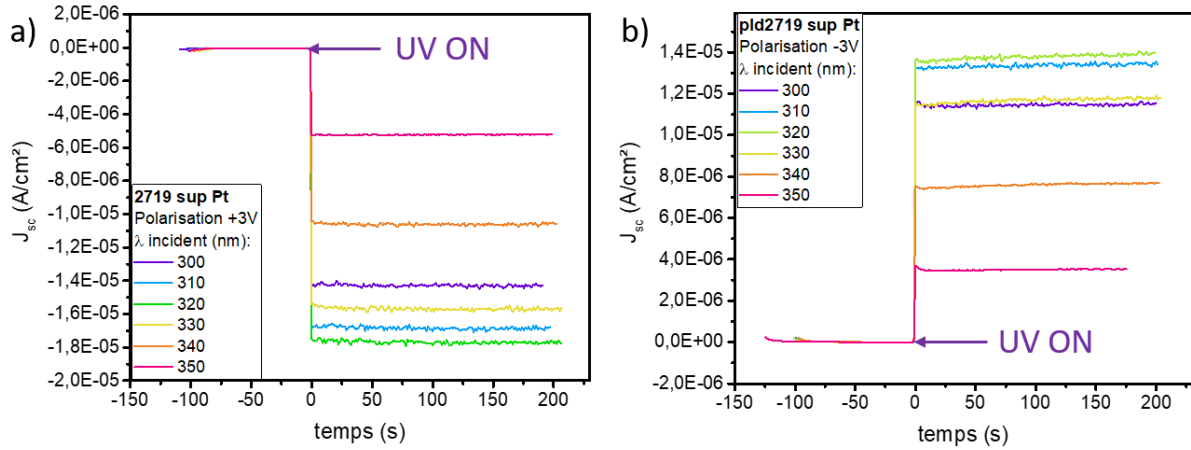


figure 3.14 : Mesure de $J_{V=0}(t)$ ($J_{sc}(t)$) d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de platine, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, illuminée à différentes longueurs d'onde après une polarisation à a) +3V b) -3V.

3.2.3. Dépendance de la tension photoinduite en longueur d'onde

Pour conclure sur les caractérisations photovoltaïques de cet échantillon, un protocole identique a été suivi pour les mesures de tensions photoinduite V_{ph} et leurs dépendances en longueurs d'ondes. Tout d'abord la tension photoinduite V_{oc} générée par la couche mince ferroélectrique en condition de circuit ouvert ($V(I=0)$) a été mesurée, présenté sur la [figure 3.15 a\)](#). Comme précédemment, l'échantillon est préalable polarisé à une tension $\pm 3V$. Environ 100 secondes sont attendues en condition de circuit ouvert sans lumière avant de commencer l'excitation lumineuse, dans ce cas de 600nm à 300nm avec un pas de 2nm. Pour des longueurs d'onde proches du gap, représentées sur la [figure 3.15 b\)](#), la tension photoinduite augmente avec l'énergie incidente, et cela malgré un nombre de photons absorbés par seconde moins important. Pour les deux états de polarisation, les tensions photoinduites sont quasiment symétriques, en accord avec les mesures précédentes de photocourant. De même, les mesures de dynamiques de tensions photoinduite V_{oc} en circuit ouvert sont également stables en fonction du temps, représentées sur les [figure 3.15 c-d\)](#) pour les deux états de polarisation.

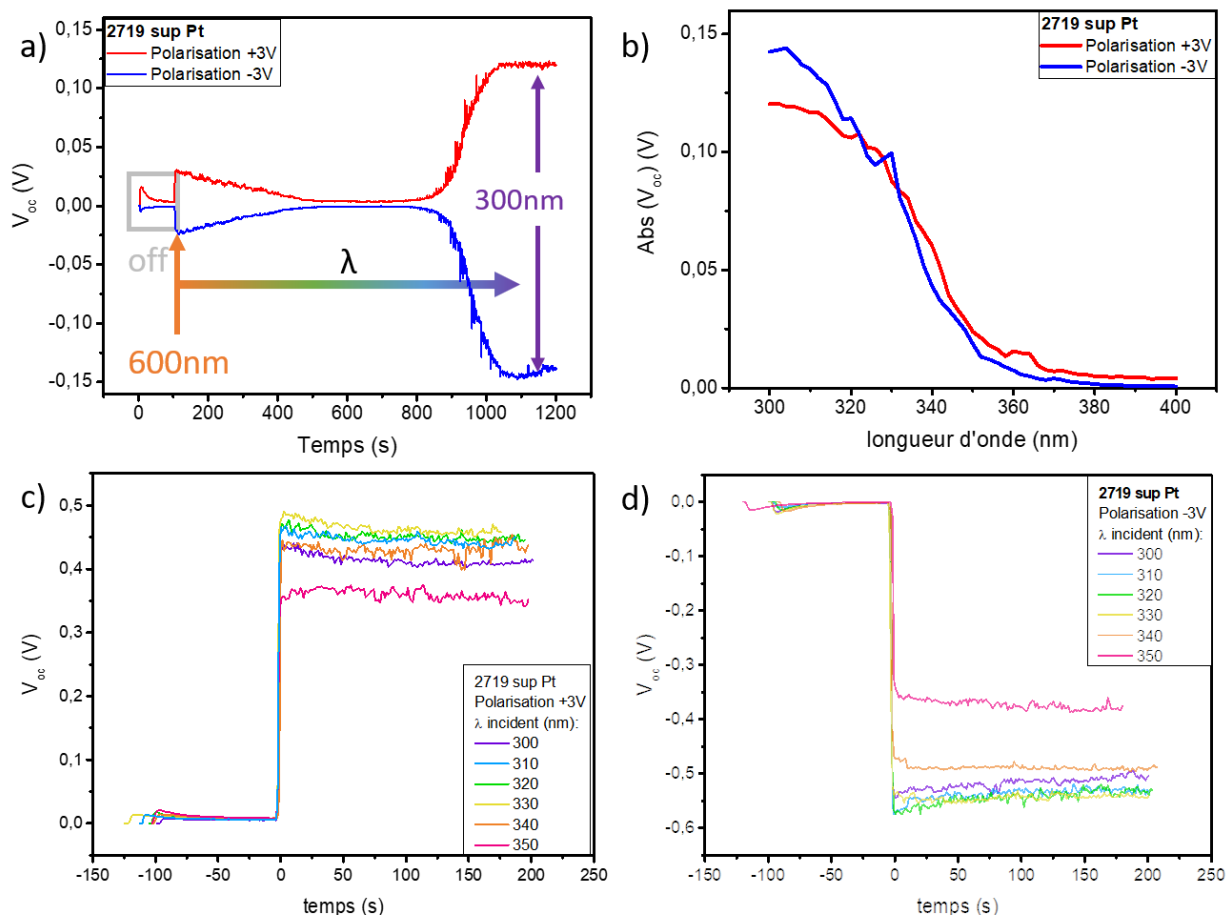


figure 3.15 : Caractéristique photovoltaïque V_{oc} d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de platine, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. a) V_{oc} en fonction du temps (en faisant varier la longueur d'onde) et b) tracé correspondant en fonction de la longueur d'onde ; V_{oc} en fonction du temps pour différentes longueurs d'ondes incidentes (éclairage à $t>0$) après une polarisation à c) +3V d) -3V.

3.2.4. Résumé sur les propriétés photovoltaïques de Pt/PZT/SRO

Dans cette section, les propriétés photoélectriques du PZT52/48 compris entre une électrode de platine et une de SRO ont été caractérisées, à savoir la densité de courant en court-circuit J_{sc} et sa tension en circuit ouvert V_{oc} . Le PZT 52/48 possède dans cette configuration deux états rémanents de polarisation bien définis. Les densités de courants photoinduites dans ces deux états sont opposées en signes, et proches en amplitude. Le protocole ne permet cependant pas d'extraire de valeur d'efficacité quantitative due à la mauvaise estimation du nombre de photons absorbés, néanmoins des facteurs de remplissage FF de 32% et des commutabilités de 85% sont atteintes. Les caractéristiques photoélectriques dépendent de la longueur d'onde incidente, dans une gamme de 300-400nm : plus l'énergie des photons incidents est importante, meilleures sont les densités de courant et les tensions photoinduites. Les mesures de J_{sc} et de V_{oc} au cours du temps montrent une stabilité à l'échelle de la dizaine de secondes.

3.3. Propriétés photovoltaïques de ITO/PZT/SRO

Le second dispositif étudié se base sur le même échantillon, c'est-à-dire le **2719** (un film de PZT 52/48 de 130nm sur une électrode basse de SRO 40nm sur substrat de STO), mais cette fois-ci avec une électrode supérieure de ITO, de dimensions latérales $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et d'épaisseur 20nm. Les cycles d'hystérésis de polarisation et de courant équivalent sont représentés respectivement sur les [figure 3.16 a et b](#)). Le décalage de cycle ΔV est estimé à -2.8V, rendant ce système fortement asymétrique. Par conséquent, le système ne présente pas deux états de polarisation rémanente bien distincts. Alors que l'état de polarisation rémanente vers le bas est bien défini, il n'est pas possible d'induire un état rémanent de polarisation vers le haut. L'objectif de cette section sera de comparer les mesures photoélectriques de ce système avec le système symétrique (avec Pt) présenté auparavant.

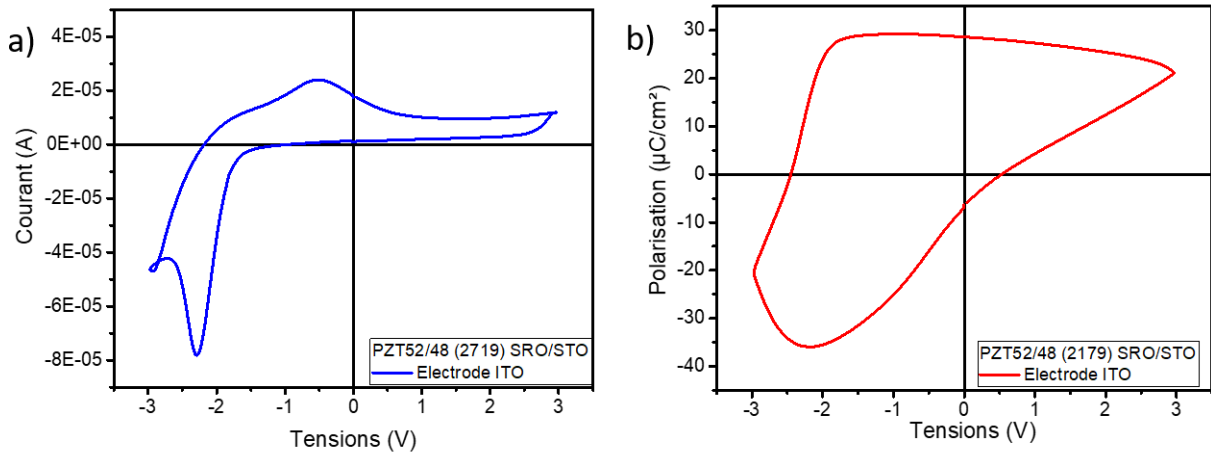


figure 3.16 : Cycle de a) courant b) polarisation d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

3.3.1. Caractérisation I(V) sous éclairement UV

3.3.1.1. Electrode supérieure d'ITO de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$

La première mesure réalisée est une mesure I(V) sous éclairement à 355nm avec une puissance incidente de $5.21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, représenté sur la [figure 3.17 a](#)). En suivant de façon similaire le protocole de la partie II.1., les mesures sont réalisées après une première pré-polarisation suivie de 100secondes en circuit fermé, et de -1V à +1V, ou bien de +1V à -1V, pour les deux états de polarisation à -3V et +3V respectivement. Pour les deux états de polarisation, des densités de courants photoinduites J_{sc} négatives sont mesurées, avec $J_{sc}(+3V) = -1.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $J_{sc}(-3V) = -1.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. De même, dans les deux cas, des tensions de circuit ouvert V_{oc} positives sont mesurées, $V_{oc}(+3V) = 110\text{mV}$ et $V_{oc}(-3V) = 70\text{mV}$, représenté dans la gamme de tensions [-0,1V ; 0,25V] sur la [figure 3.17 b](#)). L'ensemble des valeurs est répertorié dans la [table 3-5](#).

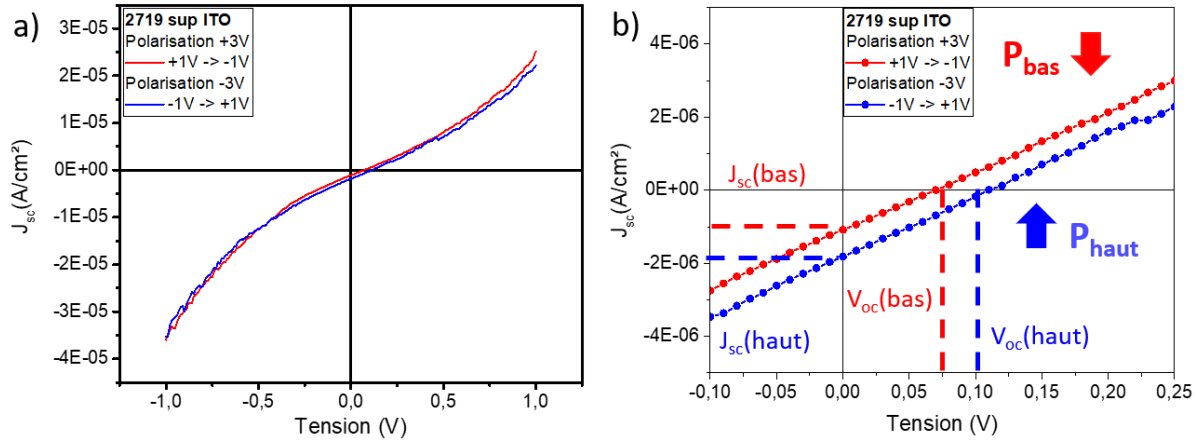


figure 3.17 : a) Caractéristiques $I(V)$ d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ éclairée à 355nm après polarisation $\pm 3V$ b) Tracé sur la plage $\pm 0,15V$.

PZT(52/48)/ITO (2719) - 355nm	J_{sc} ($10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)
Pré-polarisation à -3V	-1,80	0,11
Pré-polarisation à +3V	-1,06	0,07

table 3-5 : Caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc}) d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ éclairée à 355nm avec une puissance incidente de $5.21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Contrairement au cas précédent avec une électrode de platine, les valeurs de densité de courant photoinduites J_{sc} et de tensions photoinduites V_{oc} ont le même signe dans les deux états de polarisation. Ces résultats s'expliquent par la présence d'un champ de décalage E_{dec} important $\rightarrow$. Equivalent à une tension appliquée de +2,8V aux bornes de la couche ferroélectrique, ce champ est orienté vers le bas. Dans l'état de polarisation vers le bas (après une pré-polarisation de +3V), le courant photoinduit, de signe négatif, est donc défini par le sens du champ dépolarisant (vers le haut) (figure 3.18). Dans l'état de polarisation après une pré-polarisation de -3V, le champ de décalage est tel que la polarisation est aussi orientée vers le bas, induisant un courant photoinduit, de signe négatif, défini par le sens du champ dépolarisant (vers le haut). Ainsi pour les deux états de pré-polarisation, le champ dépolarisant orienté vers le haut induit un courant J_{sc} négatif et une tension V_{oc} positive.

Les résultats de densité de courant J_{sc} et de V_{oc} ont des signes égaux et des amplitudes proches, mais légèrement différentes. La valeur de J_{sc} dans l'état +3V est inférieure à celle dans l'état -3V. Ce résultat est surprenant, car la polarisation dans l'état +3V est certainement plus élevée que dans l'état -3V, ce qui devrait donner un champ dépolarisant supérieur et des valeurs de courant et tension photoinduites supérieures en valeur absolue. Cette observation constitue une première indication concernant la stabilité de l'état de polarisation. Ce point sera discuté en détail dans la sous-section III-3)

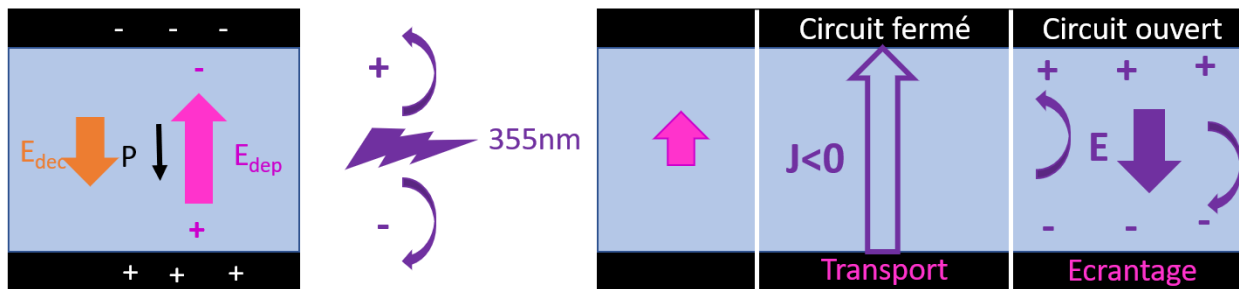


figure 3.18 : représentation schématique de $I(V=0)$ (circuit fermé) et $V(I=0)$ (circuit ouvert).

3.3.1.2. Petite électrode supérieure d'ITO de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$

Afin d'augmenter les caractéristiques photovoltaïques de la couche de PZT52/48 de l'échantillon 2719 comprise entre une électrode d'ITO et une électrode de SRO, et de confirmer les résultats précédents, une électrode d'ITO de dimensions $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ a été étudiée. La figure 3.119 a) représente les caractéristiques $J(V)$ sous trois éclairagements différents, aux longueurs d'onde de 800, 355 et 320nm. Les caractéristiques photovoltaïques J_{sc} et V_{oc} sont supérieures dans le cas de la petite électrode d'ITO, d'un facteur pouvant aller jusqu'à 13 pour J_{sc} et 3 pour la tension V_{oc} , et répertoriées sur la table 3-3. Cette différence se traduit par une augmentation d'un facteur 40 de la puissance maximale que peut délivrer un même dispositif ITO/PZT/SRO. Comme précédemment, le facteur de remplissage (FF) reste identique pour les deux tailles d'électrodes, égal à 25%.

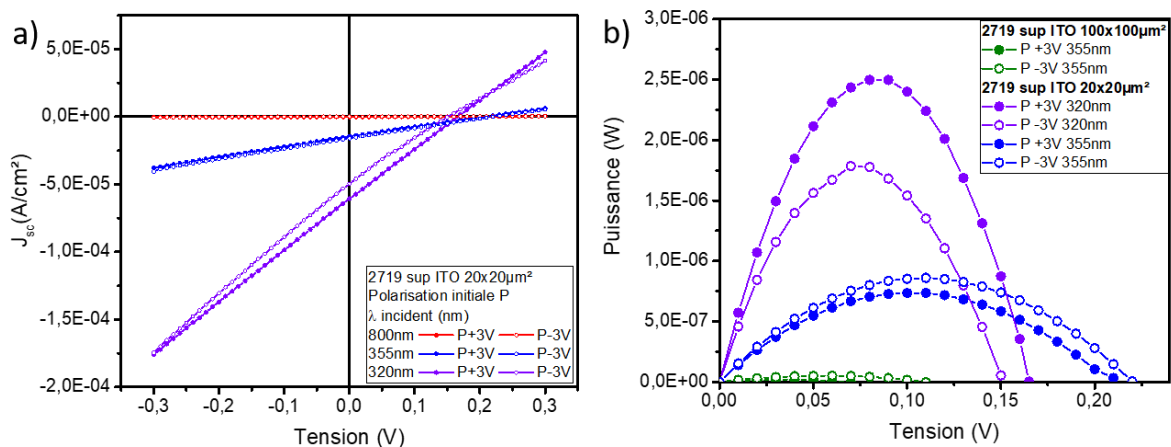


figure 3.19 : Mesure $I(V)$ d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une petite électrode supérieure de ITO, de dimension $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ éclairée aux longueurs d'onde 800, 355 et 320nm après une polarisation à $\pm 3V$ b) Puissance équivalente comparée aux résultats avec l'électrode de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$

Le résultat particulier mentionné précédemment, où les caractéristiques photovoltaïques sont supérieures dans l'état de pré-polarisation à -3V se retrouve également dans les résultats sur la petite électrode éclairé à 355nm, mais l'inverse est observé sous éclairage à 320nm. En effet, dans les résultats de la figure 3.119 b), représentant la puissance en fonction de la tension appliquée pour les différentes

électrodes, états de pré-polarisation et longueurs d'onde incidentes, les caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} et V_{oc}) de l'état de pré-polarisation à +3V sont plus élevées que celles de l'état de pré-polarisation à -3V lors d'une illumination à 320nm. Ces résultats ouvrent la discussion vers une dépendance en longueur d'onde non plus seulement des caractéristiques photovoltaïques, mais également de leurs différences entre les deux états de pré-polarisation. Cet aspect sera également mentionné dans les différences de dynamiques dans la partie III.2).

PZT(52/48)/ITO (2719)	J_{sc} ($10^{-6}A/cm^2$)	V_{oc} (V)	P_m ($10^{-8}W/cm^2$)	FF (%)
100x100 μm^2	-1,80	0,11	5,20	26
Pré-polarisation à -3V, 355nm				
100x100 μm^2	-1,06	0,07	1,87	25
Pré-polarisation à +3V, 355nm				
20x20 μm^2	-15,9	0,22	86	25
Pré-polarisation à -3V, 355nm				
20x20 μm^2	-14,6	0,21	73,6	24
Pré-polarisation à +3V, 355nm				
20x20 μm^2	-60,1	0,17	178	17
Pré-polarisation à -3V, 320nm				
20x20 μm^2	-48,9	0,15	250	34
Pré-polarisation à +3V, 320nm				

table 3-6 : Caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc}) d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure d'ITO, de dimension 100x100 ou 20x20 μm^2 , éclairée à 355nm avec une puissance incidente de 5.21 $\mu W/cm^2$ ou à 320nm avec une puissance incidente de 4.26 $\mu W/cm^2$

3.3.2. Dépendance des caractéristiques photovoltaïques en longueur d'onde

3.3.2.1. Densité de courant photoinduite J_{sc}

L'influence importante du champ de décalage E_{dec} résultant en deux états de polarisation rémanents quasiment identiques, et donc en des valeurs J_{sc} et V_{oc} de mêmes signes dans les deux états de pré-polarisation pour la couche de SRO/PZT(52/48)/ITO (échantillon 2719) est confirmée par les mesures de J_{sc} et V_{oc} en fonction de la longueur d'onde. La densité de courant photoinduite J_{sc} en fonction de la longueur d'onde incidente est tracée sur la [figure 3.20](#). Suite à la pré-polarisation, le courant de relaxation est dans le sens attendu ([figure 3.4](#)) à savoir négatif pour une pré-polarisation à tension positive et positif pour une pré-polarisation à tension négative. Après l'excitation à 600nm, bien en dessous de la bande interdite, le sens du courant commence à changer. Une centaine de secondes après le début de l'excitation lumineuse ($t \sim 200$ sec correspond à une longueur d'onde incidente ~ 560 nm), il n'est plus possible de différencier les courants photoinduits des deux états pré-polarisés initialement dans deux directions opposées. A 355nm, la différence entre les densités de courants des deux états initiaux est inférieure au pourcent, contrairement à une différence de 40% obtenue lors des mesures I(V) sous éclaircissement ([figure 3.17](#)).

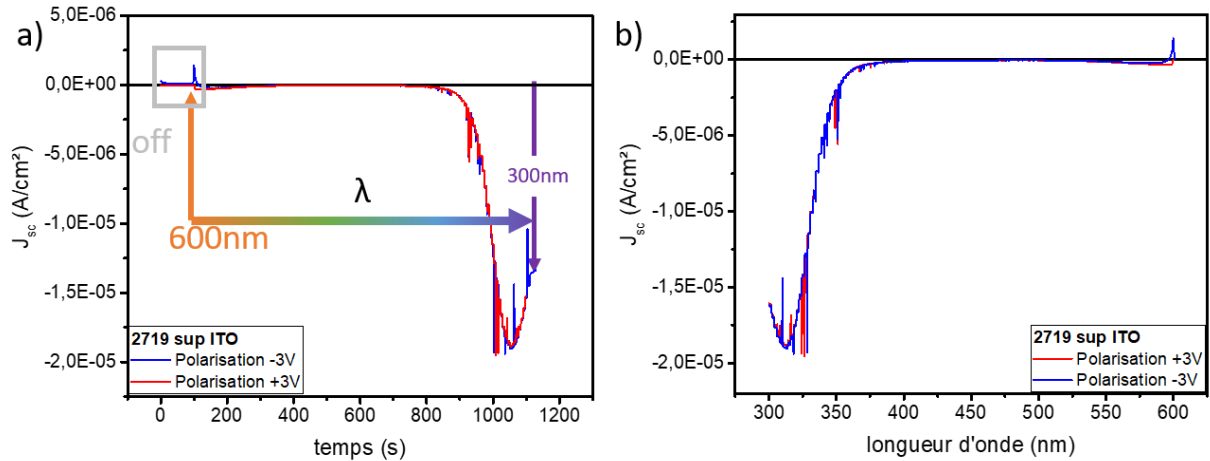


figure 3.20 : Caractéristique photovoltaïque J_{sc} d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension $100 \times 100 \mu m^2$ après une pré-polarisation à $\pm 3V$. a) J_{sc} en fonction du temps (en faisant varier la longueur d'onde) et b) tracé correspondant en fonction de la longueur d'onde.

3.3.2.2. Tension photoinduite V_{oc}

Cette superposition des densités de courant photoinduit dans les deux états de pré-polarisation se retrouve dans les mesures de V_{oc} , illustrées sur la *figure 3.21*. Les valeurs des caractéristiques photovoltaïques J_{sc} et V_{oc} obtenues avec les différents protocoles sont comparées dans la **table 3-7**. La principale remarque est la disparition de la différence de densité de courant photoinduite entre les deux états de pré-polarisation. Lors des mesures $I(V)$, la mesure de J_{sc} et V_{oc} à 355nm se fait environ 10sec après le début de l'éclairement UV. Pour les mesures temporelles ($J_{sc}(t)$ et $V_{oc}(t)$), les mesures à 355nm se font 800sec après le début de l'illumination, et 120sec après le début des UV ($\lambda < 400nm$).

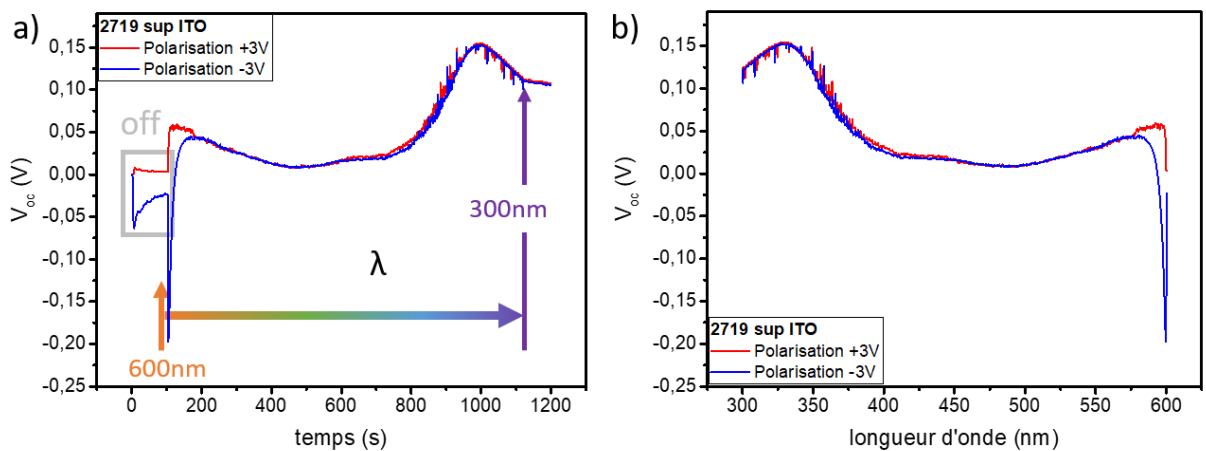


figure 3.21 : Caractéristique photovoltaïque V_{oc} d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension $100 \times 100 \mu m^2$ après une pré-polarisation à $\pm 3V$. a) V_{oc} en fonction du temps (en faisant varier la longueur d'onde) et b) tracé correspondant en fonction de la longueur d'onde.

PZT(52/48)/ITO (2719); $\lambda = 355\text{nm}$	I(V)	Temporel
J_{sc} (10^{-6}A/cm^2) Pré-polarisation à -3V	-1,80	-1,15
J_{sc} (10^{-6}A/cm^2) Pré-polarisation à +3V	-1,06	-1,17
V_{oc} (V) Pré-polarisation à -3V	0,11	0,10
V_{oc} (V) Pré-polarisation à +3V	0,07	0,10

table 3-7 : Caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc}) d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec une électrode supérieure d'ITO, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ éclairée à 355nm avec une puissance incidente de $5.21 \mu\text{W/cm}^2$. Différences entre les mesures I(V) et les mesures $J_{sc}(t)$ et $V_{oc}(t)$.

En conclusion, une même couche de PZT 52/48 peut présenter des caractéristiques photovoltaïques différentes ou similaires entre les deux états de pré-polarisation en fonction du choix de l'électrode supérieure (Pt ou ITO). De plus, lors des mesures I(V) sous éclairement, un faible écart entre les valeurs de J_{sc} et V_{oc} pour les deux états a été obtenu. Cet écart semble dépendre de la longueur d'onde d'éclairement et du temps écoulé entre le début de l'éclairement et la mesure. En effet, les mesures $J_{sc}(t)$ et $V_{oc}(t)$ montrent des réponses photovoltaïques identiques pour les deux états de pré-polarisation dans le domaine des UV. Ces observations introduisent la prochaine section, également sur un dispositif ITO/PZT52/48/SRO, où les dynamiques de photocourant vont être étudiées pour différentes longueurs d'onde, puis pour différentes tensions de pré-polarisation.

3.3.3. Caractérisation du photocourant dans des états de polarisation intermédiaire

Dans cette section, les mesures sont réalisées sur un échantillon présentant des caractéristiques similaires à l'échantillon 2719 présenté précédemment. Il s'agit de l'échantillon 2693 qui consiste en 200nm de PZT 52/48 sur une électrode de SRO sur substrat de STO. Les propriétés ferroélectriques du PZT avec une électrode supérieure de ITO de dimensions latérales $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et d'épaisseur 20nm sont présentées sur les [figure 3.22 a et b](#)). Le décalage des cycles est important, d'une valeur $\Delta V = -1.95\text{V}$. Les propriétés ferroélectriques de cet échantillon sont donc proches de celles de l'échantillon 2719 avec une électrode d'ITO de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ([figure 3.16](#)). Quelques différences peuvent toutefois être notées par rapport à l'échantillon 2719 : des valeurs de polarisations rémanentes plus élevées et un état de polarisation (après pré-polarisation à -3V) mieux différencié que celui après pré-polarisation à +3V.

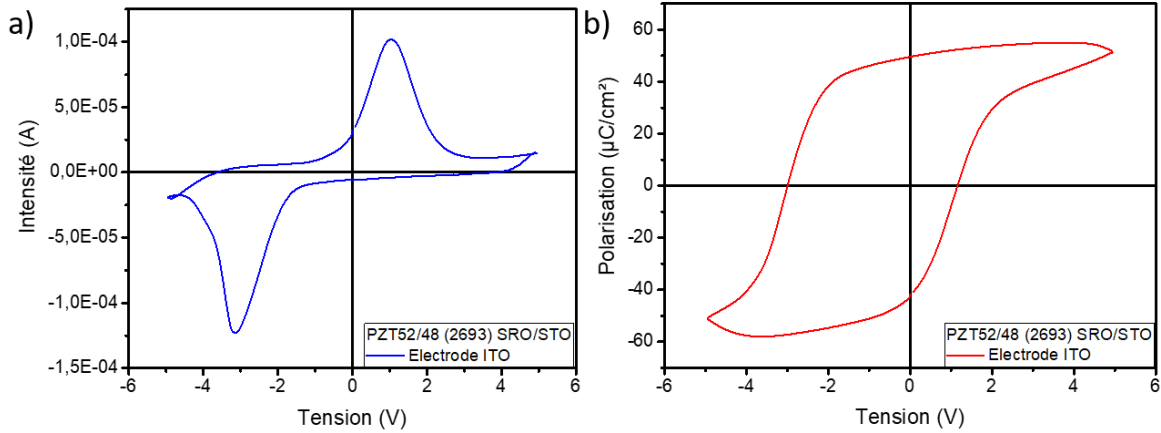


figure 3.22 : Cycle de a) courant b) polarisation d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2693) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension 100x100μm².

3.3.3.1. Dépendance de la dynamique avec la longueur d'onde

Pour étudier l'effet de la longueur d'onde sur la dynamique du courant photoinduit, l'échantillon 2693 a préalablement été polarisé, puis un temps d'attente de 100sec a été utilisé pour permettre la relaxation diélectrique, en suivant donc le même protocole que pour l'échantillon 2719. Un éclaircissement à une longueur d'onde fixe a ensuite été envoyé pendant une centaine de secondes. Les résultats pour les deux tensions de pré-polarisation à $\pm 4V$ sont présentés sur les [figure 3.23 a et b](#)). Suite à une pré-polarisation à +4V, les courants photoinduits devraient être négatifs. Pour des longueurs d'ondes $> 340nm$, les J_{sc} mesurées sont bien négatives, avec une variation au cours du temps quasi nulle. Pour des longueurs d'ondes incidentes de 330 et 340nm, entre la valeur initiale de photocourant à $t=0s$ et la valeur après 100sec, une augmentation de l'amplitude de $0,7\mu A/cm^2$ est mesurée. Pour des longueurs d'ondes $< 330nm$, les valeurs initiales de photocourant sont positives, et décroissent au cours du temps, voire changent de signe pour $\lambda=320nm$.

Suite à une pré-polarisation à -4V, les courants devraient être positifs puisque le cycle ferroélectrique indique une polarisation rémanente vers le haut. Les courants photoinduits sont en réalité négatifs dès le début de l'éclaircissement, pour toutes les longueurs d'onde. L'état de polarisation vers le haut ne semble donc pas stable et après pré-polarisation à -4V, il est possible que la polarisation rémanente soit globalement vers le bas. Par contre l'évolution temporelle des courants photoinduits dépend de la longueur d'onde. Pour $\lambda > 340nm$, les variations sont de nouveau faibles. Mais pour $\lambda \leq 340nm$, les valeurs de photocourants diminuent au cours du temps, de près de 70% pour $\lambda=330nm$.

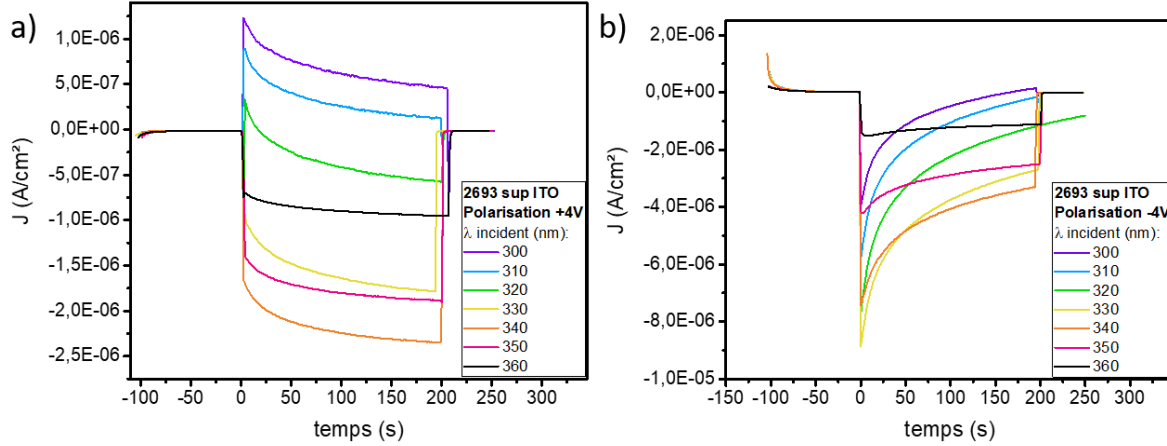


figure 3.23 : Mesure de $J_{sc}(t)$ d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2693) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension $100 \times 100 \mu m^2$, illuminée à différentes longueurs d'onde après une pré-polarisation à a) +4V b) -4V.

3.3.3.2. Dépendance de la dynamique avec l'état de polarisation

Des mesures $J_{sc}(t)$ ont été réalisées sur le même échantillon en faisant varier la longueur d'onde. Différentes tensions de pré-polarisation ont été appliquées, puis 60 secondes sont attendues en circuit fermé. A $t=0$, l'empilement est illuminé à une longueur d'onde de 400nm, changée toutes les 5sec avec un pas de 1nm jusqu'à une longueur d'onde de 250nm. Le résultat est présenté sur la *figure 3.24 (a)*, en fonction de la longueur d'onde incidente.

La densité de courant photoinduite après pré-polarisation à une tension positive importante (+8V) est négative, en accord avec la migration des porteurs selon le champ dépolarisant. Pour des tensions de pré-polarisation moins importantes (+6V ; +4V ; +2V ; -1V), la densité de courant est négative sous éclaircissement à des longueurs d'onde de 400nm jusqu'à ~ 300 nm. Elle devient ainsi positive pour $\lambda < \lambda_{seuil}$. Au fur et à mesure que la tension de pré-polarisation diminue, la densité de courant devient positive à partir d'une longueur d'onde λ_{seuil} de plus en plus grande. En effet, pour une tension de +6V, la densité de courant est positive à partir de 288nm, contre 313nm à -1V. Pour une tension de polarisation négative à -4V, la densité de courant est majoritairement positive dans la gamme de longueur d'onde explorée, sauf pour les longueurs d'onde supérieures à 336nm.

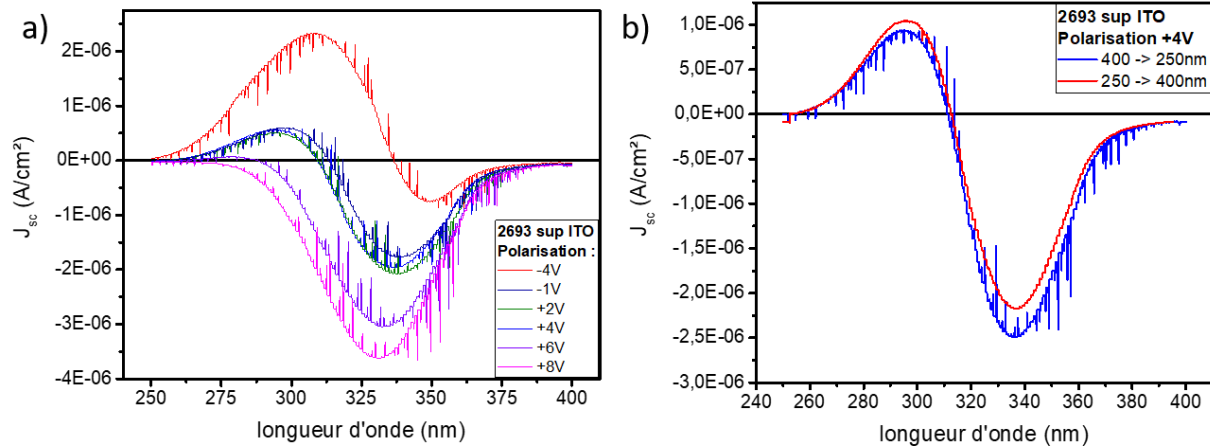


figure 3.24 : a) Mesure $J_{sc}(\lambda)$ d'une couche de PZT 52/48 (échantillon 2693) avec une électrode supérieure de ITO, de dimension $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, pour différentes tensions de polarisation b) Mesure $J_{sc}(\lambda)$ après polarisation à +4V, en faisant varier la longueur d'onde de 400 à 250nm, et de 250 à 400nm.

Ce comportement atypique a déjà été reporté dans la littérature [Pintilie 2010], et a été attribué à un champ interne modéré et un retournement de la polarisation à partir d'une certaine longueur d'onde. Ce dernier point est discutable. Il repose sur le fait que de nouvelles charges sont excitées pour des énergies incidentes supérieures au gap entraînant l'apparition d'un nouveau champ interne, et retournant ainsi la polarisation au cours de la mesure. Cette explication peut s'appliquer lorsque le sens de mesure est des petites énergies (400nm) vers les plus hautes énergies (250nm). La mesure précédente, à une polarisation de +4V, a également été réalisée dans l'autre sens, en faisant varier la longueur d'onde de 250nm à 400nm, représenté sur la figure 3.24 b). Elle montre exactement le même spectre de densité de courant. De plus, si ce nouveau champ interne dépend uniquement de la longueur d'onde, la raison de sa disparition totale dans le cas d'une polarisation préalable à +8V reste sujet à discussion.

Pintilie *et al* ont aussi évoqué la présence de défauts chargés lors de l'étape de pré-polarisation qui induisent un certain champ électrique interne. Sous éclairage, les porteurs photoinduits pourraient se recombiner avec les défauts chargés, modifiant ainsi le champ interne et par conséquent l'amplitude et le signe du courant photoinduit.

Une autre explication pourrait être liée à la répartition des domaines ferroélectriques dans l'épaisseur de la couche. La polarisation rémanente du PZT(52/48) tend à être faible à la composition morphotropique, comme présenté au chapitre 1. De plus, il peut exister des domaines préférentiellement orientés vers le haut ou vers le bas à proximité des interfaces avec l'électrode de SRO et de ITO. Eclairer l'échantillon à différentes longueurs d'onde implique différentes épaisseurs excitées. Les données d'ellipsométrie indiquent en effet qu'à 400nm, la longueur de pénétration est de 250nm, une valeur dix fois supérieure à celle à 300nm qui est de 28nm. Pour une pré-polarisation donnée, le signe du photocourant à une longueur d'onde et sa variation en fonction de la longueur d'onde pourrait donc refléter le profil de polarisation selon l'épaisseur de la couche de PZT. Ce protocole de mesure, pourrait donc permettre de déterminer la répartition de la polarisation sur l'épaisseur, et cela sans champ électrique appliqué.

Enfin, ces résultats ouvrent la perspective de développement d'un dispositif où le sens du photocourant peut être modulé par la longueur d'onde incidente, et dans l'optique d'une utilisation en

photostriction, où le sens du champ électrique photoinduit peut être modulé par la longueur d'onde incidente.

3.3.4. Résumé sur les propriétés photovoltaïques de ITO/PZT/SRO

Dans cette section, les propriétés photoélectriques du PZT52/48 compris entre une électrode d'ITO et une de SRO ont été caractérisées. Le PZT 52/48 possède dans cette configuration un unique état de polarisation rémanente (dans le cas où les deux tensions coercitives sont négatives, cas 1), ou deux états de polarisation rémanente dont un préférentiel (dans le cas d'un champ de décalage moins important, cas 2).

Dans le cas 1, des densités de courants similaires en sens et amplitude ont été mesurées dans les deux états de polarisations initiaux. Le courant de relaxation mesuré en amont des mesures photoélectriques vient confirmer le bon sens initial d'application de la tension de pré-polarisation. Les facteurs de remplissage FF sont d'environ 25%, mais la commutabilité est nulle avec l'électrode d'ITO.

Dans le cas 2, où le décalage du cycle ferroélectrique est moins important, des courants transitoires ont été mesurés. Premièrement en fonction du temps, des transitions de courants positifs à négatifs (ou de négatifs à positifs) ont été mesurées dans une échelle de temps de 100sec, dans les deux états de polarisation. Deuxièmement en fonction de l'état de polarisation initiale, un changement de signe du courant photoinduit est observé en fonction de la longueur d'onde.

3.4. Conclusion

Ce chapitre a présenté les caractéristiques photovoltaïques J_{sc} et V_{oc} du PZT52/48 intégré dans deux dispositifs différents, à savoir Pt/PZT/SRO et ITO/PZT/SRO. Des densités de courant photoinduites de l'ordre de $10\mu A/cm^2$ ont été reportées et des tensions photoinduites pouvant atteindre 0,5V avec des puissances de l'ordre du $\mu W/cm^2$. Une réduction de la taille des électrodes supérieures s'est montrée être un moyen simple d'augmenter ces caractéristiques, offrant un facteur ~ 5 sur J_{sc} et V_{oc} . Enfin, augmenter l'énergie des photons incidents (dans une gamme de longueur d'onde de 300-400nm comprenant la valeur de la bande d'énergie interdite) augmente aussi les caractéristiques photovoltaïques. Il est notamment possible de définir l'énergie du gap du PZT52/48 à partir des données photoélectriques comme étant la valeur à partir de laquelle les courants et tensions ne sont plus négligeables (et valent 10% de la valeur maximale). En d'autres termes, pour PZT 52/48 la valeur du gap est estimée égale à $E_g = 360nm$. Pour le PZT20/80, cette valeur est estimée à $E_g = 380nm$ (*résultats non présentés dans ce manuscrit*). Ces valeurs sont supérieures à celles reportées dans la littérature⁴⁶, mais montrent bien une valeur de gap supérieure pour la phase morphotrope que pour la phase tétragonale.

Dans ce chapitre a également été présentée l'influence de la polarisation et des interfaces métal/ferroélectrique dans les réponses photoélectriques du PZT. Dans un dispositif où le cycle ferroélectrique du PZT est centré, les réponses photoélectriques sont stables et symétriques dans les deux états de polarisation, dominées par leurs champs dépolarisants respectifs. Au contraire, dans un dispositif où le cycle est asymétrique (par exemple décalé fortement vers les tensions négatives), les réponses photoélectriques sont équivalentes dans les deux états de pré-polarisation. Plus particulièrement, ces

réponses restent dominées par le sens du champ dépolarisant et non le champ de décalage. Dans un système avec un cycle ferroélectrique moins décalé, des retournements de signe de photocourants ont été obtenus en éclairant pendant un certain temps ou en changeant l'énergie d'éclairement. Ces résultats démontrent l'importance de l'ingénierie sur les réponses photoinduites dans le PZT, notamment le choix de l'électrode supérieure et de la longueur d'onde d'excitation.

4. Chapitre 4 : Déformation photoinduite dans PZT

L'illumination de couches ferroélectriques mène à une réponse photoélectrique de ces derniers, avec des densités de courants photoinduites de l'ordre 10^{-5}A/cm^2 et des tensions photoinduites pouvant atteindre 0,5V. Ces caractérisations ont été effectuées à l'échelle de la seconde. Pour de nombreuses applications, des temps de réponse plus courts sont requis. Il est alors nécessaire de caractériser les effets photoinduits à des temps très courts, typiquement inférieurs à la dizaine de nanosecondes.

Ce chapitre sera dédié à l'étude de la dynamique de la photostriction à temps courts. Après une introduction de l'état de l'art sur cette thématique spécifique, ce chapitre comportera deux parties. Dans un premier temps le protocole expérimental sera présenté, de la mesure jusqu'à l'analyse pour extraire les déformations photoinduites. Ensuite la photostriction d'un dispositif ITO/PZT/SRO sera étudiée en exemple. Sa photostriction dans l'état rémanent y sera décrite, suivie de l'étude de la photostriction en fonction de la tension appliquée. Le second chapitre sera concentré sur la comparaison de différents dispositifs (composition de PZT, électrode supérieure) et l'effet des paramètres de l'impulsion UV (longueur d'onde, fréquence).

4.1. Etat de l'art des déformations photoinduites ultrarapides dans les oxydes ferroélectriques

4.1.1. Génération d'ondes acoustiques GHz

Pour la caractérisation de déformation photoinduite ultrarapide, la spectroscopie optique est une première méthode qui a été fréquemment utilisée ces dernières années, permettant d'obtenir des indications sur les mécanismes ultrarapides suite à une excitation lumineuse. Avec une résolution pouvant atteindre la dizaine de picosecondes, la génération d'ondes acoustiques après une impulsion d'énergie supérieure à la bande d'énergie interdite peut être suivie dans les ferroélectriques. La génération d'ondes acoustiques a été largement étudiée dans le BFO^{125,126,127} pour son caractère multiferroïque à température ambiante. Deux modes transverses ainsi qu'un mode longitudinal ont été mesurés sur un monocristal de BFO suivant la direction $[110]^2$. Les vitesses du son associées sont calculées et égales à $V_{LA} = 4965\text{-}5538\text{ ms}^{-1}$; $V_{TA1} = 1720\text{-}1920\text{ ms}^{-1}$; et $V_{TA2} = 2750\text{-}3070\text{ ms}^{-1}$. Le rapport des amplitudes des ondes TA sur LA peut être modifié via l'orientation cristallographique, pouvant atteindre un rapport égal à 6 dans certains grains particuliers de BFO¹²⁷, une valeur nettement supérieure aux valeurs présentées dans la littérature pour d'autres matériaux.

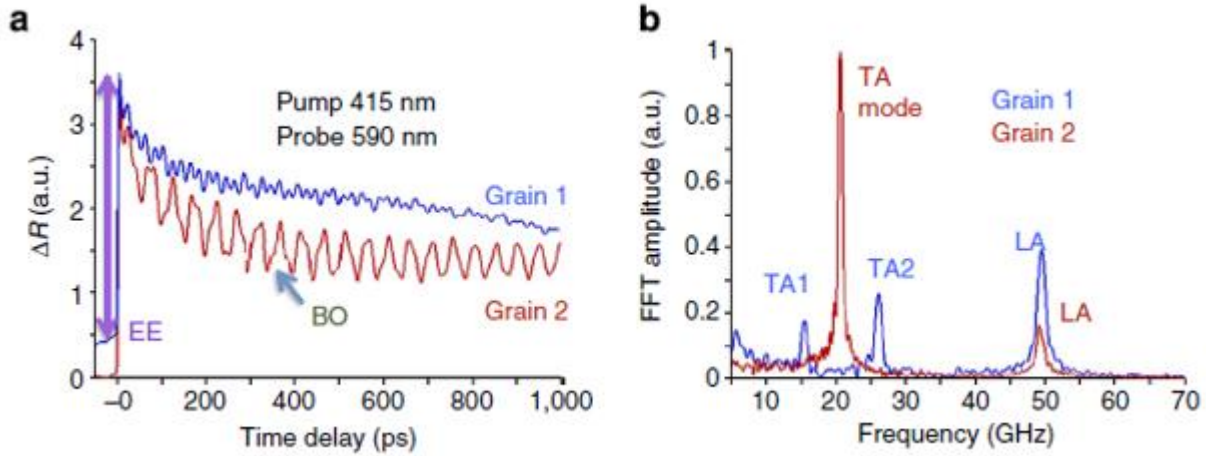


figure 4-1 : **a)** Génération d'ondes acoustiques dans une céramique de BFO possédant des grains de différentes orientations **b)** FFT du signal¹²⁷.

A l'inverse des monocristaux ou matériaux massifs, les films minces sont extrêmement sensibles aux substrats sur lesquels ils sont déposés. En particulier, les films minces déposés par épitaxie ont une contrainte dans leurs paramètres de mailles imposée par le substrat. Il a été montré¹²⁸ que cette contrainte tend à diminuer la vitesse du son latéral dans les films minces épitaxiés, par rapport à des films polycristallins, comme représenté sur la **figure 4-2 a)**. Les mesures sur films minces permettent également de suivre le front d'ondes dans les différentes couches. Représentées sur la **figure 4-2 b)**, les mesures de spectroscopie optique ont permis d'étudier l'influence de l'épaisseur de BFO sur le temps nécessaire au front d'onde photoinduit pour atteindre le substrat de STO¹²⁹. Cette dépendance est linéaire comme attendue, mais permet surtout de visualiser qu'après un délai $\Delta t = 40$ ps pour une épaisseur d'environ 100 nm, le front d'onde se trouve dans le STO. Nos mesures sondant la dynamique de déformations durant les premières nanosecondes après des excitations lumineuses, avec une résolution temporelle > 100 ps, vont donc être peu sensibles aux ondes acoustiques.

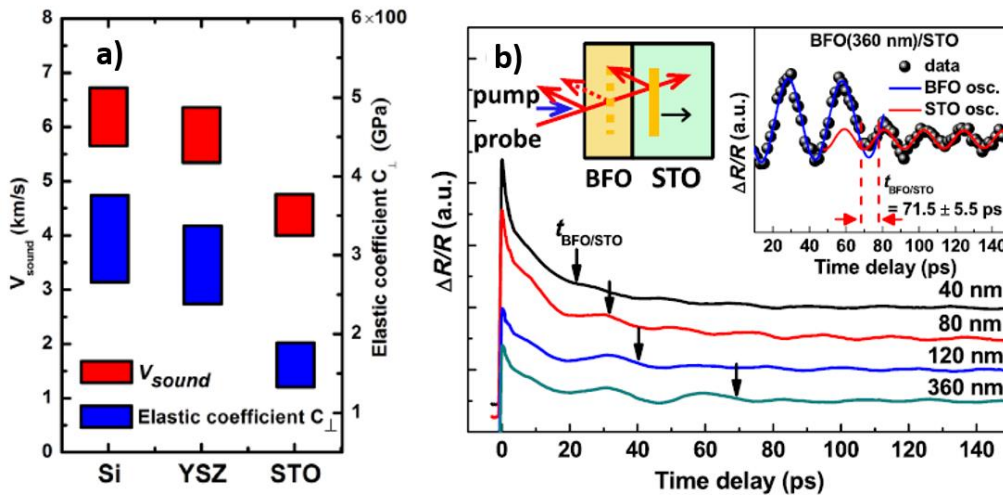


figure 4-2 : **a)** Dépendance des propriétés acoustiques du BFO en fonction de la contrainte imposée par le substrat¹²⁸ et **b)** dépendance du temps nécessaire au front d'onde acoustique pour atteindre le substrat¹²⁹ en fonction de l'épaisseur du film de BFO.

4.1.2. Déformations photoinduites globales

Les mesures ultrarapides de réflectivité optique sont adaptées pour suivre les ondes acoustiques générées dans un échantillon. Cependant, cela reste une mesure indirecte de la déformation, contrairement aux mesures de diffraction des rayons X. Les mesures résolues en temps de diffraction des rayons X ont des résolutions temporelles de l'ordre de la centaine de picosecondes sur une ligne synchrotron classique. Dans le cas du Secteur 7-ID à Argonne National Laboratory la résolution est de 90ps. La résolution peut être poussée plus loin en utilisant des lasers à électrons¹³⁰, permettant des résolutions inférieures à la picoseconde, jusqu'à typiquement 200fs.

La dynamique de la photostriction dans des films d'oxydes ferroélectriques dans des temps ultrarapides a été observée pour la première fois en 2012¹³¹ dans un film mince de 20nm de PbTiO₃ (PTO) déposé sur STO, représenté sur la **figure 4-3**. Une déformation (élongation) du paramètre de maille de 0.25% a été mesurée au maximum après une impulsion UV à 400nm de longueur d'onde, une valeur d'énergie supérieure à la bande d'énergie interdite pour PTO. Une contraction initiale à 5ps a été attribuée au courant de déplacement, courant généré par le déplacement des électrons de la surface libre, qui amplifie le champ dépolarisant et induit par conséquent une contraction (**figure 4-3**). Une elongation a ensuite été observée, cette fois-ci attribuée à l'écrantage du champ dépolarisant.

La ferrite de bismuth BFO a également été caractérisée par diffraction X ultrarapide du fait de sa récente popularité pour son caractère multiferroïque et sa valeur de bande d'énergie interdite dans le visible¹³². Une elongation photoinduite allant jusqu'à une valeur de 0.5% comparée au paramètre de maille initial a été mesurée, dépendant de la fluence incidente d'excitation, **figure 4-3b**. Les contributions thermiques ne peuvent être entièrement négligées, cependant il a également été montré¹³² que ce n'est pas le mécanisme principal de la photostriction. En supposant une efficacité quantique de 1, le champ électrique photoinduit généré aux interfaces de la couche ne nécessiterait que 0.4% des charges photogénérées à la surface.

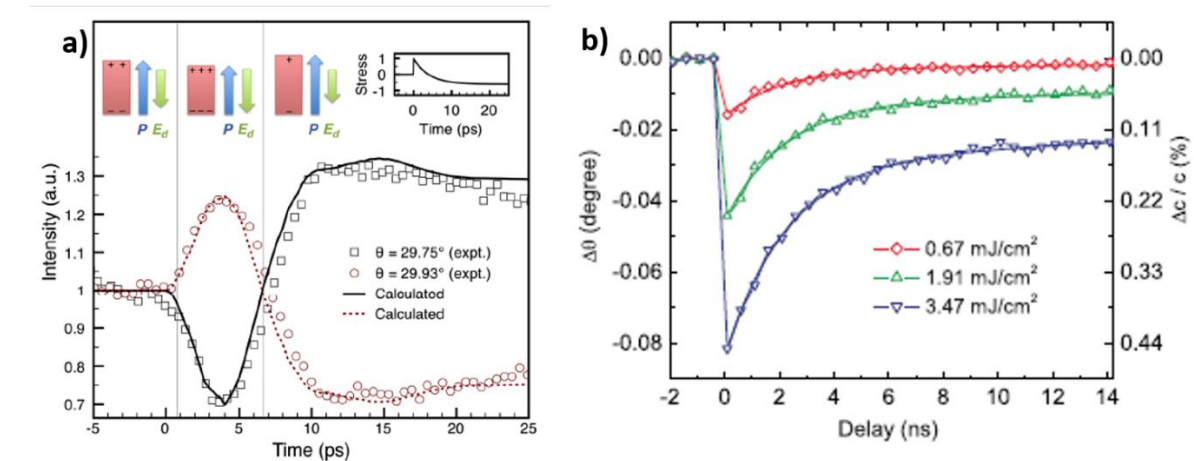


figure 4-3 : a) Intensité du pic de diffraction d'un film de PTO suite à une excitation lumineuse¹³¹ et **b)** décalage du pic de diffraction (et déformation associée) d'un film de BFO après une impulsion lumineuse¹³².

Ces travaux ont démontré des résultats très prometteurs sur le potentiel de la photostriction dans les ferroélectriques, en temps de réponse et en valeur. De nombreuses pistes peuvent être explorées pour

améliorer cet effet, que ce soit le nombre de photons absorbés ou encore la polarisation du matériau. Néanmoins un point notable est que la contribution de la polarisation dans la photostriction n'est pas encore à l'heure actuelle totalement élucidée. C'est la raison pour laquelle, dans les deux prochains chapitres de ce manuscrit, les résultats sur la photostriction dans le PZT (matériau connu pour ses propriétés piézoélectriques remarquables) et les effets de sa polarisation sur la photostriction par un contrôle in-situ de celle-ci vont être présentés.

4.2. Mesure de la photostriction dans un film mince de PZT

4.2.1. Protocole expérimental de mesure de photostriction

Pour étudier la photostriction, et notamment sa dynamique, une expérience pompe sonde résolue en temps impliquant une excitation ultraviolette ainsi qu'une mesure de diffraction X a été sélectionnée. Le principe de la mesure pompe sonde consiste à stimuler l'échantillon avec une pompe, qui va générer une excitation et/ou une modification de l'échantillon. Après un délai Δt réglable par l'utilisateur, la sonde va venir mesurer l'état de l'échantillon. En changeant le délai Δt , il est possible de caractériser l'évolution temporelle de l'effet induit avec la résolution temporelle liée à celles de la pompe et de la sonde. Dans cette thèse, la pompe consiste en une impulsion ultraviolette, d'énergie supérieure à celle de l'énergie interdite du PZT. Cette excitation va provoquer une déformation de la couche mesurée par une impulsion de rayons X agissant comme sonde, le tout représenté sur la **figure 4-4**. Les échelles de temps sondées étant de l'ordre de la nanoseconde, ces mesures seront qualifiées dans la suite de ce manuscrit d'ultrarapides.

Les mesures ultrarapides pompe sonde ont été réalisées sur la ligne de faisceau 7ID-C à l'Advanced Photon Source (APS). La sonde de rayons X possède une énergie de 9keV et les impulsions ont une largeur temporelle de 100ps. Le faisceau arrive sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ de l'ordre de 20 degrés par rapport au plan, donnant une zone exposée aux rayons X de $50 \times 100 \mu\text{m}^2$. Cette surface permet ainsi de mesurer par diffraction de rayons X un volume de PZT inclus sous l'électrode d'ITO (de taille $100 \times 100 \mu\text{m}^2$) qui pourra donc être soumis à un champ électrique appliqué. Pour la pompe, deux systèmes ont été utilisés. Le premier, nommé par la suite « laser 1 » par ordre chronologique d'utilisation, est un laser Duetto MOPA délivrant des impulsions UV à une longueur d'onde fixe de 355nm à 54kHz, avec une largeur temporelle de 10ps. La seconde pompe appelée « laser 2 » est un dérivé de laser Ti:Saphire délivrant des impulsions de longueur d'onde variable, à savoir 320 ou 355nm dans le cas de cette thèse, à une fréquence de 1kHz et avec une largeur temporelle de 50fs. Dans les deux cas, la taille du spot laser sur l'échantillon est supérieure à $400 \times 400 \mu\text{m}^2$. Cette surface est donc bien supérieure à celle de la zone exposée par la sonde de rayon X et à celle d'application du champ électrique de polarisation. Pour les deux lasers, la polarisation de la lumière choisie est p, pour limiter les réflexions aux différentes interfaces. Les impulsions de rayons X et ultraviolettes sont synchronisées en temps à $\Delta t = 0$ ns, le décalage temporel Δt étant contrôlable électroniquement. Les figures de diffraction de l'échantillon sont enregistrées à l'aide d'un détecteur pixélisé 2D photo compteur. Pour permettre un contrôle in-situ, les échantillons sont également connectés électriquement offrant la possibilité d'appliquer un champ électrique pendant les mesures de photostriction (en prenant comme référence de potentiel l'électrode basse de SRO).

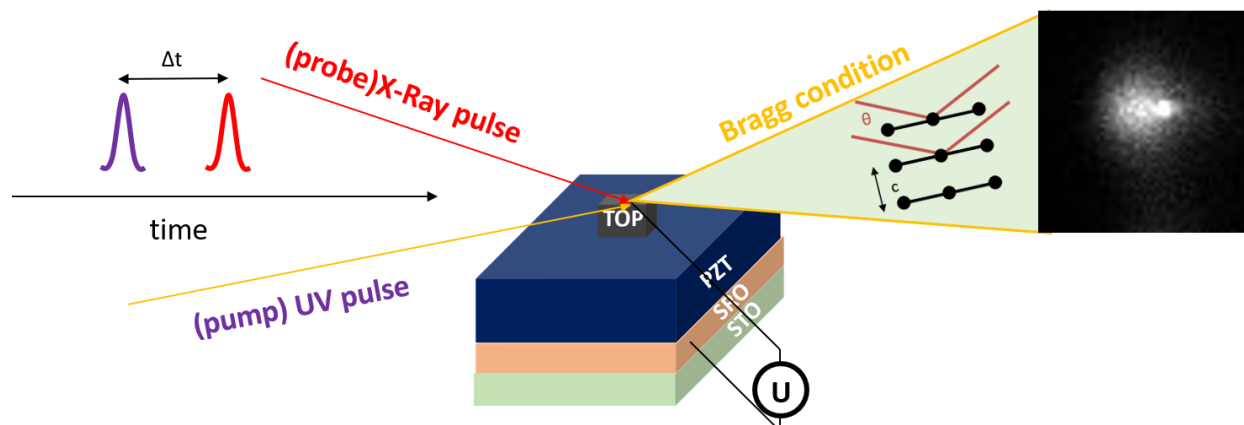


figure 4-4 : Schéma d'une mesure pompe (UV)/sonde (rayons X) réalisée à APS sur une structure électrode/ferroélectrique/électrode. L'intensité diffractée est enregistrée sur un détecteur 2D sous forme d'image.

4.2.1.1. Reconstruction du pic de diffraction

Il a été montré précédemment que pour étudier la photostriction, un scan θ - 2θ est une méthode adaptée pour mesurer le paramètre de maille. Cette technique, couplée à une résolution temporelle, peut alors permettre d'étudier la dynamique des déformations photoinduites. Pour chaque couple θ - 2θ , une image est enregistrée par la caméra CCD, représentée sur la **figure 4-5a**). L'axe horizontal de la caméra est appelé axe en pixels, et l'axe vertical correspond à l'angle χ de l'échantillon. Si la couche de PZT était un cristal parfait, son pic de diffraction serait un pic de Dirac et une seule image à un couple θ - 2θ particulier serait nécessaire. Comme il a été vu dans le chapitre 2, ce n'est pas le cas et son pic étant plus large, plusieurs images sont alors nécessaires. L'échantillon et la caméra bougeant de paire, il serait normal de s'attendre à ce que la position du pic de diffraction enregistrée sur la caméra soit à une position de pixel fixe au cours du scan θ - 2θ . Les deux images n°1 et n°45, correspondant à une même mesure θ - 2θ mais à des angles $[\theta=17,308 ; 2\theta=34,56588]$ ($n=1$) et $[\theta=17,758 ; 2\theta=35,46588]$ ($n=45$), indiquent le contraire. La position du pic du PZT passe du pixel = 285 pour le cas $n=1$ au pixel = 230 pour $n=45$. Ce déplacement relatif du pic de diffraction 002 de PZT sur les pixels de la caméra CCD peut se comprendre avec une représentation dans l'espace réciproque, schématisée sur la **figure 4-5 b**). En bleu sont représentés les pics de diffraction du STO 002 et PZT 002, ce dernier étant plus large comme vu dans le chapitre 2. En jaune est représentée la caméra à différentes mesures n . Elle se déplace suivant 2θ , l'axe des pixels ayant une orientation fixe pendant la mesure. Ainsi, lorsque la caméra CCD se déplace suivant l'angle 2θ et l'échantillon suivant θ , elle vient couper le pic 002 du PZT à différentes positions (représentées par un segment rouge) et les résultats montrent un déplacement relatif de la tâche de diffraction sur le détecteur.

Une fois l'ensemble des images de la mesure θ - 2θ collectées, la première étape d'analyse est d'intégrer l'image suivant l'angle χ . Cette intégration consiste à sommer les intensités suivant l'axe vertical de la caméra pour chaque pixel. Cette intégration pour les différentes images n de la mesure θ - 2θ est représentée sur la **figure 4-5 c**). La mesure étant alignée sur le pic du PZT à $[\theta=17,458 ; 2\theta=34,86588]$, il est normal de retrouver une intensité maximale au milieu du scan, correspondant à ces angles. Bien que la position du pic se déplace vers les pixels décroissants à mesure que n augmente comme vu précédemment, il est également possible de voir un pic qui, à l'inverse, est fixe sur la caméra. Ce pic est

également présent sur l'image n°45 de la **figure 4-5 a)**. Ce pic est attribué à la tige de troncature du cristal (CTR), dont l'origine est détaillée dans le chapitre 2. Son croisement avec le pic de PZT est attendu et, dans la plupart des cas, sa valeur peut être considérée constante et ne gêne pas l'analyse. La contribution de la CTR au bruit de mesure sera mentionnée lorsque non négligeable.

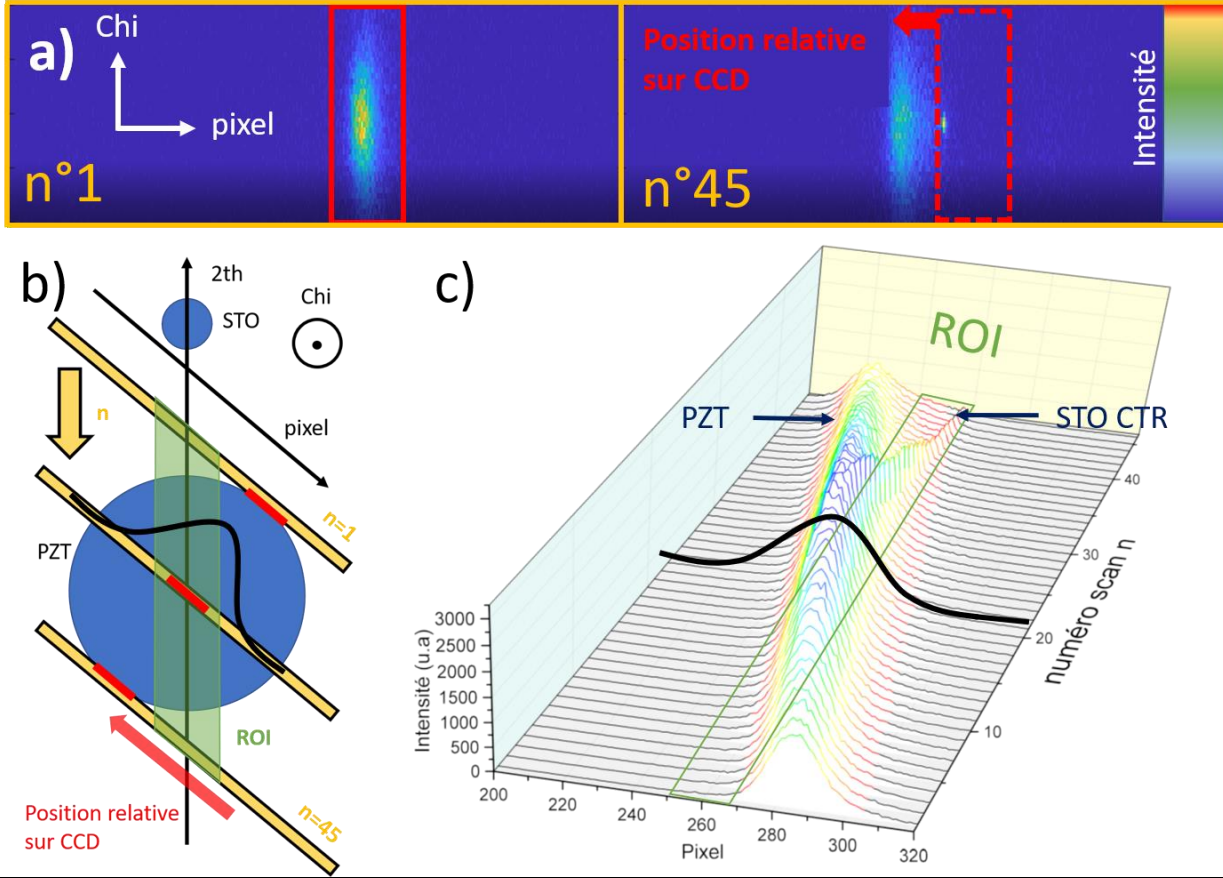


figure 4-5 : **a)** Image enregistrée par la caméra lors d'une mesure θ - 2θ autour du pic du PZT, à deux angles différents. **b)** Représentation de la mesure dans l'espace réciproque. **c)** Intensité intégrée suivant χ , en fonction de la position en pixel et du numéro du scan n .

La deuxième étape d'analyse pour parvenir au diagramme de diffraction $I(\theta)$ consiste à intégrer l'image de la caméra CCD suivant l'axe des pixels. Réaliser cette intégration sur l'ensemble des pixels n'est pas une idée pertinente pour remonter au paramètre de maille hors plan de la couche de PZT. Le bruit de mesure et la contribution d'autres matériaux que le PZT (SRO, CTR du STO) peuvent diminuer significativement la résolution. Pour soustraire au maximum ces contributions, une région d'intérêt (ROI) est utilisée et représentée en vert sur les **figure 4-5 b)** et **c)**. L'intégration a alors lieu sur une gamme de pixels fixes, sur le schéma correspondant à des pixels $\in [250-270]$.

4.2.1.2. Extraction du paramètre de maille hors plan du PZT

À la suite de l'extraction de l'intensité du pic de diffraction du PZT pour chaque angle θ , il est donc possible pour chaque mesure de reconstruire le pic de Bragg 002 du PZT, représenté sur la **figure 4-6**. Chaque mesure est réalisée à un délai Δt particulier. Différents paramètres ont été variés lors des

mesures : la tension appliquée U sur l'échantillon, la longueur d'onde de l'excitation UV et la fréquence des pulses UV. Tous ces paramètres seront mentionnés pour chaque mesure.

La forme du pic de diffraction (002) du PZT est fortement asymétrique. La meilleure procédure pour extraire le paramètre de maille hors plan c serait par l'ajustement d'un modèle. Les films minces composés de nombreuses petites cristallites sont généralement bien décrits par des fonctions de Cauchy. A l'inverse les films possédant des gradients de contrainte sont mieux décrits par des fonctions gaussiennes. Loin des cas extrêmes, ces deux contributions sont généralement combinées pour décrire au mieux le pic de diffraction. Trois fonctions mathématiques sont couramment utilisées : la fonction de Pearson, la fonction Voigt et la fonction pseudo Voigt. Malheureusement, aucune de ces fonctions ne semble modéliser les pics de diffraction des couches de PZT obtenus lors des mesures synchrotron. La présence de deux domaines donnant naissance à une superposition de deux pics de diffraction est une explication possible pour cette différence entre les modèles pré-établis et les mesures expérimentales. Il peut également s'agir d'une hétérogénéité des paramètres de maille hors plan en épaisseurs due à un gradient de contrainte, notamment proche de l'interface inférieure. Les pics de diffraction ont été analysés avec des paramètres primaires, comme le centre de masse (COM), le maximum d'intensité et la largeur à mi-hauteur (FWHM). Le centre de masse a été choisi à l'instar de la position du maximum d'intensité pour prendre en compte l'asymétrie et minimiser le bruit. Dans la suite de la thèse, chaque pic de diffraction (002) sera traduit en paramètre de maille hors plan c :

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta_{COM})} \quad (4.1)$$

$$\theta_{COM} = \frac{\sum_{\theta} \theta * I(\theta)}{\sum_{\theta} I(\theta)} \quad (4.2)$$

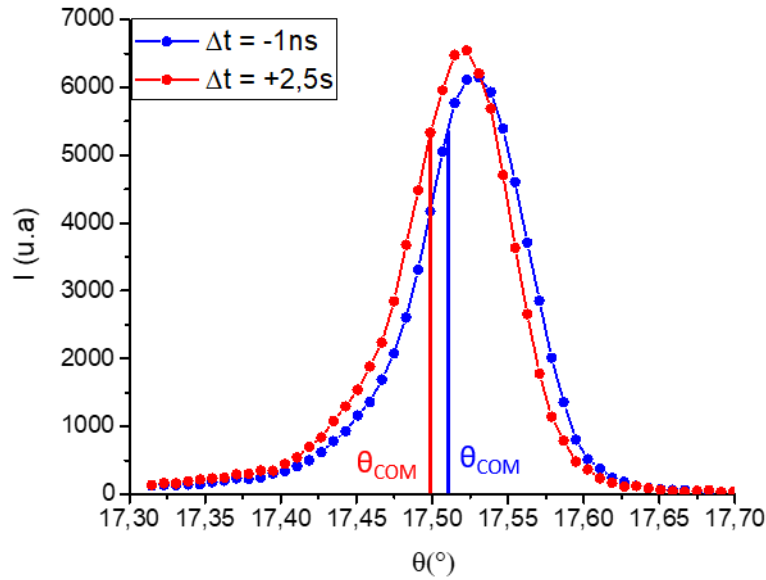


figure 4-6 : Mesure θ -2 θ (pic 002) typique sur une couche mince de PZT20/80 pour deux délais différents, avant une impulsion UV et 2,5ns après. L'angle θ_{COM} correspondant au centre de masse du pic de diffraction est utilisé pour extraire la valeur du paramètre de maille c du PZT.

4.2.2. Photostriction d'une couche mince de PZT après une excitation UV

4.2.2.1. Dynamique de la photostriction

Le premier système développé dans cette section, base de comparaison pour les autres présentés dans le chapitre 5, est une couche mince de PZT (de 130 nm d'épaisseur) dans la phase tétragonale (composition Zr/Ti= 20/80). Cette couche ferroélectrique est intégrée dans une structure capacitive, avec une électrode supérieure d'ITO de 20nm d'épaisseur et une électrode inférieure de SRO de 40nm d'épaisseur, le tout sur un substrat de STO et nommé échantillon 3021. L'échantillon a été excité par le laser 2, à une longueur d'onde de 320nm et une fréquence de 1kHz. La photostriction résultante est présentée sur la **figure 4-7** en paramètre de maille c , ainsi qu'en déformation relative $D(\Delta t)$, calculée de la façon suivante avec $c(\Delta t_0)$ le paramètre de maille hors plan du PZT avant l'excitation UV :

$$D(\Delta t) = \frac{c(\Delta t) - c(\Delta t_0)}{c(\Delta t_0)} \quad (4.3)$$

À la suite de l'excitation UV, une élongation du paramètre de maille c est observée, atteignant une valeur maximum de déformation de 7.10^{-3} %. Cette élongation est suivie par une décroissance qui peut être modélisée par une exponentielle de type :

$$D(\Delta t) = D_{max} * e^{\frac{-(\Delta t - \Delta t_{max})}{\tau}} + D_0 \quad (4.4)$$

Avec D_{max} la déformation maximale, τ le temps de relaxation, Δt_{max} le retard temporel (après le pulse) de changement de régime entre élongation et relaxation et D_0 la valeur de déformation aux temps longs. Dans le cas de l'échantillon 3021, les valeurs trouvées sont égales à : $D_{max} = 7,2.10^{-3}\%$, $\tau = 22\text{ns}$, $D_0 = 1,5.10^{-3}\%$ et $\Delta t_{max} = 3\text{ns}$. La valeur obtenue pour τ est dix fois supérieure à celles reportées dans la littérature pour BFO¹³², ce qui pourrait pointer vers une durée de vie plus longue des porteurs photogénérés. Le temps de relaxation reste comparable pour toutes nos mesures réalisées sur différents échantillons, présentées dans le chapitre 5. Dans les résultats publiés sur la photostriction d'une couche mince de BFO de 20nm, des valeurs de déformation maximale $D_{max} = 0,4\%$ et de temps caractéristique $\tau = 24\text{ns}$ ont été mesurées. Outre la différence de matériaux, l'épaisseur plus faible peut également expliquer ces différences de photostriction avec une migration des charges plus rapide et une absorption plus homogène. Ce dernier point sera traité par la suite dans le chapitre 5.

La dynamique de l'élongation dans la première nanoseconde suivant l'excitation UV est représentée sur la **figure 4-7**. Jusqu'à un délai Δt de 200ps, aucun effet photoinduit n'est mesuré (compris dans le niveau de bruit $\sim 10^{-3}\%$). Une élongation est ensuite observée sous forme de marche (dont l'allure est limitée par la résolution temporelle de 100ps), atteignant une valeur maximale autour de 250ps. L'élongation semble ensuite ne pas évoluer (à l'échelle du niveau de bruit) jusqu'à un délai Δt d'une nanoseconde.

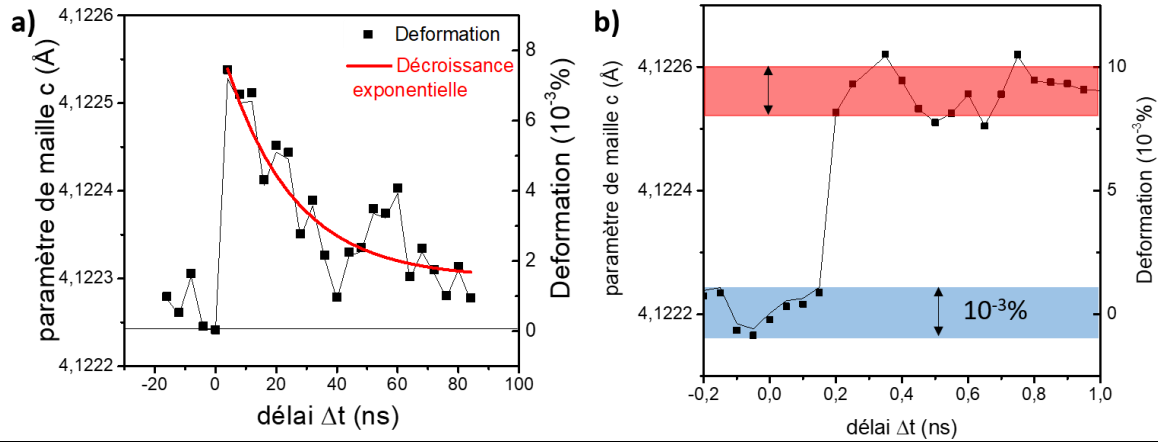


figure 4-7: a) Photostriction d'une couche de PZT 20/80 après une excitation UV à 320nm **b)** Photostriction à temps courts jusqu'à une nanoseconde après l'excitation UV

4.2.2.2. Amplitude de la photostriction

Profil d'absorption

L'interaction lumière-matière dépend du nombre de photons, rendant la photostriction dépendante de la fluence absorbée par le film mince ferroélectrique. Supposer un rendement quantique interne de 1 entre le nombre de paires électrons-trous générées et le nombre de photons absorbés est surestimé¹³². Les charges peuvent en effet être piégées dans des défauts ou des parois de domaines. L'estimation du nombre de charges mobiles dans la couche ferroélectrique est donc difficile. Les études à longueur d'onde fixe seront comparées en fluence absorbée au cours de ce manuscrit, et une traduction en densité de photons absorbés sera réalisée lors d'une étude à différentes longueurs d'onde. En connaissant le coefficient d'absorption de la couche ferroélectrique $\alpha(\text{cm}^{-1})$ et le coefficient de réflectivité (R), présenté dans le chapitre 3, l'angle incident $\theta(\text{degré})$ et la fluence incidente F_{inc} , la fluence absorbée peut être calculée via la loi de Beer Lambert pour un film d'épaisseur d :

$$F_{\text{abs}} = F_{\text{inc}}(1 - R)[1 - \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos\theta}\right)] \quad (4.5)$$

A 320nm, le coefficient d'absorption du PZT 20/80 est 329000cm^{-1} (Chapitre 3), correspondant à une longueur de pénétration ($1/\alpha$) de 31nm. Le profil d'absorption dépend fortement de l'épaisseur du film, et est inhomogène pour des films d'épaisseur supérieure à la longueur de pénétration. Il est donc intéressant de tracer la fluence absorbée par unité de surface par une couche d'une maille atomique en fonction de la profondeur de l'échantillon, visible sur la **figure 4-8 a)**. L'ensemble des données nécessaires pour ce tracé sont présentes dans le Chapitre 3 I.1. L'épaisseur de l'échantillon, représentée sur l'axe vertical, commence à $d=0\text{nm}$ avec l'interface air/ITO, puis l'interface ITO/PZT à 20nm, l'interface PZT/SRO à 150nm et enfin l'interface SRO/substrat à $d=190\text{nm}$. Malgré le caractère transparent dans le visible de l'ITO, son absorption dans le domaine UV n'est pas négligeable. Pour une fluence incidente à 320nm de $8\text{mJ}/\text{cm}^2$, la fluence absorbée par l'électrode supérieure d'ITO est de $1.52\text{mJ}/\text{cm}^2$, représentée sur la **figure 4-8 b)** en absorption cumulée sur l'épaisseur. Dans cette représentation, il est visible qu'une grande partie de la fluence incidente (78%) est absorbée par la couche de PZT, soit une fluence totale absorbée par le

PZT F_{abs} (PZT) de 6.22mJ/cm² ou une densité de photon absorbée n_{ph} de 1.03.10¹⁶ photon/cm² déterminée de la façon suivante avec E_{ph} l'énergie d'un photon unique :

$$n_{ph} = \frac{F_{abs}(PZT)}{E_{ph}} \quad (4.6)$$

Seuls les photons absorbés par la couche de PZT sous la surface de l'électrode supérieure sont considérés dans la contribution aux effets photoinduits. L'absorption par la couche de ITO provoque certainement une augmentation de la température, qui sera discutée dans la partie suivante. L'absorption du SRO peut être quant à elle considérée comme très faible, avec seulement 0.06mJ/cm² absorbé sur l'ensemble de l'épaisseur.

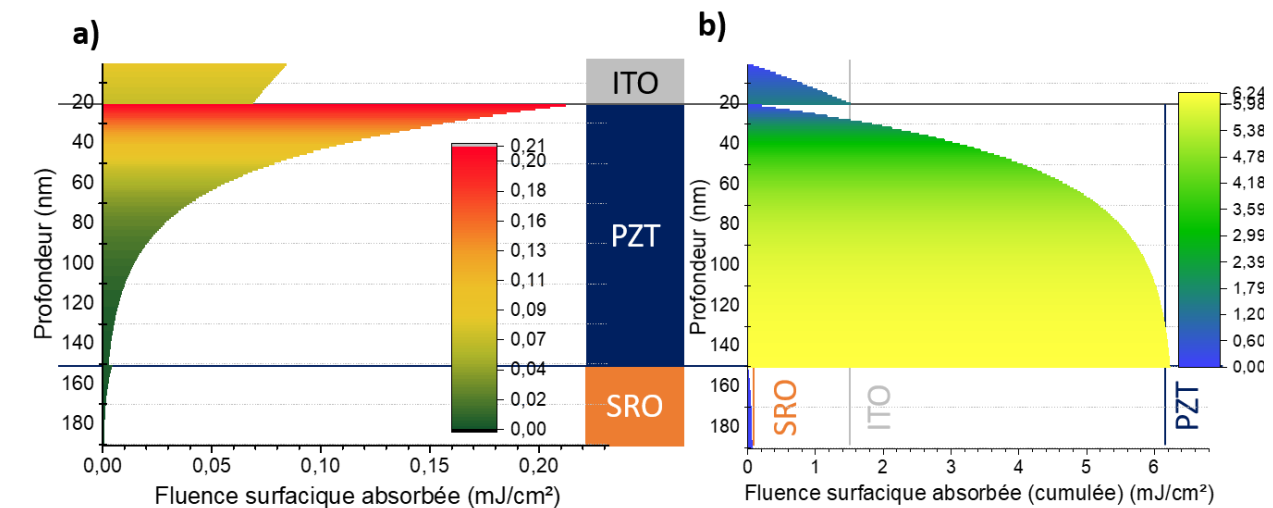


figure 4-8: a) Fluence absorbée par l'échantillon par une maille atomique d'épaisseur et par unité de surface en fonction de l'épaisseur. **b)** Fluence absorbée cumulée pour chaque couche.

Les résultats de photostriction sur l'échantillon (3021) ITO(20nm)/PZT(20/80)(130nm)/SRO(40nm) éclairé à 320nm, sont résumés dans la table 4.1.

Echantillon	Fluence absorbée par le PZT (mJ/cm ²)	Photostriction maximale D (10 ⁻³ %) mesurée 2,5 ns après le pulse UV	Temps de relaxation τ (ns)
SRO/PZT(20/80)/ITO	6.22	7.2	24

table 4.1: Dynamique de la photostriction de l'échantillon 3021 SRO/PZT(20/80)/ITO éclairé à 320nm.

Contribution du SRO

Un élément qui pourrait intervenir dans la photostriction du PZT mesuré est la photostriction de l'électrode inférieure, soit la couche mince de SRO.

Des effets photostrictifs dans des films minces de SRO ont été reportés dans la littérature. Dans la gamme de temps de la seconde¹³³, des déformations relatives de 1.1% ont été mesurées pour une puissance incidente de 120W/cm². Des mesures en films minces par diffraction de rayons X résolue en temps ont également permis de mesurer des effets photostrictifs avec des temps caractéristiques de l'ordre de la dizaine de picosecondes¹³⁴. Un autre résultat prometteur et directement lié aux travaux de

cette thèse est l'étude de la photostriction de superréseau (SL) PZT/SRO¹³⁵. Avec des excitations à 800nm, donc dans le domaine de transparence pour le PZT, des déformations relatives de la SL de 2% ont été obtenues pour des fluences incidentes de 5mJ/cm².

Pour évaluer l'effet d'une éventuelle déformation photoinduite du SRO dans nos échantillons, le paramètre de maille c du SRO de l'échantillon 3021 ITO/PZT20/80/SRO a été mesuré en fonction du délai après le pulse. La déformation relative correspondante du SRO est présentée sur la **figure 4-9**. Le niveau de bruit étant plus important pour le pic de diffraction du SRO, du fait de sa largeur à mi-hauteur plus importante et son intensité plus faible, aucun effet photostrictif ne peut être décelé.

Avec seulement 0,06mJ/cm² absorbé par le SRO, la contribution du SRO sur la photostriction du PZT pourrait être faible par rapport aux déformations photoinduites mesurées, mais son estimation reste difficile. Pour conclure, il faudrait réduire le bruit de mesures et augmenter la résolution temporelle pour étudier les déformations photoinduites du SRO aux temps plus courts. Sa contribution pourrait se traduire par un décalage global des valeurs de déformations quelque soit la tension appliquée sur PZT. En effet, la photostriction du SRO doit être indépendante de la tension appliquée. Elle ne peut donc pas expliquer la dépendance en forme de papillon observé sur le cycle photostrictif du PZT qui sera présenté dans la partie III de ce chapitre.

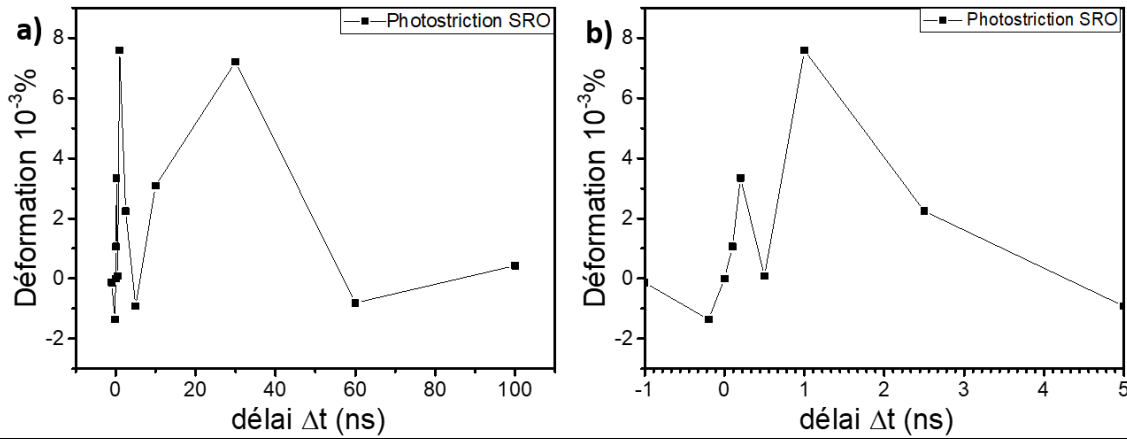


figure 4-9: Déformation de la couche mince de SRO de l'échantillon (3021) ITO/PZT(20/80)/SRO suite à une excitation UV à 320nm, a) à temps longs b) à temps courts

Efficacité photostrictive

La valeur maximale de l'efficacité photostrictive du matériau peut être définie par :

$$\rho = \frac{D_{max} \times d \times t_{imp}}{F_{abs}} \quad (4.7)$$

Avec F_{abs} la fluence absorbée, t_{imp} la durée d'une impulsion égale à 50fs, D_{max} la déformation maximale et d l'épaisseur. L'efficacité de la photostriction du PZT20/80 excité à 320nm est alors de $7,4 \cdot 10^{-27} \text{m}^3/\text{W}$. Cette valeur est inférieure à celle reportée dans le PTO¹³¹ qui est environ égale à $5 \cdot 10^{-26} \text{m}^3/\text{W}$.

4.2.3. Contribution thermique

Les résultats précédents montrent que l'excitation par un laser à 320nm induit une déformation mesurée maximum proche de 0.01% d'une couche de PZT de 130nm, avec un temps de relaxation

caractéristique de 24ns. L'objectif de cette section suivante est d'estimer les effets thermiques qui pourraient avoir une contribution significative aux déformations photoinduites observées.

4.2.3.1. Impulsion UV unique

L'absorption d'énergie par les différentes couches entraîne une augmentation hétérogène de la température de l'échantillon. Dans le cas d'un semiconducteur, c'est le transfert de l'excès d'énergie entre l'énergie des photons incidents et la bande d'énergie interdite ($E_{ph} - E_g$) vers la maille qui entraîne une augmentation de température ΔT par interaction photon-électron-phonon. Ce transfert peut être caractérisé par la relation suivante¹³² où C_p représente la capacité calorifique massique du matériau (en J/g/K), ρ sa densité (en g/cm³), et d l'épaisseur du film (en nm) :

$$\Delta T = \frac{F_{abs}(E_{ph} - E_g)}{C_p \rho d E_p} \quad (4.8)$$

Dans le cas du PZT, la détermination de la largeur de la bande d'énergie interdite et du début de l'absorption a été discutée dans le chapitre 3. La valeur retenue pour calculer le transfert d'énergie est ici $E_g=3.3\text{eV}$ pour PZT en accord avec la mesure d'un photocourant non négligeable. Quant à l'ITO, la valeur de seuil d'absorption E_g a également été fixée au début de l'absorption dans la gamme UV correspondant à 10% de la valeur d'absorption maximale dans l'ultraviolet, soit à une valeur $E_g= 3.3\text{eV}$. En implémentant également les propriétés thermodynamiques des différents matériaux répertoriées dans la table 4.2, il est possible d'estimer à la fin d'une impulsion UV l'augmentation instantanée de température des différentes couches. Pour une fluence incidente de 8mJ/cm^2 , une augmentation de température ΔT de 43K est prévue pour ITO, contre $\Delta T=24\text{K}$ pour PZT amenant à une augmentation de température ΔT_{moy} pour le système de 26K calculée de la manière suivante :

$$\Delta T_{moy} = \frac{\sum_i \Delta Q_i}{\sum_i C_{p,i} \rho_i d_i} \quad (4.9)$$

$$\Delta Q_i = \frac{F_{abs,i}(E_{p,i} - E_{g,i})}{E_{p,i}} \quad (4.10)$$

Film	C_p (J/g/K)	ρ (g/cm ³)	F_{abs} (mJ/cm ²)	ΔT (K)
ITO	0.37	7.1	1.52	43
PZT	0.36	8.1	6.22	24
(3021) ITO/PZT(20/80)				26

table 4.2 : Augmentation de température instantanée ΔT de chaque couche et augmentation moyenne de l'échantillon (3021) ITO/PZT(20/80)/SRO.

Ce modèle se base sur trois hypothèses. Premièrement, c'est un modèle adéquat dans le cas d'une impulsion unique ou dans le cas d'une dissipation totale de chaleur entre deux impulsions. Expérimentalement ce ne sera pas toujours le cas, notamment lorsqu'un système avec une électrode supérieure de 200nm est excité à une fréquence de 54kHz, présenté dans le chapitre 5. La seconde hypothèse est l'uniformité de la température, de la même façon que l'absorption. L'absorption est en réalité non-uniforme sur l'ensemble de la couche comme vu dans la **figure 4-8**. L'augmentation de température doit donc posséder elle aussi un gradient sur l'ensemble de l'épaisseur des différentes couches. Enfin, comme précédemment, ce modèle suppose un rendement quantique externe de 1, et que chaque électron se désexcite thermiquement. La différence de température est donc surestimée.

Pour pallier aux faiblesses de ce modèle, et ajouter un aspect dynamique, un second modèle a été développé. Se basant également sur l'équation (4.8), il présente cette fois ci une dépendance à la fois

temporelle et spatiale. Ce modèle est présenté dans le paragraphe suivant, dans le cas de l'échantillon (3021) ITO/PZT(20/80)/SRO excité à 320nm.

4.2.3.2. Train d'impulsions UV

Pour modéliser l'évolution thermique de l'échantillon à la suite d'un train d'impulsions UV, l'équation de la chaleur a été résolue à une dimension. Le choix de réduire la dimensionnalité du système à une unique dimension vient du rapport entre l'épaisseur combinée des trois couches absorbantes (bien que SRO n'y contribue que peu) d'environ 100nm et la taille du faisceau UV sur l'échantillon d'environ 400µm. Il est alors possible de considérer que la dissipation se fera selon l'épaisseur, en particulier aux temps courts, et que les dissipations dans le plan seront faibles en comparaison. L'équation de la chaleur à résoudre à 1D prend la forme :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + S(x, t) \quad (4.11)$$

Avec κ la conductivité thermique (en W/m/K), prise constante pour des petites variations de ΔT . $S(x,t)$ correspond à la source thermique (impulsion UV). L'augmentation initiale de température est calculée à l'aide de l'équation (4.8) pour chaque maille. Pour déterminer l'évolution temporelle de la température locale, une façon de faire est d'utiliser une méthode Finite Difference Time domain (FDTD), nécessitant la discrétisation de l'équation (4.11) en temps et position sous la forme :

$$\rho_i c_{p,i} \frac{T(x_i, t + \Delta t) - T(x_i, t)}{\Delta t} = \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{\Delta x_i} \quad (4.12)$$

Avec ϕ_i le flux thermique (en W) entre la maille de calcul $i+1$ de taille Δx_{i+1} et la maille i de taille Δx_i représenté schématiquement sur la **figure 4-10** et égal à :

$$\phi_i = \kappa_i \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.13)$$

A l'instant t :

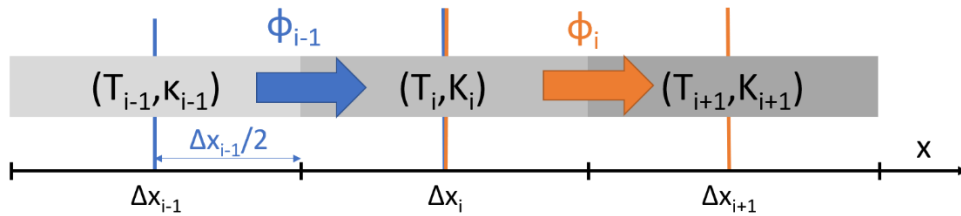


figure 4-10: Paramètres de discrétisation de l'équation de la chaleur sur 3 mailles de calcul Δx_i avec 3 conductivités thermiques κ_i , reliées par deux flux ϕ_i .

Le flux ϕ_i peut aussi s'exprimer de la façon suivante :

$$\phi_i = \frac{T_{i+1} - T_i}{R_{i+1} + R_i} \quad (4.14)$$

Avec R_i la résistance thermique de la demi maille de calcul i définie par :

$$R_i = \frac{\Delta x_i}{2\kappa_i} \quad (4.15)$$

En combinant les équations (4.12)-(4.15), la température d'une maille i à un temps $t + \Delta t$ peut se réécrire sous la forme :

$$T(x_i, t + \Delta t) = T(x_i, t) + \frac{\Delta t}{\rho_i c_{p,i}} \cdot \frac{1}{\Delta x_i} \left(\frac{T_{i+1} - T_i}{R_{i+1} + R_i} - \frac{T_i - T_{i-1}}{R_i + R_{i-1}} \right) \quad (4.16)$$

L'intérêt de cette formulation de la température à une position x_i et à un temps $t + \Delta t$ ($T(x_i, t + \Delta t)$) est qu'elle dépend uniquement des propriétés du système au temps t , en trois positions $i-1$, i , $i+1$. Il est possible de connaître l'augmentation de température relative ΔT du système en fonction de la position et du temps représenté sur la **figure 4-11**. En abscisse se trouve le temps de mesure absolu, au cours duquel plusieurs impulsions UV sont envoyées sur l'échantillon. En ordonnée se trouve la position en épaisseur dans l'échantillon 3021. Cette position est représentée en maille de calcul i . Le découpage en mailles effectué est représenté sur le schéma à droite. La couche d'ITO est découpée en trois mailles de taille 6,6nm, soit une maille représentant [0-6,6nm], une maille [6,66-13,26] nm et enfin une maille [13,26-20] nm, décrivant ainsi toute la couche de ITO de 20 nm. Le même principe s'applique pour la couche de PZT et de SRO. Pour le substrat de STO, très épais comparé aux autres couches, la taille de maillage est croissante, commençant à 10nm et finissant à 90µm pour Δx_i , couvrant ainsi une épaisseur de simulation totale de 250µm. A noter que les tailles de mailles sont définies automatiquement pour assurer la stabilité du calcul, avec une consigne de départ de 10nm pour les couches minces. Pour le pas en temps, il est défini également automatiquement pour assurer la bonne continuité du calcul (typiquement $\delta t \sim 5ps$).

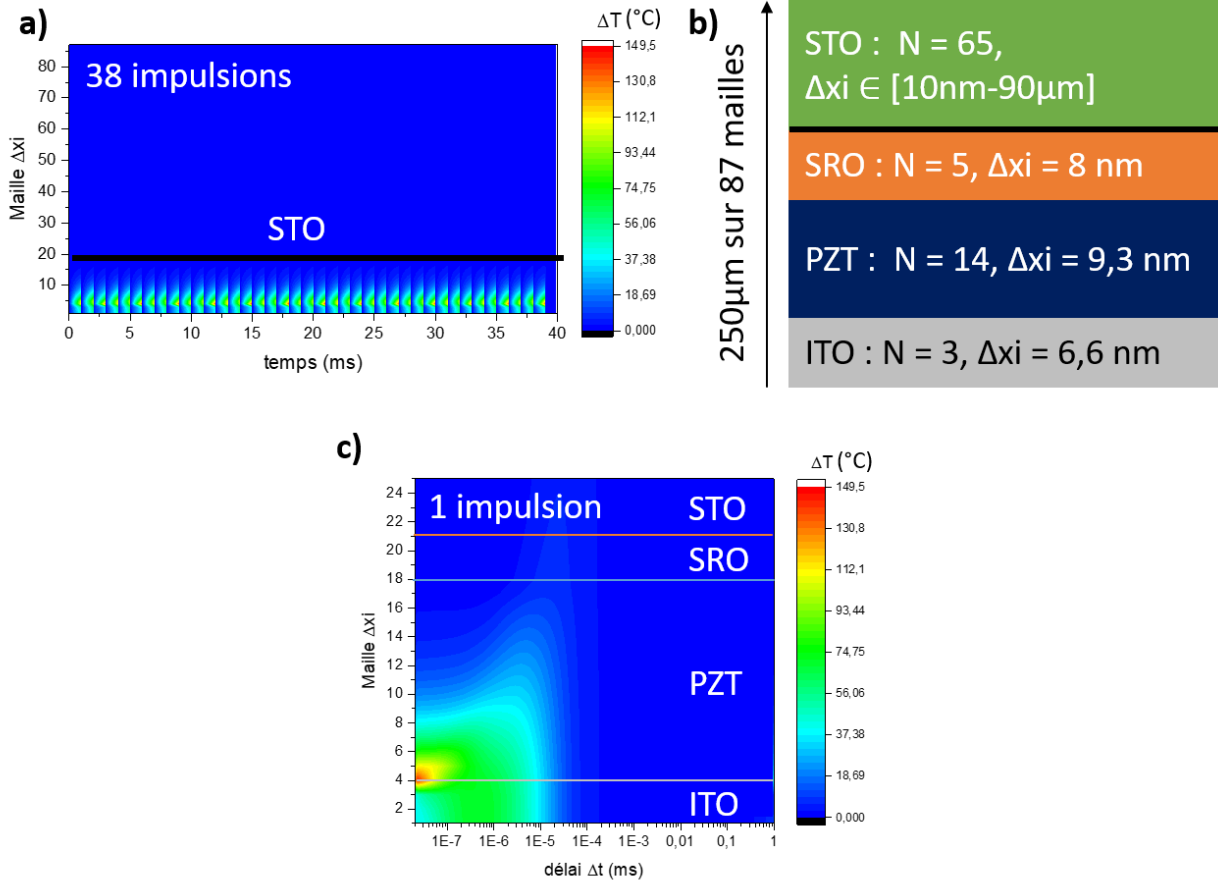


figure 4-11: augmentation de température ΔT (par rapport à la température ambiante) en fonction de l'épaisseur (représentée en nombre de maille) et du temps pour l'échantillon 3021 ITO/PZT20/80/SRO **a)** pendant 40 impulsions UV **c)** pendant une impulsion UV. **b)** Représentation du maillage de simulation.

Il est intéressant de noter qu'à partir de la maille $N=13$, soit la partie la plus basse du PZT, l'augmentation de température est très faible, confirmant qu'il est possible de négliger les contributions thermiques du SRO. Le STO semble, quant à lui, ne pas subir d'augmentation de température malgré les impulsions UV successives. L'ensemble des couches, et particulièrement celle de ITO et la partie supérieure du PZT, semble revenir à température ambiante environ 10ns après l'impulsion UV.

Expérimentalement, aucun effet thermique cumulatif important n'a été mesuré sur l'échantillon 3021 excité à 320nm. Une façon de l'affirmer est de comparer le paramètre de maille c du PZT sans impulsion UV ($c(\text{off})$) avec le paramètre de maille c avec un délai Δt négatif ($c(\Delta t < 0)$). Si juste avant une impulsion UV le paramètre de maille est inférieur à celui sans impulsion, cela signifie que la maille n'a pas eu le temps de se refroidir suite aux impulsions précédentes. Expérimentalement, $c(\text{off}) = 4,1225\text{\AA}$, proche des valeurs $c(\Delta t < 0) \sim 4,1223\text{\AA}$ présentées dans la **figure 4-7**.

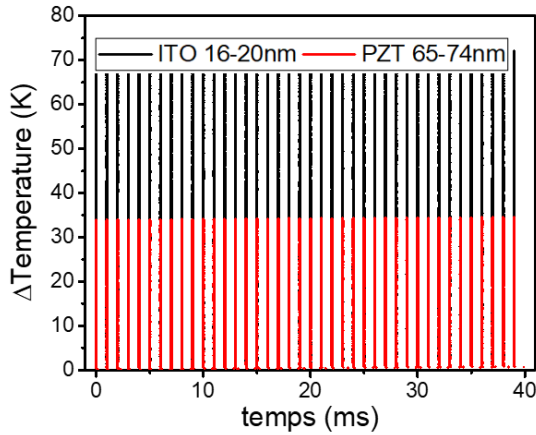
L'augmentation de température ΔT en fonction des impulsions successives peut être représentée pour des mailles spécifiques, comme sur la **figure 4-12 a)**. Pour deux mailles sélectionnées, $n=3$ (13-20nm ITO) et $n=9$ (65-74nm PZT), la température maximale atteinte après une impulsion (*respectivement 71,8K pour $N=3$ -ITO et 34,4K pour $N=9$ -PZT*) ne varie pas en fonction du nombre d'impulsions successives. La

température (juste avant l'impulsion suivante) a relaxé à la valeur initiale. Il n'y a donc pas d'accumulation thermique au cours des pulses successifs de mesure.

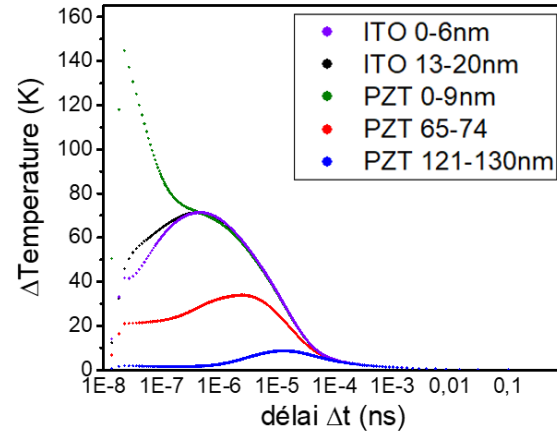
Les valeurs d'augmentation de température ΔT faisant suite à la première impulsion, ou dans ce cas précis à la suite de n'importe quelle impulsion car il n'y a pas d'accumulation, sont représentées sur les **figure 4-12 b-d**). Il faut noter que les temps ont été décalés de 10ps pour pouvoir observer la première impulsion UV. Pour le premier maillage de PZT (0-9nm), un échauffement maximum de $\Delta T=144K$ est atteint à $\Delta t = 10ps$ correspondant à la fin de l'impulsion UV. Il s'agit de la couche la plus chaude du système. Son refroidissement progressif par dissipation dans les autres maillages déplace leur maximum de température à d'autres délais Δt . Notamment pour la couche d'ITO, le maximum est atteint environ 500ps après l'impulsion avec un échauffement de 70K. En opposition, proche de l'électrode de SRO (121-130 nm) l'augmentation de température maximum n'est que de $\Delta T=8K$, environ 10ns après l'impulsion. Pendant un temps $\Delta t = 40ns$ après l'impulsion, il y a donc un gradient de température relativement important au sein de la couche de PZT, pouvant entraîner des gradients de contraintes supplémentaires. Cet aspect n'a pas pu être vérifié expérimentalement, les mesures de diffraction réalisées n'étant pas résolues en profondeur. En calculant la température à la fin de l'impulsion UV sur l'ensemble des épaisseurs de chaque couche, une augmentation moyenne de température de 43K est trouvée pour la couche d'ITO et 24K pour celle de PZT, en accord avec le modèle de l'impulsion simple (4.8).

Après une impulsion UV, l'augmentation de température diminue rapidement pour atteindre une valeur $\Delta T = 0K$ avant l'impulsion suivante. En effet, à un délai $\Delta t = 1\mu s$, la différence de température induite par absorption UV est seulement de $\Delta T = 1K$. Il n'y a donc pas d'augmentation cumulative de température liée au train d'impulsions incidentes. Pour estimer quelles pourraient être les déformations induites par ce changement de température ΔT , des mesures de diffraction X ont été réalisées en fonction de la température, présentées dans la section suivante.

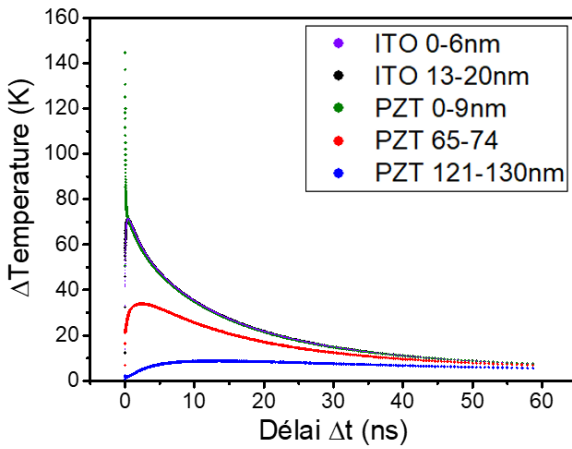
a) 38 impulsions



b) 1 impulsion



c) 60 ns



d) 1 ns

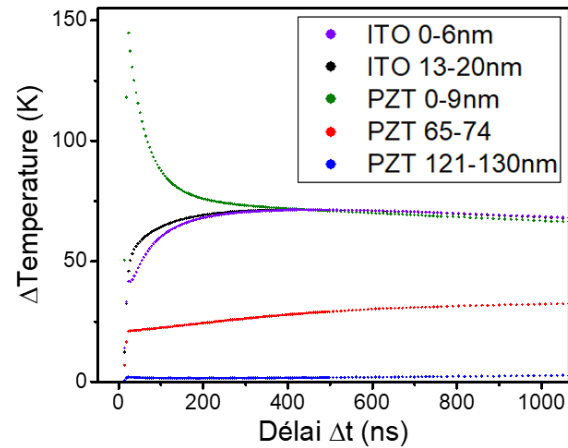


figure 4-12: variation de température en fonction du temps pour différentes mailles N **a)** pour 38 impulsions UV successives **b-d)** pour une impulsion UV, pour l'échantillon 3021 ITO/PZT20/80/SRO

4.2.3.3. Mesures de diffraction X en température de couches minces de PZT

Pour estimer la déformation thermique, des mesures de diffraction de rayons X en température ont été réalisées en laboratoire. En augmentant la température, une diminution du paramètre de maille hors plan (c) est attendue, contre une augmentation de celui dans le plan (a) pour tendre vers la phase cubique, comme présenté sur la **figure 4-13**¹³⁶. La mesure réalisée est non résolue en temps, et l'augmentation de température produite avec un four. A partir de la position du pic de diffraction (002) du PZT, le paramètre de maille c a été extrait et le résultat pour un échantillon de PZT20/80 d'épaisseur 130nm sur un substrat de SRO/STO est présenté sur la **figure 4-14**. Le paramètre de maille c diminue quand la température augmente, en accord avec la littérature. Un coefficient de dilatation thermique de $-2,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ autour de la température ambiante peut être extrait.

Lors des mesures pompe-sonde, seuls l'ITO et le PZT sont chauffés par absorption, contrairement aux mesures de diffraction en température où le substrat est également chauffé. A partir des simulations précédentes, les variations de température ΔT pour le PZT peuvent être converties en variation de

paramètre de maille Δc en utilisant le coefficient de dilatation thermique déterminé ci-avant. Ces valeurs de déformations Δc induites thermiquement vont donc être surestimées. Dans les expériences pompe-sonde, le substrat va en effet contraindre la dilatation du paramètre dans le plan du PZT, et réduire ainsi la contraction du paramètre hors plan c . Avec une augmentation instantanée de température de l'ordre de $\Delta T = 150K$ en surface, le PZT pourrait alors se contracter au maximum de -0.44% par rapport à sa valeur initiale, en utilisant le coefficient de dilatation extrait des mesures en température. Un important gradient de contraintes serait alors observé au sein de la couche de PZT. Rappelons ici que les valeurs ΔT sont fortement surestimées. La mesure de photostriction par diffraction des rayons X n'étant pas résolue dans l'épaisseur, elle n'a pas permis de mettre en évidence de gradient de contraintes. Quant aux analyses de la largeur à mi-hauteur ou de l'asymétrie, elles ne permettent pas non plus de mettre en évidence expérimentalement ce gradient de température, particulièrement présent aux temps courts après l'impulsion. Néanmoins, il reste probable que les valeurs obtenues d'élongations photoinduites après un pulse UV soient en partie atténuées par une contraction liée à un échauffement de l'échantillon.

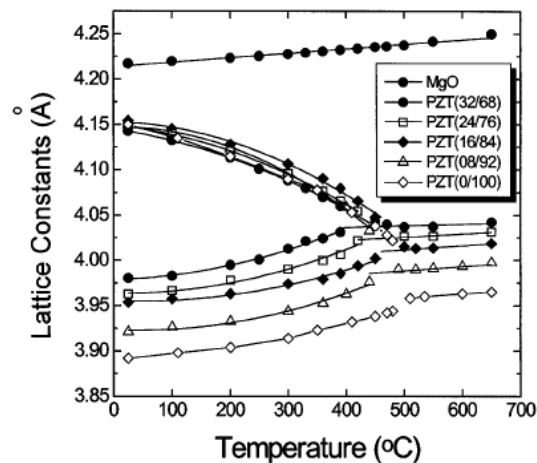


figure 4-13: Paramètres de maille du PZT en fonction de la température, pour différentes compositions. Extrait de [Lee 1999]¹³⁶.

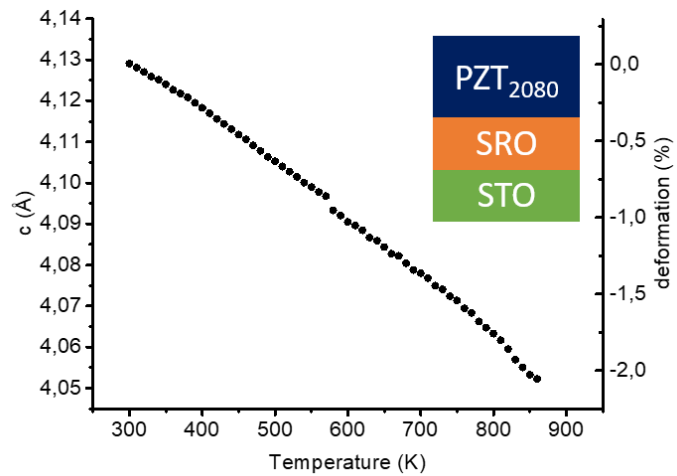


figure 4-14: Paramètre de maille hors plan du PZT20/80 (c) en fonction de la température

4.2.4. Génération d'ondes acoustiques longitudinales

Lors d'une excitation UV, le PZT a démontré une élongation de son paramètre de maille lors des premières nanosecondes due à la photostriction, peut être en partie atténuée par des effets thermiques. A des temps plus courts, les impulsions lumineuses peuvent générer dans les oxydes ferroélectriques des ondes acoustiques dans le domaine des gigahertz^{126,129}. Pour caractériser la génération d'ondes acoustiques dans des couches ferroélectriques de PZT, des mesures de réflectivité pompe sonde ont été réalisées sur les mêmes échantillons étudiés par DRX sur synchrotron. Cette méthode permet d'obtenir une résolution temporelle de 1ps. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un laser titane-saphir à 800nm. Une partie du faisceau est transformée à une longueur d'onde de 355nm à l'aide d'un cristal BBO et d'un amplificateur paramétrique pour être utilisée en tant que pompe. Pour la sonde, une autre partie de faisceau est transformée en une lumière blanche, pouvant être retardée jusqu'à 1,5ns par rapport à l'impulsion UV. La polarisation p de la lumière a été retenue, comme dans le cas des mesures de diffraction. La fluence incidente était modulable, avec une valeur maximale de $15mJ/cm^2$ en incidence normale.

La réflectivité optique résolue en temps pour l'échantillon de PZT en phase tétragonale (échantillon 3021) est présentée sur la **figure 4-15 a**), pour une sonde à 488nm. La Transformée de Fourier (Fast Fourier Transform) du signal est présentée sur la **figure 4-15 b**) permet l'extraction de deux fréquences caractéristiques, à $f_{b,1} = 46\text{GHz}$ et $f_{b,2} = 81\text{GHz}$. Dans le cadre d'une rétrodiffusion, valide pour cette configuration, le moment est conservé et le vecteur d'onde de l'onde acoustique q peut s'écrire :

$$q = k_d - k_i = 2k \quad (4.17)$$

Avec k le vecteur d'onde de la sonde :

$$k = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \quad (4.18)$$

Où λ_0 est la longueur d'onde incidente et n l'indice du matériau à λ_0 . La vitesse du son transverse dans un matériau s'écrit sous la forme :

$$V_s = \frac{d\omega}{dq} \quad (4.19)$$

ω étant la pulsation, égale à $\omega = 2\pi f$. La relation de dispersion des phonons est considérée linéaire lorsque $q < \pi/a$, il est alors possible d'écrire dans ce cas :

$$\omega = V_s q \quad (4.20)$$

En combinant les équations (4.17) - (4.20), la vitesse du son dans le matériau peut se réécrire sous la forme^{126,137}:

$$V_s = \frac{\lambda_0 f}{2n} \quad (4.21)$$

Les deux vitesses du son calculées à partir des deux fréquences extraites de la **figure 4-15 b**) sont $v_1 = 4075\text{m/s}$ et $v_2 = 7947\text{m/s}$. Elles correspondent aux vitesses du son dans le PZT et le STO, et sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature égales à $v_{\text{pzt}} = 4500\text{m/s}$ ¹³⁸ et à $v_{\text{sto}} = 7900\text{m/s}$ ¹³⁹. Ces résultats préliminaires sur la génération d'ondes acoustiques permettent ainsi de caractériser la vitesse du son dans la couche mince de PZT20/80.

Le changement d'allure du signal mesuré à $\Delta t \sim 40\text{ps}$ (indiqué sur la figure 4.16a) montre également qu'à un délai $\Delta t \sim 40\text{ps}$, le front d'onde photoinduit dans le PZT atteint l'interface avec le STO. La résolution temporelle de nos mesures pompe-sonde DRX n'est donc pas suffisante pour mesurer ces ondes. De plus, elles ne sont pas résolues spatialement selon l'épaisseur du film.

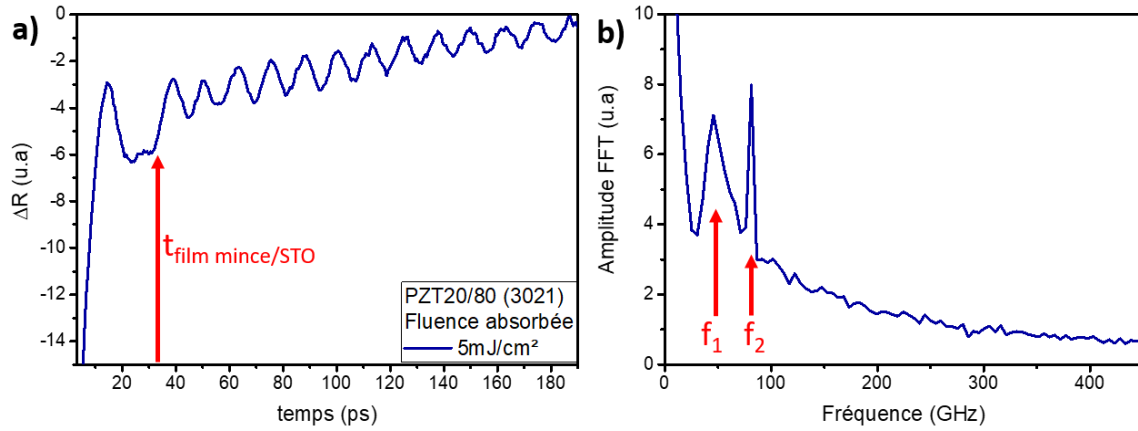


figure 4-15: a) Réflectivité optique résolue en temps d'un échantillon de ITO/PZT(20/80)/SRO/STO excité à 355nm et sondé à 430nm et **b)** la transformée de Fourier correspondante du signal

4.2.5. Conclusion

Lorsque qu'il est soumis à une illumination d'énergie supérieure à la bande d'énergie interdite, le PZT démontre un effet photostrictif. Environ 200ps après l'impulsion ultraviolette à 320nm de fluence 8mJ/cm², une extension relative atteignant 0.01% est mesurée, suivie par une relaxation exponentielle avec un temps caractéristique de 24ns. Cette photostriction n'est pas attribuée à un effet thermique, qui entraînerait au contraire une contraction du paramètre de maille hors plan en raison d'une augmentation spontanée moyenne de température (surestimée à 30K dans la couche de PZT). La génération d'ondes acoustiques longitudinales, quant à elle, ne contribue pas à la réponse photostrictive mesurée par diffraction de rayons X, son effet dans le PZT étant restreint aux 40ps après l'impulsion. De plus, aucun effet photostrictif du SRO n'a pu être mis en évidence. L'élongation photoinduite mesurée dans le PZT a donc pour origine une combinaison de l'effet photovoltaïque et de l'effet piézoélectrique inverse.

4.3. Contrôle électrique de la photostriction

La photostriction mesurée, attribuée à l'absorption de photons par la couche de PZT nécessite la séparation des paires électrons/trous générées. L'objectif de cette partie va être d'étudier le rôle de la polarisation dans la photostriction du PZT. La présence d'une électrode supérieure et inférieure a rendu possible le contrôle de la polarisation in-situ.

4.3.1. Etude du cycle piézoélectrique

Avant d'étudier l'effet de l'état de polarisation sur la photostriction, la réponse piézoélectrique du PZT a été mesurée sans excitation UV en appliquant une tension continue dans la gamme -3V+3V. Ces mesures piézoélectriques sans stimulus ultraviolet sont présentées sur la **figure 4-16**. Des valeurs de déformations ont été calculées à partir de la valeur du paramètre de maille c à tension nulle après pré-polarisation sous +3V. En présence d'une forte différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, le paramètre de maille hors plan du PZT se trouve allongé, avec une déformation relative pouvant atteindre 0.08% à tension maximale appliquée. Dans des états où la polarisation est désorganisée, proche des tensions coercitives, le paramètre de maille est au contraire réduit d'environ 0.04%. Le coefficient piézoélectrique est égal à 32pm/V, déterminé de la façon suivante :

$$d_{33} = \frac{d}{c_0} \times (c - c_0) \times \frac{1}{V} \quad (4.22)$$

Avec d l'épaisseur du film, V la tension appliquée et c_0 le paramètre de maille à 0V. Cette valeur est plus faible que celle obtenue par mesure piézoélectrique présentée dans le chapitre 2, et tracée sur la **figure 4-16 b)**. La première raison serait la différence de résolution entre les deux mesures. La mesure en synchrotron se base sur le pic de diffraction du PZT avec une intensité importante, elle est à priori plus précise et donc plus adaptée pour mesurer avec précision le coefficient d_{33} du PZT. Deuxièmement, cette mesure exclue les contributions externes comme les parois de domaines. Cependant, il peut également s'agir d'un effet de fatigue. L'échantillon n'a pas été soumis à une différence de potentiel pendant le même temps (les mesures étant en continu, il n'est pas possible de parler de nombre de cycles).

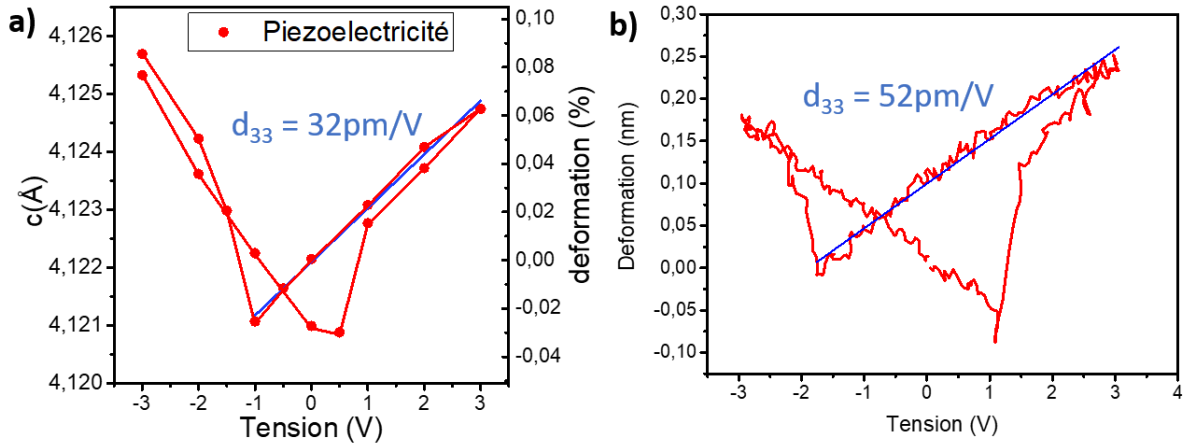


figure 4-16: Cycle piézoélectrique du PZT2080 sur SRO/STO **a)** mesuré par diffraction X (sans excitation UV) et **b)** mesuré par interférométrie laser (chapitre 2-II-2).

4.3.2. Dynamique de la photostriction dans différents états de polarisation

L'évolution du paramètre de maille c dans différents états de polarisation a été étudiée après une impulsion UV et est représentée en **figure 4-17**. La valeur de c avant l'impulsion (notée c_0) dépend de l'état de polarisation en raison de l'effet piézoélectrique pur du PZT. Pour décorréler la déformation piézoélectrique de la déformation photostrictive, les données (paramètre de maille) ont été traduites en valeurs de déformations D et représentées sur la **figure 4-17** en prenant comme référence la valeur du paramètre de maille à $\Delta t = 0\text{ns}$ (c_0) pour chacune des tensions appliquées au cours de la mesure :

$$D = \frac{(c - c_0)}{c_0} \Big|_{V=\text{constante}} \quad (4.23)$$

La tension appliquée, qui modifie l'état de polarisation du PZT, permet de contrôler la réponse photostrictive. En comparaison avec la photostriction dans l'état rémanent vers le bas, représentée en rouge et vu dans les parties précédentes, la photostriction dans différents états varie en amplitude et en signe. Pour des tensions appliquées de -1V en provenance des tensions positives (+3V) et de 0V depuis les tensions négatives (-3V), représentées respectivement en bleu et noir, une déformation photoinduite positive (atteignant 0.025%) est observée. A l'inverse, pour les courbes verte et jaune, pour des tensions

appliquées de +2V et -2V respectivement, des déformations photoinduites négatives (contractions) sont observées.

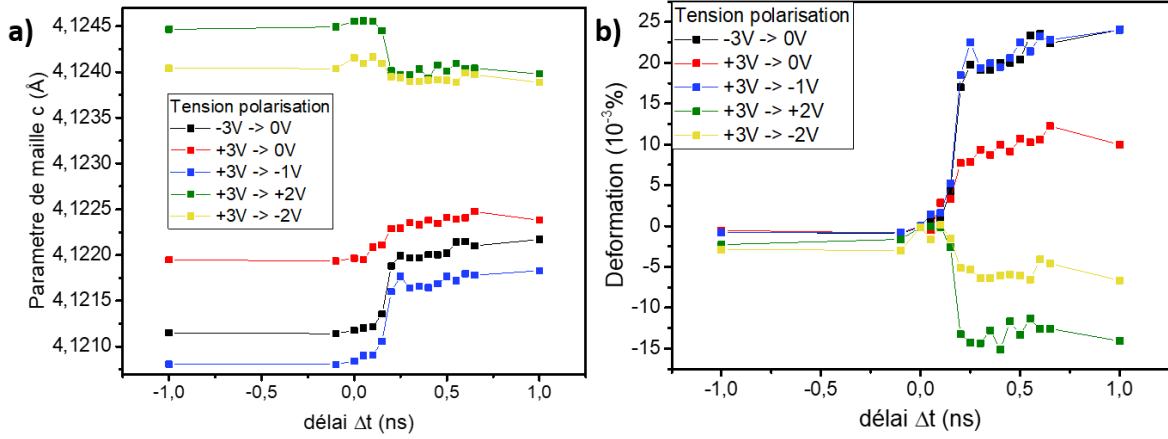


figure 4-17: paramètre de maille (a) et déformation (b) photoinduite dans le PZT après une excitation à 320nm en fonction du délai Δt , dans différent état de polarisation.

Ces valeurs de déformations sont représentées en fonction de la tension appliquée sur la **figure 4-18** à différents instants après l'impulsion UV. Un cycle d'hystérésis est obtenu : l'amplitude et le signe de la déformation photoinduite dépendent clairement de l'état de polarisation. Pour chaque tension, la déformation maximale $|D_{\max}|$ augmente jusqu'à une valeur maximale à $\Delta t = 2,5$ ns, puis relaxe vers $D=0$. Le cycle de photostriction va être étudié plus en détails dans la section suivante.

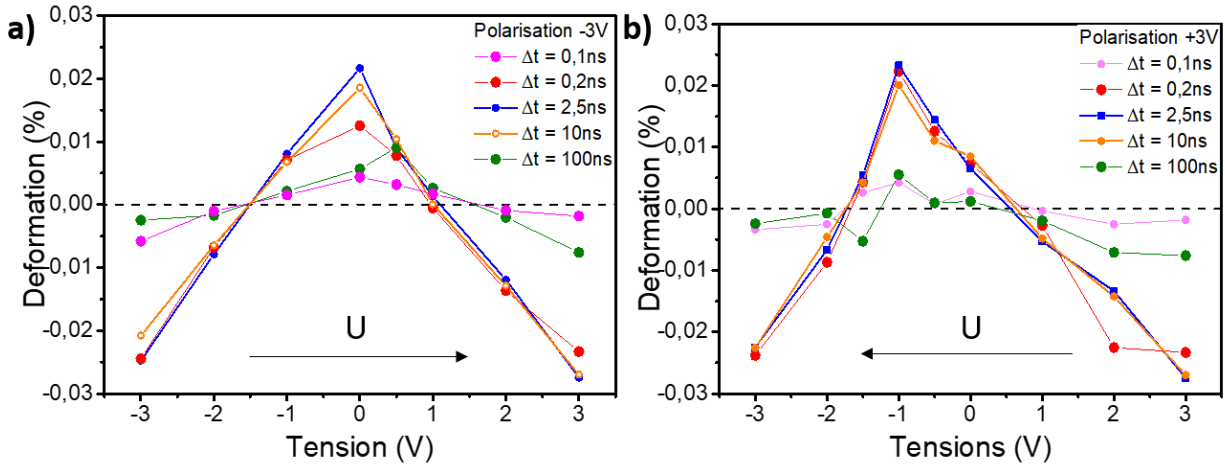


figure 4-18: déformation photoinduite dans le PZT après une excitation à 320nm en fonction de la tension, après une polarisation de -3V (a) et +3V (b), à différents délai Δt .

Enfin, la dynamique de la photostriction est plus lente dans l'état désordonné à 0V (après +3V) que dans l'état désordonné à -1V (après -3V), indiquant une dynamique de migration de porteurs différente et/ou un mécanisme de retournement de polarisation différent. Cette différence pouvait être attendue par rapport au cycle piézoélectrique, et notamment la largeur à mi-hauteur (FWHM) qui montre une différence entre les deux états coercitifs à 0V et -1V représentée sur la **figure 4-19**.

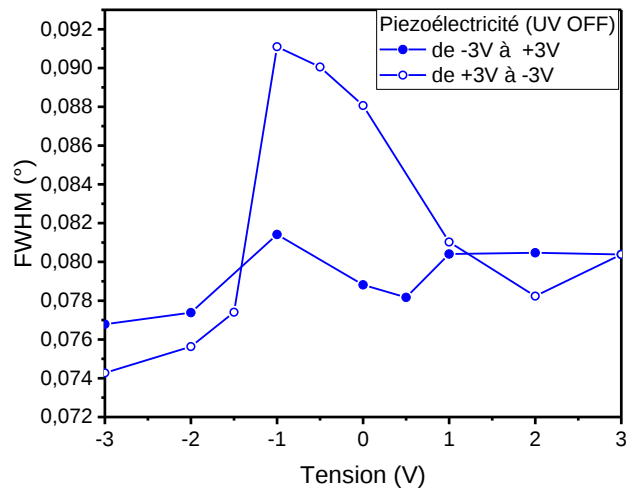


figure 4-19: largeur à mi-hauteur du pic de diffraction 002 de PZT en fonction de la tension appliquée sans excitation UV.

4.3.3. Etude du cycle photostrictif

Le cycle de photostriction à $\Delta t = 2,5 \text{ ns}$ après l'impulsion UV est représenté sur la **figure 4-20 a)**. Pour rappel, la déformation relative est calculée à partir de la valeur c_0 à chaque tension. Ce cycle d'hystérésis possède une forme de papillon : deux maximums d'élongation aux tensions coercitives et des maximums de contractions aux tensions appliquées élevées.

Les prochains paragraphes ont pour objectifs de détailler les mécanismes de la photostriction dans différents états de ce cycle. Tout d'abord, les états (A et A') où l'élongation de la photostriction est maximale seront décrits. Ils correspondent aux états de retournement de la polarisation. L'état A correspond à la fois à une tension coercitive, et à un état rémanent, en raison du décalage du cycle par un champ interne. Le second état B est l'état où le champ interne est compensé. Le troisième état, C, correspond à la compensation totale des champs électriques, résultant en une photostriction nulle. Enfin, l'état D correspond à des tensions appliquées élevées. Les valeurs de photostriction seront également comparées au cycle piézoélectrique, rappelé sur la **figure 4-20 b)**. Dans un premier temps, le formalisme utilisé va être introduit.

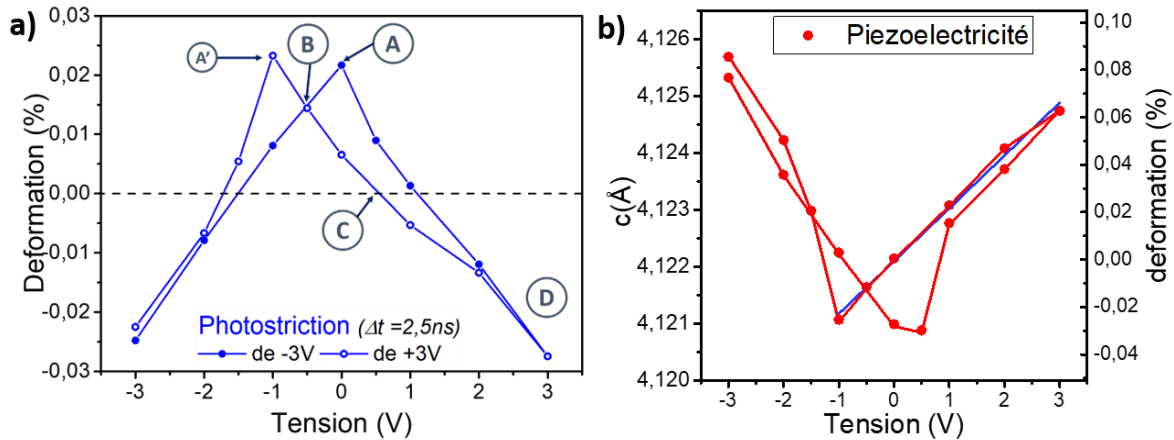


figure 4-20: a) Cycle photostrictif du ITO/PZT2080/SRO (échantillon 3021) à 320nm en fonction de la tension, à un délai $\Delta t = 2,5$ ns **b)** Cycle piézoélectrique correspondant au même échantillon sans excitation UV.

4.3.3.1. Formalisme

Suite à une impulsion UV sur l'échantillon de PZT, des paires électrons trous sont générées. Ces charges sont séparées et migrent suivant le champ électrique total (représenté en vert → sur la **figure 4-21**) présent dans la couche. Ce champ interne comporte plusieurs contributions. Premièrement, comme mentionné dans le chapitre 1, il existe un champ dépolarisant dans une couche ferroélectrique entre deux métaux (représenté en rose →) du fait de la compensation imparfaite des charges de surfaces. Ce champ dépend du sens de la polarisation, ainsi que de sa valeur. Lorsque la polarisation macroscopique est nulle aux tensions coercitives, le champ dépolarisant est également nul. Le second champ présent dans la couche mince de PZT est le champ de décalage (représenté en orange →). Ce champ traduit le décalage des cycles piézoélectrique, ferroélectrique et finalement photostrictif en tension. Dans le cas de l'échantillon présenté dans ce chapitre, le décalage vers les tensions négatives équivaut à une tension de +0,5V. Enfin, la dernière composante au champ total est le champ appliqué (représenté en jaune →) entre les deux électrodes.

Les charges photogénérées qui ont migré entraînent un nouveau champ électrique ΔE photoinduit (représenté en violet →). Ce champ tend à écranter le champ total, et sera donc de signe opposé, et d'intensité maximale égale au champ total. La modification du champ électrique présent dans le PZT, piézoélectrique, entraîne alors par effet piézoélectrique inverse une déformation de la maille photoinduite (représentée en rouge →). L'objectif de cette section va être d'étudier les mécanismes de photostriction entraînant une contraction ou une elongation photoinduite en fonction de la tension appliquée.

Pour déterminer l'effet du champ photoinduit sur la maille de PZT, il est nécessaire de connaître les différentes composantes du champ interne présentes avant l'illumination pour chaque état considéré. L'ensemble des codes couleurs utilisés et des différentes étapes est schématisé sur la **figure 4-21**. Les paragraphes suivants vont détailler les cas où le champ dépolarisant est nul (au retournement de polarisation dans les états A et A'), où le champ de décalage est compensé par le champ appliqué (B), où le champ total est nul (C) et où le champ appliqué est grand devant le champ interne et dépolarisant (D).

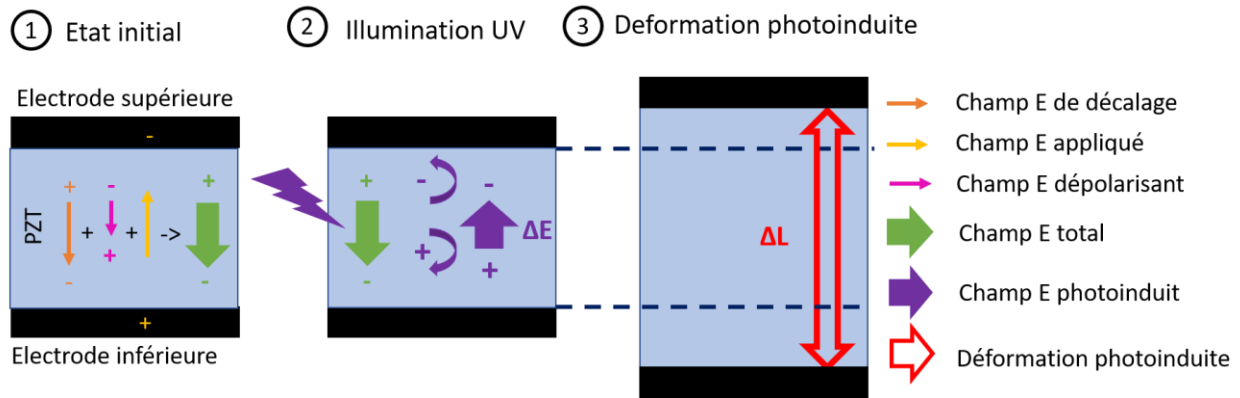


figure 4-21: Schéma illustrant les différentes composantes du champ électrique dans une couche de PZT, et le mécanisme de la photostriction suite à une illumination UV.

4.3.3.2. Etat A : Photostriction en l'absence de champ dépolarisant

Dans l'état A, à 0V après une tension négative appliquée, la polarisation de la couche ferroélectrique commence à se retourner. Les différents dipôles sont dans l'état le plus désordonné. Sur le cycle piézoélectrique, cet état correspond à un paramètre de maille hors plan minimum, et sur le cycle ferroélectrique, à une polarisation macroscopique proche de zéro, ayant pour conséquence une valeur nulle du champ dépolarisant ($E_{dep} = 0$). En absence de champ appliqué et de champ dépolarisant, le champ interne total à travers l'échantillon $\rightarrow$ est égal au champ de décalage $\rightarrow$, représenté sur la **figure 4-22**.

Le système étant initialement dans un état désorganisé avec un paramètre de maille minimal, le champ photoinduit écrante le champ total et entraîne une elongation de c , ce qui est observé expérimentalement. Cet état est particulièrement intéressant car en plus d'être un état sans application de champ électrique externe, il correspond à la déformation photoinduite maximale mesurée (0,027%). Cette elongation est supérieure à celle mesurée dans la section II, et l'efficacité est égale dans ce cas à $2,4 \cdot 10^{-26} \text{m}^3/\text{W}$ (équation (4.7)). En utilisant le coefficient piézoélectrique déterminé dans la partie 1), une tension photoinduite équivalente à -1V appliquée peut être estimée. Cette tension photoinduite est supérieure à la valeur de décalage du cycle de polarisation, estimée à 0.5V. Cette différence peut indiquer un coefficient piézoélectrique plus important aux champs coercitifs, auquel ce protocole de mesure statique n'a pas été sensible.

Dans le cas d'un condensateur plan, la tension peut s'écrire :

$$V = \frac{\sigma d}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.24)$$

Avec σ la densité surfacique de charge ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), d l'épaisseur de la couche de PZT (130nm) et ϵ_r la constante diélectrique (égale à 165 d'après des mesures de capacité). En supposant que toutes les charges participantes au champ photoinduit sont aux interfaces, une densité de charge de $1,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ est nécessaire pour générer une tension d'un volt. Une fluence absorbée de $6,22 \text{mJ}/\text{cm}^2$ à 320nm donne 10^{16} photons absorbés par cm^2 . En supposant que chaque photon produit une paire électron-trou, la densité

maximale de charges photoinduites, et donc la variation de polarisation, serait de $1600\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le nombre de charges photoinduites migrant jusqu'aux interfaces et induisant un champ photoinduit est donc estimé à 0,07% du nombre total de charges photogénérées. La plupart des charges photogénérées sont donc soit recombinaison soit piégées par des défauts dans la couche de PZT. A titre de comparaison, dans les travaux de photostriction sur BFO^{132} , Wen *et al.* ont estimé que seul 0.4% des charges photogénérées semblent participer au mécanisme de déformation photoinduite.. Cette elongation est supérieure à celle mesurée dans la section II, et l'efficacité est égale dans ce cas à $2,4 \cdot 10^{-26} \text{m}^3/\text{W}$ (équation (4.7)).

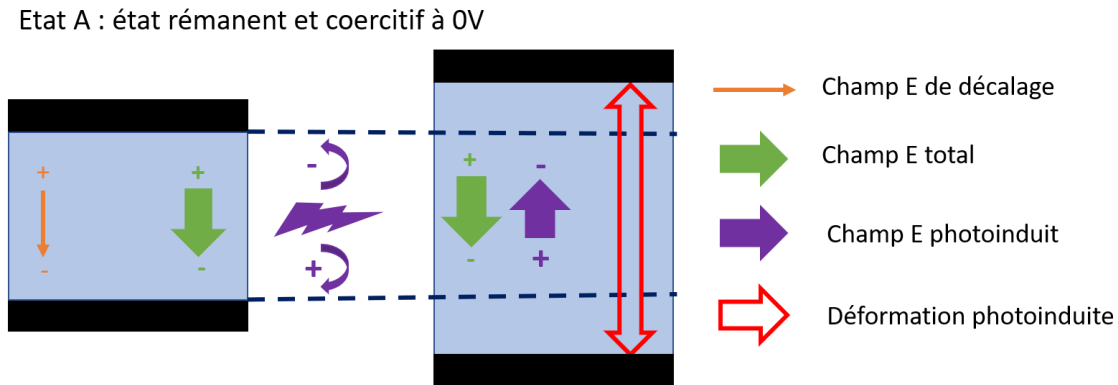


figure 4-22: Photostriction dans l'état A (état rémanent sans champ dépolarisant)

Cet état, à la fois coercitif et rémanents, peut être comparés aux deux autres états possédants chacun une de ces caractéristiques :

- Le second état de retournement de polarisation, correspondant à la couche ferroélectrique à son second champ coercitif, c'est-à-dire à une tension appliquée de -1V. Le champ total $\rightarrow$ étant la somme du champ appliqué $\rightarrow$ et du champ de décalage $\rightarrow$ est ainsi proche en amplitude du champ de décalage, dans le sens opposé. Son écrantage par les charges photoinduites génère ainsi une elongation de c d'amplitude comparable à l'état A.
- Le second état coercitif, à une tension appliquée de 0V mais avec une polarisation initiale positive. Dans ce cas, le champ dépolarisant ne sera pas nul, et sera opposé au champ de décalage. L'elongation résultante sera en amplitude moins importante que dans l'état A. Cet état a été détaillé dans la section II et montre une efficacité photostrictive de $7,4 \cdot 10^{-27} \text{m}^3/\text{W}$.

4.3.3.3. Etat B : Photostriction par seul écrantage du champ dépolarisant

L'état étudié dans cette section (B) correspond à une compensation du champ de décalage par le champ appliqué. Une différence de tension de -0.5V est appliquée, c'est-à-dire une valeur similaire à la tension équivalente au champ de décalage $\rightarrow$ mais dans le sens opposé (figure 4-23). Leurs contributions s'annulent alors. Le champ total $\rightarrow$ provient donc uniquement du champ dépolarisant $\rightarrow$ qui est en sens opposé à la polarisation (orientée vers le bas). Sous illumination, le champ dépolarisant $\rightarrow$ est partiellement écranté, produisant une tension photoinduite positive et une elongation moins importante que dans l'état A. La tension photoinduite dans cet état est estimée à 0,65V, correspondant à un champ électrique de 50kV/cm. Le champ dépolarisant dans cet état doit donc être supérieur à 50kV/cm.

Etat B: Photostriction pilotée par le champ dépolarisant

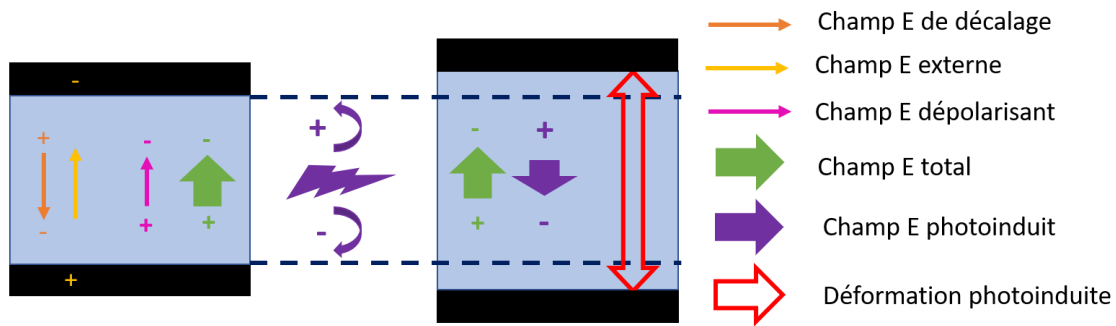


figure 4-23: Photostriction dans l'état B avec une tension appliquée de $-0.5V$ sur l'électrode supérieure

4.3.3.4. Etat C : Photostriction nulle

Avant de passer aux états de polarisation sous « fort » champ externe appliqué où sont observées des déformations photoinduites négatives, il faut s'intéresser aux états de transition entre photostriction positive et photostriction négative. En effet, si des elongations ou des contractions sont observées pour différentes tensions appliquées, il existe des tensions particulières pour lesquelles le champ total interne est nul. C'est le cas pour l'état C, où la somme $\rightarrow$ des champs de décalage $\rightarrow$, appliqué $\rightarrow$ et dépolarisant $\rightarrow$ est nulle. Pour ces états il n'y a pas de séparation macroscopique des charges, donc aucun champ photoinduit ΔE et une réponse photostrictive nulle. La figure 4.23 illustre le mécanisme de photostriction dans le cas d'un champ total nul. Ces états de photostriction nulle sont intéressants puisqu'ils permettent d'estimer l'amplitude du champ dépolarisant qui reste très souvent inconnue. Dans l'état C, (avec $+0.5V$ appliqué), on peut ainsi estimer que la tension équivalente au champ dépolarisant est d'environ $1V$, ce qui donne un champ dépolarisant de $77kV/cm$. Cette valeur est bien supérieure au champ photoinduit dans l'état B.

Etat C : Photostriction nulle

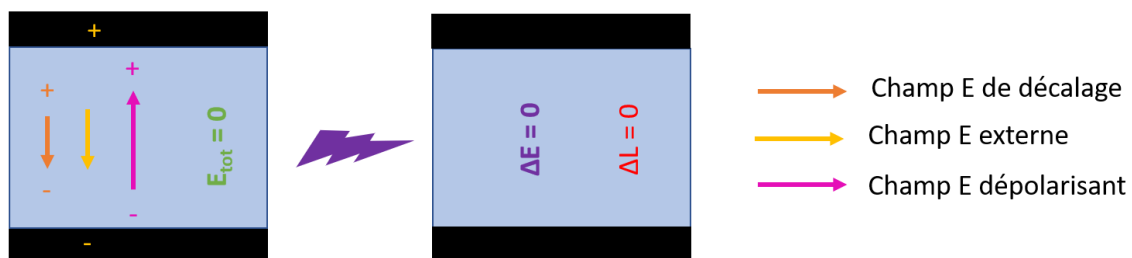


figure 4-24: Photostriction nulle dans l'état C avec une tension appliquée de $+0.5V$ sur l'électrode supérieure

4.3.3.5. Etat D : Photostriction négative

Jusqu'à présent, seuls les cas avec des tensions appliquées de valeurs proches des tensions coercitives ont été étudiés, des états les plus désorganisés (A) où l'elongation photoinduite est maximum jusqu'au cas limite où l'elongation photoinduite devient nulle lorsque le champ externe appliqué est tel

que le champ total est nul (cas C). Dans les états d'élongations photoinduites, l'écrantage du champ interne total par l'absorption de photons et la génération d'un champ photoinduit résulte en une élongation relative du paramètre de maille c . Dans le dernier état présenté dans ce chapitre (état D), un champ électrique supérieur aux autres champs présents est appliqué. Schématiquement, le champ total → est fortement dominé par le champ appliqué →. La création de paires électron-trou en écrantant le champ total, produit un champ photoinduit qui s'oppose au champ appliqué responsable de l'élongation de la maille. Il en résulte donc en une contraction photoinduite, pouvant atteindre une valeur de déformation relative de -0.025%.

Les valeurs de déformation photoinduites sont égales pour des tensions appliquées de +3V ou -3V. Il faut toutefois noter que le sens du champ photoinduit est différent dans les deux cas. Un résumé des tensions photoinduites dans chacun des états sera donné dans le paragraphe suivant.

Etat D : Photostriction négative

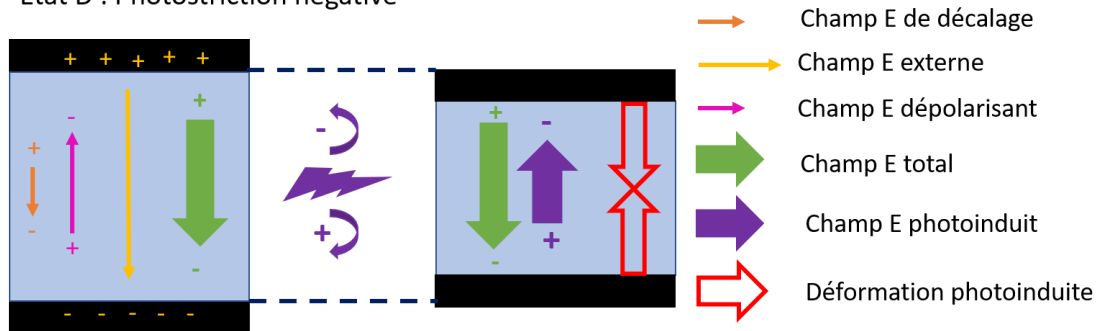


figure 4-25: Photostriction dans l'état D avec une tension appliquée de +3V sur l'électrode supérieure

4.3.3.6. Tensions photoinduites

Pour chaque déformation photostrictives mesurée sur la **figure 4-20**, il est possible d'estimer une tension photoinduite, le résultat étant présenté sur la **figure 4-26**. Cette tension photoinduite correspond à la tension à appliquer au PZT pour obtenir par effet piézoélectrique la valeur de la déformation photoinduite mesurée dans l'état de polarisation considéré. Pour cela, on utilise le coefficient piézoélectrique du PZT autour de l'état de polarisation considéré extrait de la pente du cycle piézoélectrique (figure 4.17a). Le tracé de la tension photoinduite en fonction de la tension appliquée permet de différencier les états de polarisation, par exemple les états à +3V et -3V qui donnent des tensions photoinduites de sens opposés mais des déformations photoinduites similaires.

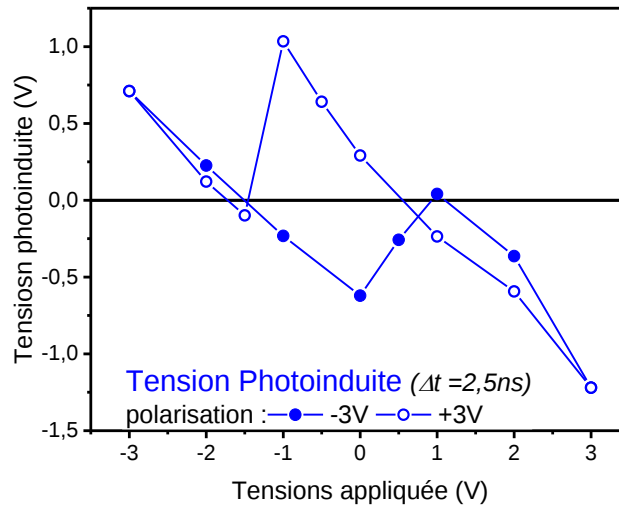


figure 4-26: Tensions photoinduites 2.5ns après le pulse UV, extraites à partir des valeurs de déformations photoinduites mesurées et du coefficient piézoélectrique.

4.4. Conclusion

Ce chapitre a présenté la méthode de mesure de la photostriction dans le domaine de la nanoseconde, ainsi que des premiers résultats pour une couche mince de PZT en phase tétragonale. L'objectif de la mesure est d'extraire le paramètre de maille hors plan du PZT à différents délais après une impulsion UV. Pour ce faire, une mesure pompe/sonde UV/RX est utilisée, et le pic de diffraction est collecté à l'aide d'une caméra 2D.

Les premiers résultats de photostriction d'une couche mince de PZT20/80 de 130nm montrent une elongation d'environ 0,01% suivie par une relaxation exponentielle avec un temps caractéristique de 24ns. Ce comportement est en accord avec ceux présents dans la littérature, même si ce temps caractéristique est plus grand d'un ordre 10, pouvant indiquer une durée de vie plus longue des porteurs. Cet effet d'elongation photoinduite ne peut ni s'expliquer par des effets thermiques (qui induiraient une contraction), ni par des effets acoustiques (observables à des temps beaucoup plus courts, avant 100ps après l'excitation lumineuse).

La réelle avancée de ces travaux réside dans le contrôle in situ de la photostriction en faisant varier l'état de polarisation. Un cycle photostrictif est ainsi obtenu en tension. Arborant une forme de papillon retourné, il montre une elongation photoinduite de la maille proche des champs coercitifs et une contraction photoinduite en présence d'un champ électrique externe important. Ces différences s'expliquent par les différentes contributions dans le champ électrique interne, donnant différents états électriques. Les résultats reportés dans la littérature ne proposaient qu'un écrantage du champ dépolarisant pour justifier les elongations photoinduites observées. D'après cette étude, c'est le signe du champ photoinduit d'écrantage par rapport à la pente de la réponse piézoélectrique autour de l'état électrique considéré qui détermine l'amplitude et le signe de la déformation photoinduite. De plus, grâce à la présence d'un champ de décalage, il est possible de stabiliser deux réponses photostrictives différentes dans les deux états rémanents, c'est-à-dire deux états de photostriction à tension nulle, accessibles en changeant le sens de la pré-polarisation.

5. Chapitre 5 : Ingénierie de la photostriction

Dans le chapitre précédent, l'effet photostrictif a été étudié dans une couche mince de PZT en phase tétragonale (20/80), atteignant des valeurs d'élongation relative de 0.01% (200 ps après le pulse UV) et relaxant par la suite avec un temps caractéristique de 24ns. Cette photostriction a été observée lorsque la couche ferroélectrique a été soumise à des impulsions UV de 320nm avec une fluence absorbée de 6,22mJ/cm². Cette réponse photostrictive qui ne peut pas être expliquée par des effets thermiques ni par l'absorption du SRO provient d'une combinaison de l'effet photovoltaïque (génération de paires électron-trou sous éclaircissement) et de l'effet piézoélectrique inverse (déformation induite sous une tension électrique). L'amplitude et le signe de la photostriction peuvent être contrôlés par l'état de polarisation, permettant d'atteindre une élongation photoinduite de +0.027% dans les états de polarisation désordonnée (proches des tensions coercitives), et une contraction photoinduite de -0.025% en présence d'un champ électrique externe important.

Pour aller plus loin dans l'étude et la compréhension de la photostriction dans une couche mince de PZT, plusieurs systèmes ont été étudiés en faisant varier les paramètres de l'excitation UV, en particulier la longueur d'onde (partie I), la structure cristalline du PZT (composition 20/80 ou 52/48, partie II) ainsi que le type d'électrode haute (ITO ou Pt, partie III). Les résultats obtenus par excitation par un second laser seront présentés en dernière partie avec l'étude de l'effet de la fluence et de la fréquence de répétition des pulses sur la photostriction dans PZT.

Un total de quatre échantillons a été mesuré en deux séries de mesures synchrotron. Les systèmes étudiés sont résumés dans la table 5-1. Tous les échantillons ont été déposés sur substrat de STO avec une électrode basse de SRO de 40 nm d'épaisseur.

La première série de mesures a eu comme pompe un laser dérivé d'un Ti:Saphir, appelé laser 2. Les pulses UV étaient de longueur d'onde 320 ou 355nm, de fluence incidentes respectives 8 et 4mJ/cm², de largeur temporelle 50fsec à une fréquence de 1kHz. Deux échantillons ont été mesurés avec cette pompe. L'échantillon 2719 est un échantillon de PZT morphotropique (52/48) d'épaisseur 100nm pour lequel deux électrodes supérieures de dimensions latérales 100*100μm² ont été mesurées, une d'ITO de 20nm d'épaisseur et une de Platine de 8nm. Le second échantillon 3021 (dont une partie des mesures a été présentée au chapitre 4) est une couche de PZT tétragonale (20/80) de 130nm avec une électrode d'ITO de dimensions latérales 100x100μm² et d'épaisseur 20nm.

La deuxième série de mesures est caractérisée par l'utilisation d'un laser Duetto MOPA comme pompe, nommé dans cette thèse laser 1. Ce laser délivre des pulses à une longueur d'onde de 355nm et avec une largeur temporelle de 10psec, à une fluence incidente réglable de 3,7 à 23,5 mJ/cm² et à une fréquence de 54kHz. Trois échantillons ont été mesurés en utilisant le laser 1, l'échantillon 2494, composé d'une couche ferroélectrique de PZT dans la phase morphotropique (52/48) de 130nm et une électrode supérieure d'ITO de taille latérale 100*100μm² et d'épaisseur 230nm. Les deux autres échantillons sont des couches ferroélectriques de PZT dans la phase tétragonale (20/80) : pour l'échantillon 2590, une électrode d'ITO de 100*100μm² et d'épaisseur 230nm a été déposée, tandis que l'échantillon 2537, quant à lui, ne possède pas d'électrode supérieure.

Nom	Laser UV	Composition PZT	Epaisseur (nm)	Electrode haute
2494	1 (355nm, 10ps, 54kHz)	52/48	130	ITO (230nm)
2590	1(355nm, 10ps, 54kHz)	20/80	100	ITO (230nm)
2537	1 (355nm, 10ps, 54kHz)	20/80	100	aucune
2719	2 (320-355nm, 100fs, 1kHz)	52/48	100	ITO (20nm) ou Pt(8nm)
3021	2(320-355nm, 100fs, 1kHz)	20/80	130	ITO (20nm)

table 5-1: Caractéristiques des différents échantillons présentés dans ce chapitre.

5.1. Effet de la longueur d'onde

Dans le chapitre 4, la photostriction d'un échantillon PZT(20/80)/ITO a été présentée sous excitation à une longueur d'onde de 320nm (laser 2) donnant un profil d'absorption très inhomogène dans la couche de PZT. Dans cette partie, les résultats précédents vont être comparés à la photostriction obtenue pour le même échantillon avec une excitation à une longueur d'onde de 355nm en utilisant toujours le laser 2. Le changement de longueur d'onde a un effet sur le profil d'absorption dans les couches (comme discuté au chapitre 3). Une première partie sera donc consacrée à la description des profils d'absorption dans PZT/SRO aux deux longueurs d'onde comparées. Ensuite les réponses photostrictives seront comparées (leur dynamique et leur dépendance en tension). Dans une dernière partie, la dynamique particulière à temps courts mesurée à 355nm sera détaillée et l'effet de la photostriction du SRO discuté.

5.1.1. Profils d'absorption dans ITO/PZT/SRO

La fluence absorbée par la couche de PZT dépend en grande partie de la fluence incidente, celle-ci étant de 8mJ/cm² à 320nm et de 4mJ/cm² à 355nm. En considérant les coefficients d'absorption respectifs de PZT aux deux longueurs d'onde, à savoir $\alpha=329000\text{cm}^{-1}$ à 320nm et $\alpha=143000\text{cm}^{-1}$ à 355nm, les fluences absorbées par la couche de PZT sont $F_{\text{abs}} = 6,22\text{mJ/cm}^2$ à 320nm et $F_{\text{abs}} = 3,01\text{mJ/cm}^2$ à 355nm. Ces fluences correspondent à un nombre de charges photogénérées égal à 10^{16} pour 320nm contre $5 \cdot 10^{15}$ pour 355nm en considérant un rendement quantique de 1. Les fluences absorbées par chaque couche de l'échantillon sont résumées sur la table 5.2 pour les deux longueurs d'onde.

Ces valeurs globales ne reflètent pas le profil d'absorption dans l'épaisseur de la couche de PZT, qui a donc été présenté sur la [figure 5-1](#). La différence est extrêmement marquée proche de la surface supérieure de l'échantillon, avec trois fois plus de photons absorbés à l'interface avec l'ITO pour la longueur d'onde de 320nm. Mais à partir de 60nm de profondeur, le nombre de photons absorbés dans les deux cas devient égal. Il y a finalement quatre fois plus de photons absorbés à l'interface avec le SRO à 355nm qu'à 320nm. On peut donc s'attendre à observer un effet photostrictif du SRO, qui sera présenté dans la dernière partie.

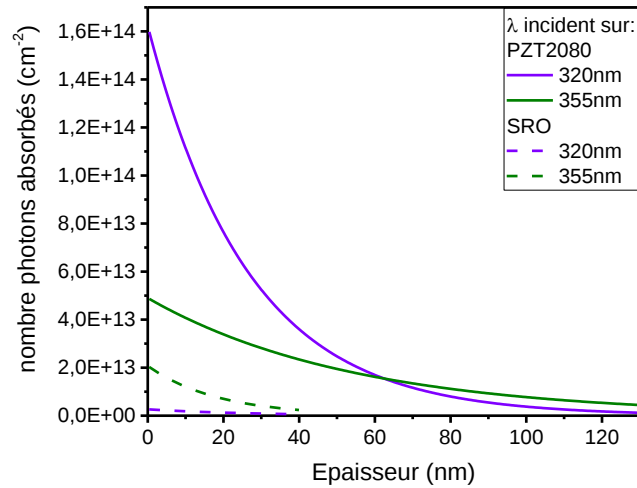


figure 5-1 : Nombre de photons absorbés par les couches de PZT20/80 et de SRO (échantillon 3021), pour les deux longueurs d'onde incidentes.

λ incident	F_{abs} ITO (mJ/cm^2)	F_{abs} PZT20/80 (mJ/cm^2)	F_{abs} SRO (mJ/cm^2)
355nm	0,39	3,01	0,43
320nm	1,52	6,22	0,06

table 5-2: Tableau récapitulatif des fluences absorbées par les différentes couches de l'échantillon 3021 (SRO/PZT20/80/ITO) aux deux longueurs d'onde incidentes.

5.1.2. Dynamique de la photostriction

La déformation photoinduite de PZT mesurée aux deux longueurs d'onde est présentée sur la **figure 5-2** en fonction du délai Δt . Ces mesures sont réalisées sur l'échantillon 3021 avec le laser 2, les points à 320nm correspondant à ceux détaillés dans le chapitre 4. Ces mesures ont été réalisées dans l'état rémanent (à 0V) après une pré-polarisation à +3V. Comparée à une excitation à 320nm, la déformation photoinduite à la suite d'une impulsion à 355nm est jusqu'à 3 fois supérieure pour une fluence absorbée par la couche ferroélectrique deux fois moins importante ($F_{\text{abs}} = 3.01 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ à 355nm contre $F_{\text{abs}} = 6.22 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ pour 320nm). Le temps caractéristique de relaxation semble, lui, ne pas dépendre de la longueur d'onde, avec $\tau = \sim 23/25 \text{ ns}$. La dynamique d'élongation survenant durant la première nanoseconde sera présentée dans la section 4. Différentes hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer l'effet de la longueur d'onde sur l'amplitude maximale de la photostriction.

- Une grande inhomogénéité dans l'absorption des photons incidents et des excitons créés dans la couche ferroélectrique pourrait être à l'origine de cette diminution de l'effet photostrictif à 320nm. Cette hypothèse justifierait qu'une couche de PZT éclairée avec une fluence plus faible mais à plus basse énergie donne une déformation photoinduite de la couche plus importante. Une densité de charges plus importante créée proche de l'interface avec l'ITO à la longueur d'onde de 320nm peut résulter en un taux de recombinaison plus grand, diminuant alors la déformation photoinduite.
- La contribution thermique attribuée à une impulsion unique (un échauffement maximum estimé à 42K à 355nm contre 24K à 320nm) ne peut pas justifier la plus faible valeur de photostriction à 320nm, puisque

l'échauffement plus élevé attendu à 355nm serait associer à une contraction plus grande du paramètre de maille.

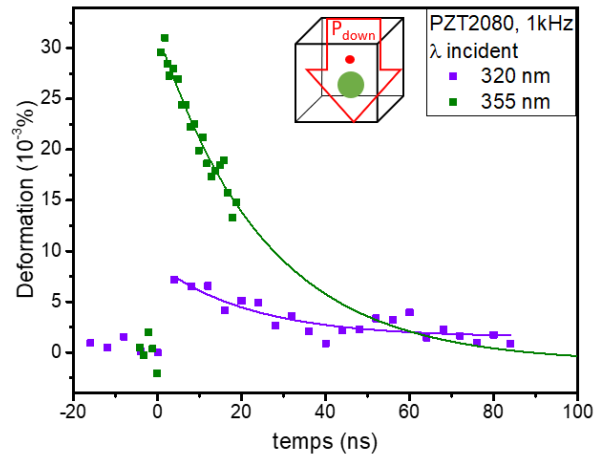


figure 5-2 : photostriction dans une couche mince de PZT20/80 sur SRO/STO (échantillon 3021) excitée à deux longueurs d'onde après pré-polarisation à +3V.

Echantillon	Longueur d'onde incidente	Longueur d'onde incidente
ITO (20nm) - PZT20/80 (130nm) - SRO (40nm)	320nm	355nm
Déformation maximale (%)	0.008	0.03
τ (ns)	23	25
Fluence absorbée (mJ/cm ²)	6.22	3.01
ΔT PZT (impulsion unique) (K)	24	42

table 5-3: Tableau récapitulatif de la photostriction du PZT20/80 sur SRO/STO excité à 1kHz à deux longueurs d'ondes différentes.

5.1.3. Dépendance en tension

Avant de présenter la déformation photoinduite du PZT en fonction de la tension appliquée, les cycles piézoélectriques sans UV sont tracés en **figure 5-3 a**). Une mesure sans UV a en effet été effectuée à chaque tension pour décrire le cycle piézoélectrique avant chaque mesure. Les étapes du protocole de mesures sont les suivantes :

Protocole : Application tension – **mesure sans UV** – mesure $\Delta t = -1\text{ns}$ – mesure $\Delta t = 0\text{ns}$ – mesure $\Delta t = 0,1\text{ns}$ – mesure $\Delta t = 0,2\text{ns}$ – mesure $\Delta t = 2,5\text{ns}$ – mesure $\Delta t = 10\text{ns}$ – mesure $\Delta t = 100\text{ns}$ – **mesure sans UV** – Application tension suivante – ...

Les paramètres de maille c obtenus pour chaque tension avant les mesures à 355nm et avant les mesures à 320 nm sont proches. Le coefficient piézoélectrique d_{33} extrait de la pente de +3V à -1V (tension coercitive) semble plus faible de 15% avant la mesure à 355nm par rapport au coefficient avant la mesure à 320nm. Les propriétés piézoélectriques de l'échantillon n'ont donc pas changé drastiquement entre les deux séries de mesures. L'effet de la longueur d'onde sur l'amplitude maximale de la photostriction ne peut donc pas s'expliquer par un changement du coefficient piézoélectrique du PZT.

La déformation photoinduite du PZT aux deux longueurs d'onde a ensuite été tracée en fonction de la tension appliquée. Les cycles photostrictifs obtenus sont représentés sur la **figure 5-3 b**) pour un délai

$\Delta t = 2,5 \text{ ns}$ après l'impulsion UV. A 355 nm de longueur d'onde, on observe, comme pour les données à 320 nm, un cycle en forme de papillon retourné, avec des valeurs maximales en élongation proches des champs coercitifs. Cependant, les deux cycles d'hystérésis obtenus aux deux longueurs d'ondes d'excitation ont des comportements différents dans les gammes de tensions positives ou négatives. Du côté des tensions positives, le cycle à 355 nm semble montrer un décalage global de la déformation vers des valeurs plus en extension par rapport à 320 nm, alors que pour des tensions appliquées négatives sur l'électrode supérieure, les valeurs de photostriction mesurées à 355 nm paraissent supérieures en élongations et en contractions.

Comme précédemment, en combinant les résultats présentés aux [figure 5-3 a\)](#) et [b\)](#), il est possible de tracer la tension photoinduite estimée en fonction de la tension, représentée sur la [figure 5-3 c\)](#). Cette courbe présente la même allure pour les deux longueurs d'onde, avec une tension photoinduite maximale $\Delta V = 2,4 \text{ V}$ à 355 nm.

Une excitation lumineuse à 355 nm ou 320 nm pourrait induire une déformation rémanente dans la couche de PZT. Pour vérifier cette hypothèse, les paramètres de maille mesurés à chaque tension sans UV, avant et après le train d'impulsions UV, ont été comparés. Leur rapport défini de la façon ci-dessous et appelé « déformation photoinduite rémanente » a été tracé sur la [figure 5-3 d\)](#) :

$$\text{déformation photoinduite rémanente} = \frac{c(\text{sans UV après}) - c(\text{sans UV avant})}{c(\text{sans UV avant})} \quad (5-1)$$

Les déformations photoinduites rémanentes (DPR) sont globalement faibles ($< 5 \cdot 10^{-3} \%$) sauf dans trois cas : proche des deux tensions coercitives et à fort champ électrique appliqué (en particulier positif). Aux tensions coercitives, les DPR sont de l'ordre de +0.015%, une valeur comparable aux déformations maximales mesurées à 320 nm. Ces déformations rémanentes suggèrent l'apparition d'un champ électrique rémanent suite à l'excitation aux deux longueurs d'onde, qui pourrait par exemple provenir de la migration de défauts chargés dans la couche de PZT. La stabilité de ces déformations rémanentes au cours du temps n'a pas pu être élucidée, car aucune mesure n'a été réalisée après un temps plus long sans appliquer d'excitation lumineuse.

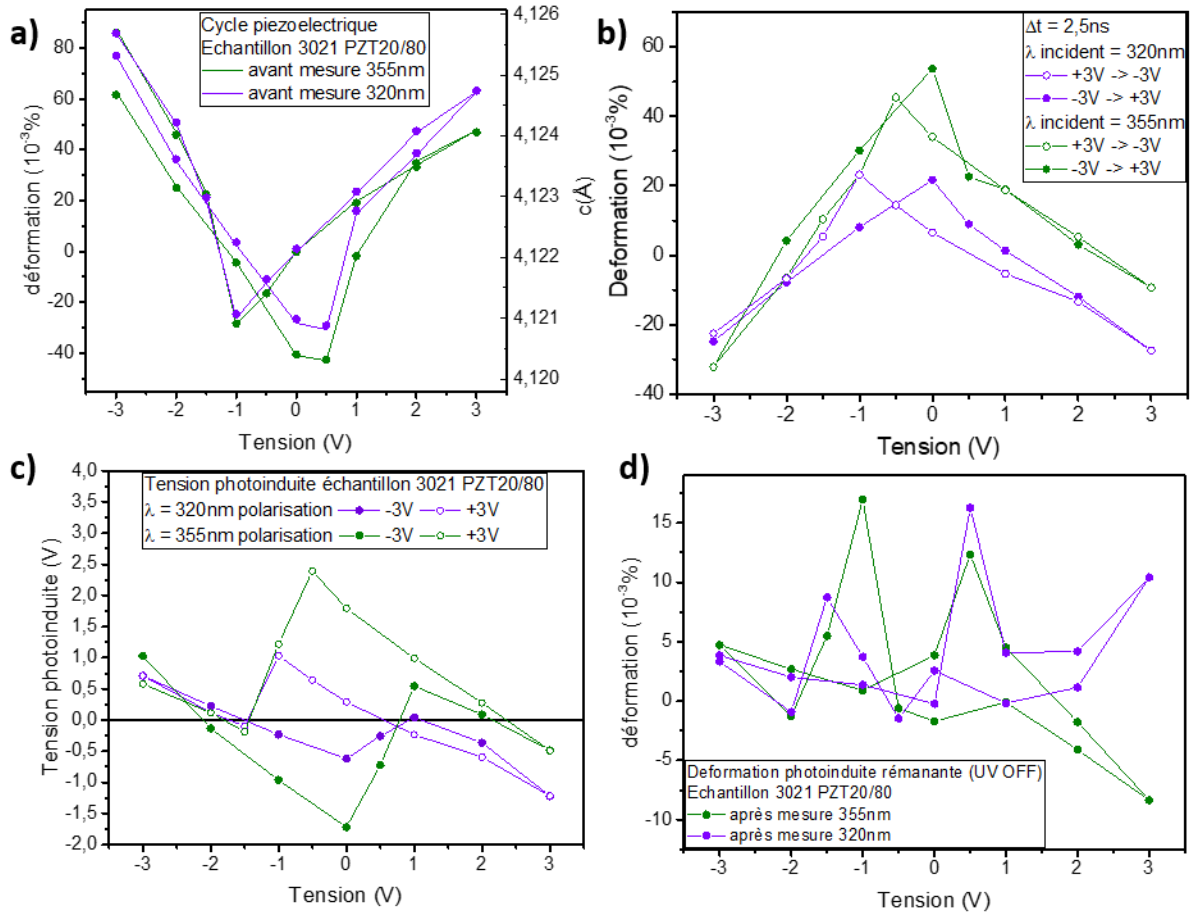


figure 5-3: Etude de la photostriction dans une couche mince de PZT20/80 sur SRO/STO (échantillon 3021) à deux longueurs d'onde d'excitation en fonction de la tension appliquée a) cycle piézoélectrique mesuré avant chaque série de mesure b) photostriction après un délai $\Delta t = 2,5\text{ns}$ c) tensions photoinduites équivalentes d) déformation photoinduite rémanente après chaque série de mesure.

Pour étudier plus en détails la dépendance de la photostriction en tension aux deux longueurs d'onde incidentes, l'ensemble des résultats des mesures aux différents délais est tracé sur la [figure 5-4](#). L'asymétrie entre les déformations obtenues en présence d'une tension positive ou négative appliquée sur l'électrode supérieure est confirmée aux délais Δt 0,2ns, 10ns, et 100ns. Plus particulièrement à +3V après un délai $\Delta t=100\text{ns}$, le système n'est pas du tout relaxé après une excitation à 355nm puisque la déformation est encore de l'ordre de $-35 \cdot 10^{-3}\%$. Il est possible que le champ photoinduit écrantant le champ appliqué persiste plus longtemps que dans les autres états de tension en raison d'un piégeage des charges photogénérées. Les déformations photoinduites pour chaque état de tension ont aussi été tracées en fonction du délai sur les [figure 5-4 e-f](#)), afin de mieux visualiser la dynamique de la relaxation, après l'excitation à 355nm ([figure 5-4 e](#)) et à 320nm ([figure 5-4 f](#)). A 320nm d'excitation, la dynamique de relaxation a une allure comparable pour tous les états de polarisation. A 355nm, l'état à +3V montre qu'il subsiste une déformation photoinduite notable 100 ns après l'impulsion, également visible sur la [figure 5.4 d](#). Cet état donne d'ailleurs une déformation photoinduite rémanente plus élevée que pour les autres états ([figure 5-3 d](#)). La raison de cet effet reste inconnue

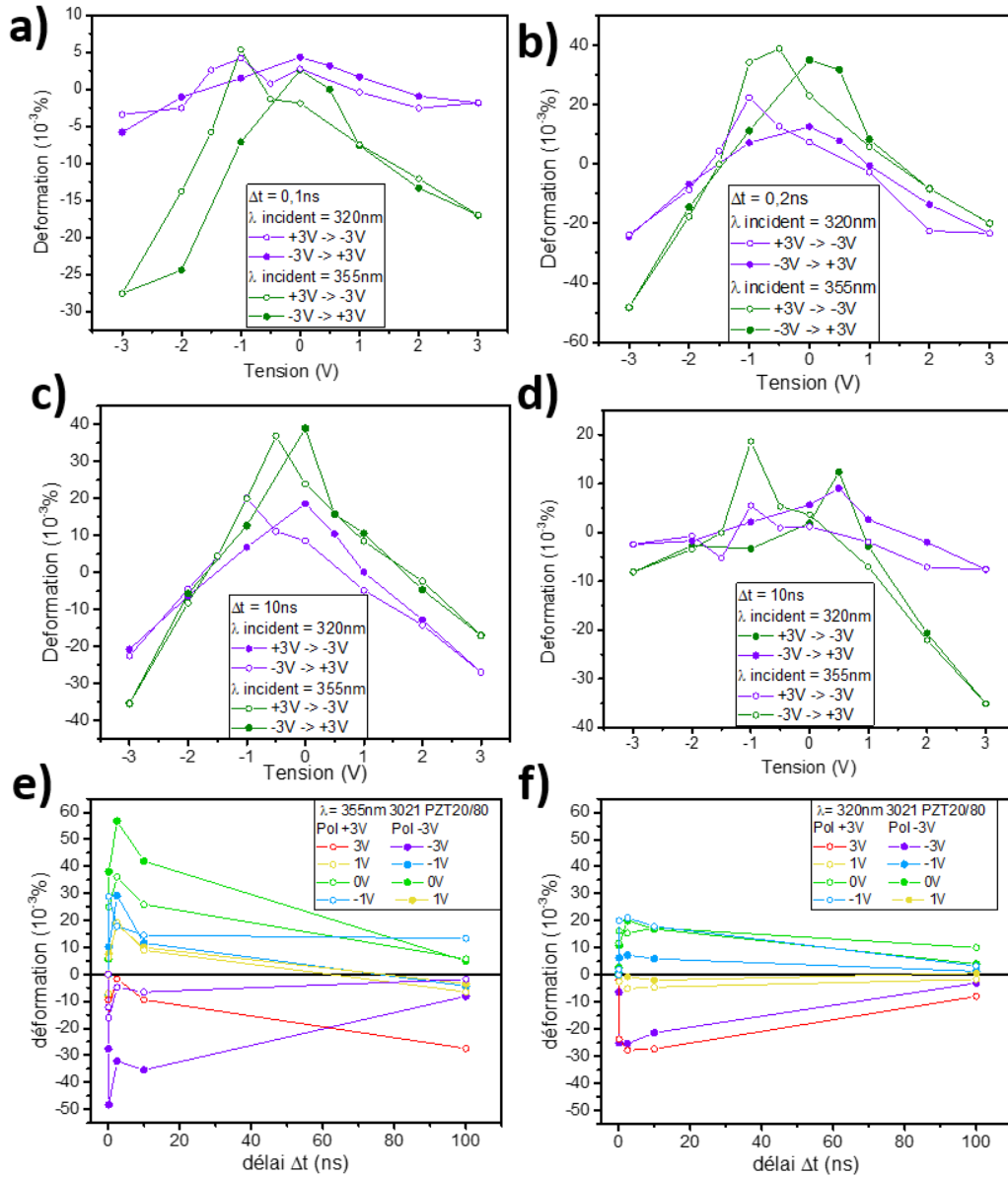


figure 5-4: photostriction dans une couche mince de PZT20/80 sur SRO/STO (échantillon 3021) à deux longueurs d'onde d'excitation en fonction de la tension appliquée à différents délais a) $\Delta t = 0,1\text{ns}$ b) $\Delta t = 0,2\text{ns}$ c) $\Delta t = 10\text{ns}$ d) $\Delta t = 100\text{ns}$ et représentée en fonction du délai pour des longueurs d'excitation de e) $\lambda = 355\text{nm}$ et f) $\lambda = 320\text{nm}$.

A des temps plus courts (**figure 5-4 a**), le cycle mesuré à 355nm à un délai Δt de 100ps montre une contraction survenant juste après l'impulsion, pouvant atteindre une valeur de -0.025% à haute tension et tendant vers 0 proche des tensions coercitives. Ces contractions sont caractéristiques des mesures à 355nm, et ne sont quasiment pas observées à 320nm. L'étude de cette dynamique à temps courts fait l'objet de la section suivante.

5.1.4. Discussion sur la photostriction à temps courts

5.1.4.1. Description de la dynamique à temps court

Un autre aspect important dans l'étude de la dynamique de photostriction et de la différence de longueur d'onde incidente est la dynamique de l'élongation suivant l'impulsion (*ou bien la contraction à 355nm*), représentée sur la **figure 5-5**. Si la dynamique à 320nm est relativement simple et en une étape, avec un régime constant sans deformation jusqu'à un délai Δt de 200ps suivi par une élongation en forme de marche (1) et un régime constant jusqu'à 1ns, la dynamique à 355nm se révèle être plus complexe. A la suite d'une impulsion à 355nm, la maille de PZT se contracte (0) dans la direction [001] pour atteindre une valeur de deformation relative de -0.005% comme mentionné précédemment. A 200ps, l'élongation en forme de marche est également observée (1), la resolution de la mesure ne permettant pas de la suivre. Cependant, jusqu'à 1ns, le paramètre de maille ne cesse de croître (3) pour atteindre une valeur de 0.03%.

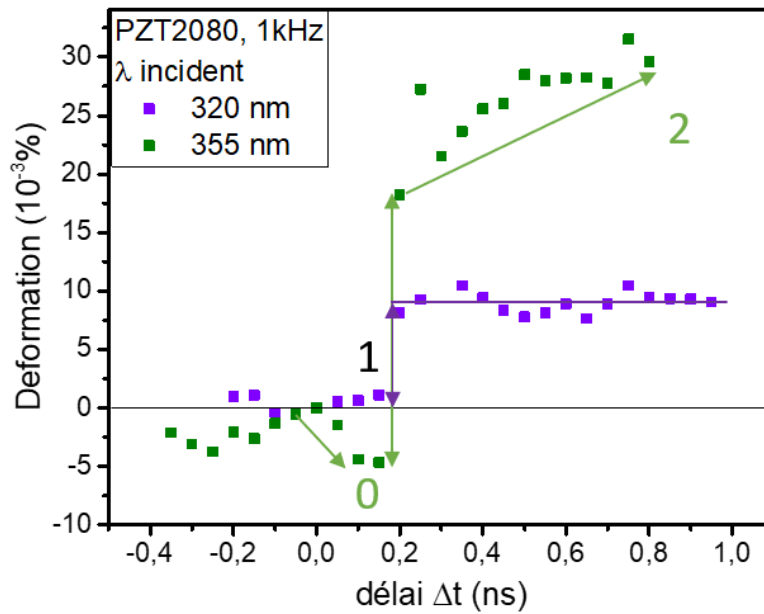


figure 5-5 : photostriction dans une couche mince de PZT20/80 sur SRO/STO (échantillon 3021) à deux longueurs d'onde d'excitation pendant la première nanoseconde après l'impulsion, après une pré-polarisation à +3V.

Malgré un plus grand nombre de photons absorbés à 320nm, et une énergie de photon plus importante, les effets photostrictifs sont plus faibles qu'à 355 nm. Premièrement, aucune contraction initiale n'est mesurée à 320nm, contre une contraction du paramètre de maille pouvant atteindre -0,025% lorsque -3V sont appliqués sur l'électrode supérieure (**figure 5-4 a**). De plus, l'élongation due à la photostriction est également deux fois plus faible à 320 qu'à 355nm, avec une élongation de 0,01% relativement à l'état initial contre 0,017% à 355nm. Enfin, cette élongation à 355nm continue pendant une nanoseconde jusqu'à doubler et atteindre une élongation finale de 0,034%.

Dans la littérature et comme présenté au début du chapitre 4, une contraction photoinduite aux temps courts suivie d'une élongation a été reportée dans un film mince de PTO éclairé à une longueur d'onde de 400nm, où une résolution temporelle plus fine a été utilisée¹³¹. Une contraction initiale à $\Delta t = 5$ ps a été observée, associée au courant de shift, suivie d'une élongation causée par l'écrantage du champ dépolarisant. Le temps caractéristique de cette contraction est environ 10 fois plus faible que celle

observée dans PZT. Cependant, la constante de relaxation est également 10 fois inférieure, donc une contribution initiale du courant de shift n'est pas exclue. La contribution de la photostriction du SRO semble être une autre piste qui est explorée dans la section suivante.

5.1.4.2. Photostriction de la couche de SRO

En raison du coefficient d'absorption du PZT plus faible à 355nm qu'à 320 nm, l'électrode inférieure de SRO est illuminée avec une fluence incidente plus importante, et son absorption passe de 0.06mJ/cm² à 320nm à 0.4mJ/cm² à 355nm. La photostriction du SRO en fonction du temps a donc été mesurée et représentée sur la [figure 5-6](#). A 320nm, la déformation photoinduite du SRO est dans le bruit de la mesure (~0.007%) comme vu dans le chapitre 4. A 355nm, la photostriction de SRO atteint une elongation maximale de 0.06%, comparable voire supérieure à celle du PZT et semble relaxer avec une constante de temps plus courte que pour le PZT.

La photostriction du SRO a été mesurée en fonction de la tension appliquée. Les données sont représentées sur la [figure 5-6](#). La valeur maximale de photostriction est observée à 200ps. Elle varie très peu en fonction de la tension, mais semble toutefois maximale à -1V, malgré le bruit de ces mesures. Le paramètre de maille du SRO augmente toujours suite à l'excitation UV, contrairement au PZT qui, lorsqu'une tension importante est appliquée, voit son paramètre de maille hors plan se contracter. Cette photostriction de la couche de SRO ne peut donc pas rendre compte du changement de signe de la déformation photoinduite dans le PZT en fonction de la tension.

Il est difficile de conclure sur le transfert de contrainte du SRO dans le PZT et les déformations résultantes. Néanmoins, cette elongation du SRO pourrait mener à une contraction du PZT suivie par une elongation hors plan dans l'intervalle [0-100ps] après l'impulsion d'après les résultats publiés par Schick et al.¹⁴⁰. La résolution temporelle de la mesure ne permet pas de décrire cette dynamique à temps très court. La contribution de la photostriction du SRO sur celle du PZT excité à 355nm reste donc difficile à quantifier. Elle pourrait produire une déformation photoinduite additionnelle dans le PZT, indépendante de la tension appliquée, avec une relaxation plus rapide. L'effet de la photostriction du SRO ne peut donc pas être écarté dans l'augmentation progressive du paramètre de maille c du PZT entre 0.2 et 2.5ns, quelle que soit la tension appliquée.

D'autres mesures pompe-sonde seraient nécessaires pour étudier cet effet avec une meilleure résolution temporelle. La dynamique aux temps courts obtenue à 355 nm (la contraction photoinduite dans PZT à 0.1ns et l'augmentation progressive du paramètre de maille entre 0.2 et 2.5ns) reste donc mal comprise, mais l'effet de la photostriction du SRO reste une piste sérieuse d'explication d'autant plus que ces effets sont absents après une excitation à 320 nm pour laquelle la fluence absorbée par SRO est nettement réduite.

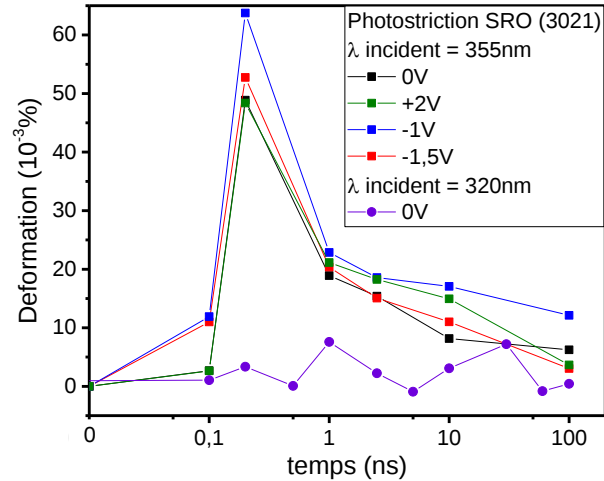


figure 5-6 : Photostriction de la couche mince de SRO de l'échantillon 3021 (avec PZT20/80) à deux longueurs d'onde d'excitation, et différentes tensions appliquées sur le PZT. Les tensions sont précédées d'une tension de pré-polarisation de +3V.

5.1.5. Conclusions

La photostriction d'une couche de PZT20/80 excitée à une longueur d'onde de 355nm est trois fois supérieure à celle lors d'une excitation à 320nm. Ce résultat a été observé malgré une fluence absorbée deux fois plus faible à 355nm. La plus grande inhomogénéité de l'absorption à 320nm est une cause probable pour expliquer cette différence. Les tensions photoinduites équivalentes à 355nm passent alors à une amplitude maximale de 2.5V.

La dépendance en tension de la photostriction à 355nm a été étudiée. En plus d'un comportement particulier observé à +3V encore inexpliqué, ces mesures ont permis de mettre en évidence une contraction photoinduite intervenant à des délais $\Delta t < 200\text{ps}$. Cette contraction, observée uniquement à 355nm, est dépendante de la tension appliquée sur l'échantillon, donc attribuée à un effet du PZT. Au contraire, la photostriction non négligeable mesurée à 355nm dans la couche mince de SRO (électrode inférieure), est indépendante de la tension appliquée. D'autres mesures seraient nécessaires pour pouvoir étudier l'effet du SRO sur la photostriction du PZT.

5.2. Effet de la composition du PZT

Dans ce travail de thèse, deux compositions de PZT ont été étudiées. La première est la phase morphotropique $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ et la seconde la phase tétragonale $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$. L'échantillon de PZT morphotropique est une couche mince de PZT52/48 de 100nm sur SRO/STO, avec une électrode supérieure de ITO de surface $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et d'épaisseur 20nm. L'échantillon de PZT tétragonal est une couche mince de PZT20/80 de 130nm sur SRO/STO, avec une électrode supérieure de ITO de surface $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et d'épaisseur 20nm. Le changement de composition du PZT affecte les propriétés optiques (comme vu au chapitre 3), une première partie sera donc consacrée à la description du profil d'absorption dans les deux échantillons, suivie d'une présentation de leurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. La dernière partie sera consacrée à la dynamique de la photostriction pour les deux compositions.

5.2.1. Profils d'absorption

Avec un coefficient d'absorption pour le PZT 52/48 $\alpha = 68000 \text{ cm}^{-1}$ et $\alpha = 143000 \text{ cm}^{-1}$ pour le PZT 20/80, l'absorption dans la couche de PZT52/48 est plus homogène, représentée sur la [figure 5-7](#). Il est à noter que les fluences absorbées par les deux couches de PZT52/48 et PZT20/80 (pour une longueur d'onde de 355nm avec le laser 2) sont respectivement $F_{\text{abs}} (52/48) = 1,77 \text{ mJ/cm}^2$ et $F_{\text{abs}} (20/80) = 3,01 \text{ mJ/cm}^2$.

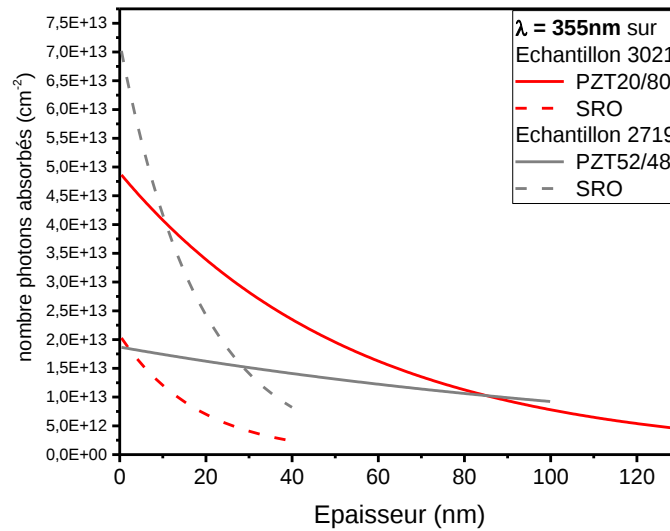


figure 5-7 : Nombre de photons absorbés par les couches de PZT20/80 et de SRO (échantillon 3021), et par les couches de PZT52/48 et de SRO (échantillon 2719), pour une longueur d'onde incidente de 355nm.

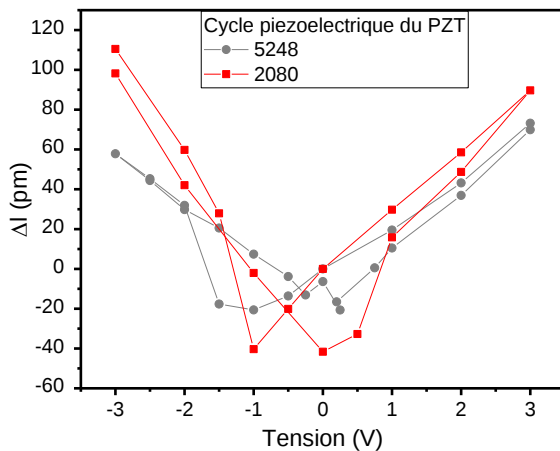
Echantillon	Fabs ITO (mJ/cm ²)	Fabs PZT (mJ/cm ²)	Fabs SRO (mJ/cm ²)
3021 (PZT20/80)	0,39	3,01	0,43
2719 (PZT52/48)	0,39	1,77	1,47

table 5-4: Tableau récapitulatif des fluences absorbées par les différentes couches des échantillons 3021(PZT20/80) et 2719 (PZT52/48) excités à 355nm.

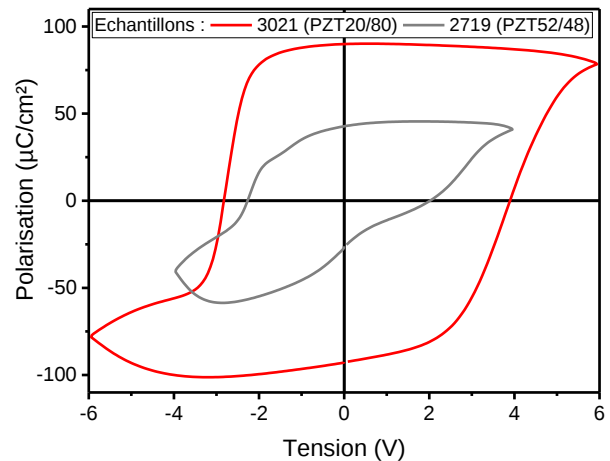
5.2.2. Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques

La qualité cristalline des films réalisés par PLD est différente pour les deux compositions, les films de PZT20/80 étant de meilleure qualité. C'est cet argument qui a été avancé au chapitre 2 pour justifier le peu de différence entre les coefficients piézoélectriques des deux compositions mesurées en films minces. Les mesures réalisées au synchrotron le confirment, représentées sur la [figure 5-8](#). A partir des cycles piézoélectriques mesurés sans excitation UV par diffraction de rayons X, le coefficient piézoélectrique d_{33} du PZT en phase tétragonale est trouvé égal à $d_{33} = 32\text{pm/V}$. Cette valeur est légèrement supérieure au coefficient piézoélectrique de la couche de PZT52/48 en phase morphotropique, $d_{33} = 24\text{pm/V}$.

Les cycles ferroélectriques des deux échantillons 3021 (PZT20/80) et 2719 (PZT52/48) sont représentés sur la [figure 5-9](#). Il est à noter que ces cycles ont été obtenus sur les électrodes de taille $100\mu\text{m}$ et qu'ils présentent des courants de fuite non négligeables. Les valeurs des polarisations sont donc surestimées. En comparant les deux cycles, la première observation est la différence d'un facteur deux des polarisations rémanentes entre les deux compositions. Le décalage du cycle de l'échantillon 2719 est cohérent avec celui observé par la mesure piézoélectrique réalisée au synchrotron, contrairement à celui de l'échantillon 3021. Lors de la mesure ferroélectrique, un décalage vers les tensions positives d'environ $\Delta V = +1\text{V}$ a été observé pour l'échantillon 3021, contre un décalage de $\Delta V = -0.5\text{V}$ lors des mesures de diffraction. Cette différence n'a pas été étudiée en détail mais deux hypothèses peuvent expliquer ce changement. Expérimentalement, des changements ont été observés suite à l'application successive de tensions pour plusieurs échantillons, ce qui pourrait expliquer ce changement de décalage. Dans la littérature, des modifications photoinduites du cycle ferroélectrique ont également été reportées¹⁴¹, pouvant justifier ce décalage. Les mesures piézoélectriques étant réalisées en même temps que les mesures photostrictives, les caractéristiques de leurs cycles seront utilisées pour la suite.



[figure 5-8](#) : Cycles piézoélectriques de couche mince de PZT dans les deux compositions (échantillon 2719 et 3021)



[figure 5-9](#) : Cycles ferroélectriques de couche mince de PZT dans les deux compositions (échantillon 2719 et 3021)

5.2.3. Dynamique de la photostriction

Les résultats de photostriction des deux échantillons excités avec une longueur d'onde de 355nm à une fréquence de 1kHz (laser 2), sont présentés sur la [figure 5-10 a\)](#) et résumés dans la table 5-5. La photostriction mesurée pour le PZT20/80 est environ deux fois plus importante, avec une déformation

maximale $D_{\max} = 0,029\%$, alors que pour le PZT52/48 $D_{\max} = 0,013\%$. Les temps de relaxation diffèrent aussi selon la composition : $\tau = 17\text{ns}$ pour PZT52/48 et $\tau = 25\text{ns}$ pour PZT20/80. Les deux échantillons sont dans l'état rémanent (à 0V) après une pré-polarisation à +3V pour PZT20/80 et +1V pour PZT52/48. Leur paramètre de maille avant l'impulsion UV est indiqué sur les deux cycles piézoélectriques en **figure 5-10 b)** pour visualiser l'état de polarisation des échantillons avant excitation.

La différence observée entre les valeurs de déformation maximales peut avoir plusieurs origines.

- Premièrement, les profils d'absorption des deux couches sont différents. La couche de PZT20/80 absorbe deux fois plus de photons que la couche de PZT52/48, ce qui pourrait induire une déformation photoinduite deux fois plus élevée pour le PZT20/80. Cet argument va donc dans le sens des observations expérimentales. Une meilleure homogénéité du profil d'absorption avait été proposée comme explication de l'augmentation de la réponse photostrictive de 320 à 355nm. Cet argument n'est pas valide ici puisque le profil d'absorption du PZT20/80 est moins homogène que celui du PZT52/48.
- Deuxièmement, l'écart observé entre les valeurs maximales de déformations pourrait également être dû à la différence de leurs cycles de polarisation. L'échantillon 3021 (20/80) a en effet une polarisation rémanente d'environ $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et ne présente que peu de courant de fuite. L'échantillon 2719 (52/48) quant à lui, a une polarisation rémanente d'environ $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et relativement plus de courant de fuite dans la gamme $[-3 ; +3\text{V}]$. Le champ dépolarisant dans chaque échantillon est donc certainement différent, ce qui peut affecter la déformation photo-induite.
- Enfin, un dernier argument allant dans le sens inverse de ceux énoncés avant porte sur l'état de polarisation des deux couches lors de la mesure. En amont de la mesure, la couche de PZT20/80 a été polarisée avec une tension de +3V, tandis que la couche de PZT52/48 a été polarisée avec une tension de -4V, puis de +1V. D'après les cycles piézoélectriques et ferroélectriques présentés précédemment, il est possible que l'état de polarisation du PZT 52/48 soit plus désordonné, ce qui résulterait en une elongation photostrictive plus importante à fluence absorbée égale.

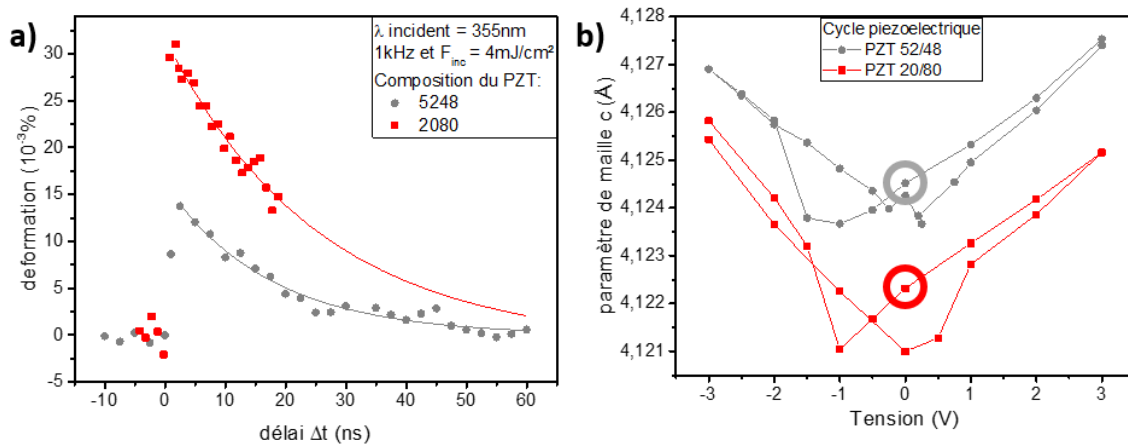


figure 5-10 : a) photostriction des couches minces de PZT52/48 (échantillon 2719) et de PZT20/80 (échantillon 3021) excitées à 355nm et 1kHz. Le film de PZT20/80 a été préalablement polarisé à 3V, et le film de PZT52/48 à une tension de -4V puis +1V. Leur paramètre de maille avant l'impulsion est entouré sur **b)** montrant les cycles piézoélectriques des deux échantillons sans excitation lumineuse.

Echantillon	F _{abs} PZT(mJ/cm ²)	Déformation max (10 ⁻³ %)	τ (ns)
3021	3,01	29	25
2719	1,77	13	17

table 5-5: Tableau récapitulatif des fluences absorbées par les différentes couches des échantillons 3021(PZT20/80) et 2719 (PZT52/48) excités à 355nm.

Pour conclure, en termes d'efficacité photostrictive à 355nm, la couche de PZT20/80 est nettement supérieure à la couche de PZT52/48. Deux hypothèses peuvent être avancées : la quantité de photons absorbés par la couche de PZT20/80 est deux fois supérieure à la couche de PZT 52/48, et la différence de leur polarisation respective est également d'un facteur deux.

5.3. Effet de l'interface métal/ferroélectrique

Jusqu'à présent, les photostrictions présentées ont été exclusivement mesurées avec une électrode supérieure d'ITO. Dans cette partie, l'effet du contact de l'électrode supérieure avec la couche de PZT sur la photostriction va être étudié. Les mesures ont été réalisées sur l'échantillon 2719 (100nm PZT 52/48) sur un substrat de SRO/STO. Deux électrodes supérieures ont été étudiées sur cet échantillon, une électrode de 100*100μm² d'ITO de 20nm épaisseur et une électrode de platine de 100*100μm² et de 8nm d'épaisseur. L'échantillon a été excité à 355nm à une fréquence de 1kHz avec le laser 2.

Dans une première section, la réponse photostrictive pour les deux électrodes sera présentée, sa dynamique et sa dépendance en tension, ainsi que les profils d'absorption et les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Dans une deuxième section, nous montrerons que la dynamique particulière dans le cas de l'électrode de platine peut s'expliquer par un effet cumulatif des impulsions UV sur l'évolution du paramètre de maille du PZT. Une conclusion sur la comparaison de la photostriction entre ITO et Pt sera donnée en dernière section.

5.3.1. Photostriction du PZT avec ITO et Platine

5.3.1.1. Fluences absorbées

Une première différence fondamentale entre les deux électrodes est leurs coefficients d'absorption à 355nm. Ce coefficient est égal à $\alpha(\text{platine}) = 1028700\text{cm}^{-1}$ pour le platine, une valeur 20 fois supérieure à celui de l'ITO $\alpha(\text{ITO}) = 46541\text{cm}^{-1}$. Cette différence influence directement la valeur de la fluence absorbée par le PZT, qui est deux fois plus faible dans le cas du platine par rapport à l'ITO. Le profil d'absorption pour PZT et les électrodes supérieures est représenté sur la [figure 5-11](#) et la [table 5-4](#). La couche de PZT étant la même, l'absorption du PZT a la même dépendance selon l'épaisseur, contrairement aux cas précédents (PZT de composition différente, partie II).

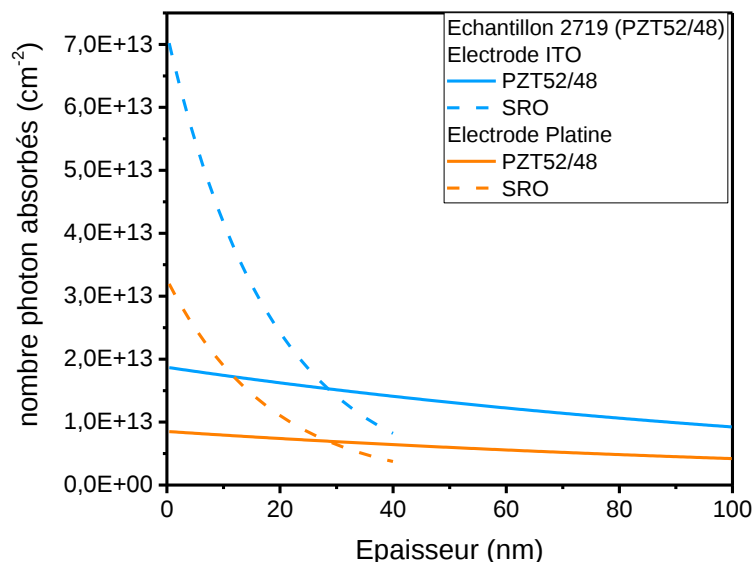


figure 5-11 : Nombre de photons absorbés par les couches de PZT52/48 et de SRO (échantillon 2719), dans deux configurations capacitives, celle avec ITO et celle avec Platine, pour une longueur d'onde incidente de 355nm.

Echantillon 2719	F _{abs} ITO ou Pt (mJ/cm ²)	F _{abs} PZT (mJ/cm ²)	F _{abs} SRO (mJ/cm ²)
ITO	0,39	1,77	1,47
Pt	2,36	0,81	0,67

table 5-6: Tableau récapitulatif des fluences absorbées par les différentes couches de l'échantillon 2719 (PZT52/48) excité à 355nm.

5.3.1.2. Dynamique de la photostriction

La photostriction de l'échantillon 2719 est représentée sur la **figure 5-12 a)** en fonction du délai Δt pour les deux électrodes, platine et ITO. L'état de polarisation du PZT dans les deux mesures est quasi équivalent, avec une tension de pré-polarisation de +3V appliquée dans le cas de platine, et une tension de -4V puis +1V appliquée dans le cas de ITO comme vu précédemment.

Sur les **figure 5-12 a) et b)**, une elongation maximale beaucoup plus importante du PZT est mesurée avec l'électrode de platine (0.04%) qu'avec l'électrode d'ITO (0.017%). Cependant, la déformation mesurée avec l'électrode de platine ne relaxe pas vers l'état initial. Cet effet sera commenté dans la section suivante et suggère un effet cumulatif des impulsions. Le bruit de mesure est plus important sur les données avec Pt qu'avec ITO et est commenté en annexe 4. La dynamique à temps courts jusqu'à une nanoseconde est représentée sur la **figure 5-12 b)**, où mis à part une différence de valeur maximum, les temps caractéristiques d'elongation et l'allure des courbes ne changent pas. La contraction initiale observé dans le PZT20/80 est également visible environ 100ps après l'excitation UV.

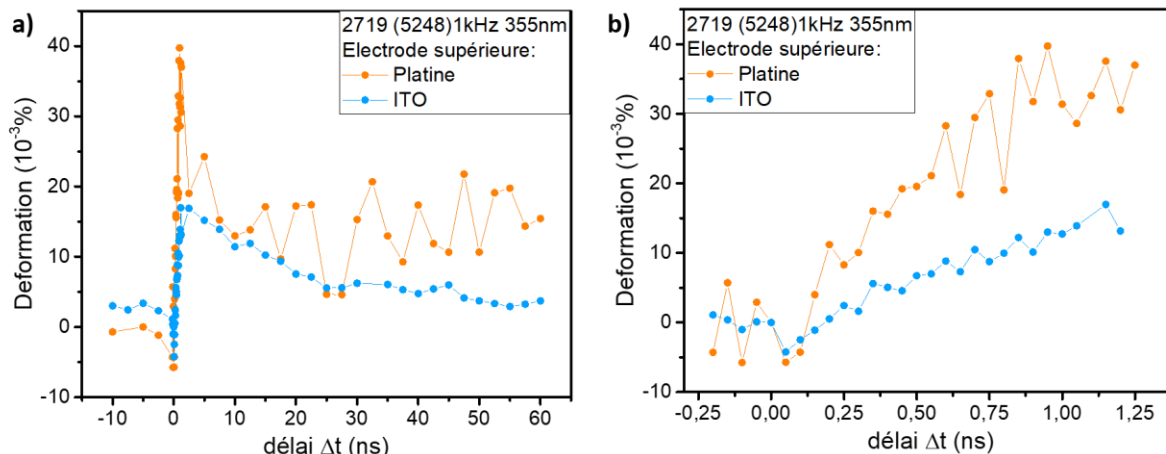


figure 5-12 : photostriction d'une couche mince de PZT(52/48) (échantillon 2719) dans deux configurations capacitives, avec comme électrode supérieure ITO ou Platine, pour une longueur d'onde incidente de 355nm **a)** à temps long et **b)** à temps courts. La couche de PZT 52/48 a été polarisée à -4V puis +1V pour l'électrode d'ITO et +3V pour l'électrode de platine.

5.3.1.3. Propriétés ferroélectriques et piézoélectriques

Les mesures piézoélectriques présentées dans le chapitre 2 pour différentes électrodes supérieures de platine et d'ITO ne permettaient pas de conclure sur leurs influences. Les mesures synchrotron permettant d'obtenir également le cycle piézoélectrique démontrent le contraire, comme représenté sur la **figure 5-13 a)**. Pour une même couche de PZT 52/48 (échantillon 2719) avec deux électrodes supérieures différentes, les coefficients piézoélectriques effectifs sont différents, avec une valeur $d_{33} = 40\text{pm/V}$ pour platine et $d_{33} = 20\text{pm/V}$ pour ITO. Cette différence ne peut pas s'expliquer par la mesure en deux endroits différents du même échantillon. La différence provient plutôt du champ effectif appliqué dans la couche de PZT, pour une même tension appliquée sur l'électrode supérieure, en raison des zones déplétées différentes dans le PZT pour les deux électrodes. La mesure de diffraction étant moyennée sur l'épaisseur, une différence aux interfaces peut induire une diminution du coefficient piézoélectrique effectif de la couche.

Les propriétés ferroélectriques sont aussi différentes pour les deux électrodes. Même si les cycles ferroélectriques tracés sur la **figure 5-13 b)** présentent des courants de fuite évidents qui surestiment la polarisation, il est clair que la polarisation rémanente mesurée pour l'électrode de platine est bien supérieure à celle mesurée avec ITO.

Alors que les cycles ferroélectriques et piézoélectriques sont relativement centrés pour Pt, ils présentent un léger décalage de $\Delta V = -0.3\text{V}$ pour ITO, probablement lié aux différences de barrières de potentiel aux interfaces (comme décrit au chapitre 2).

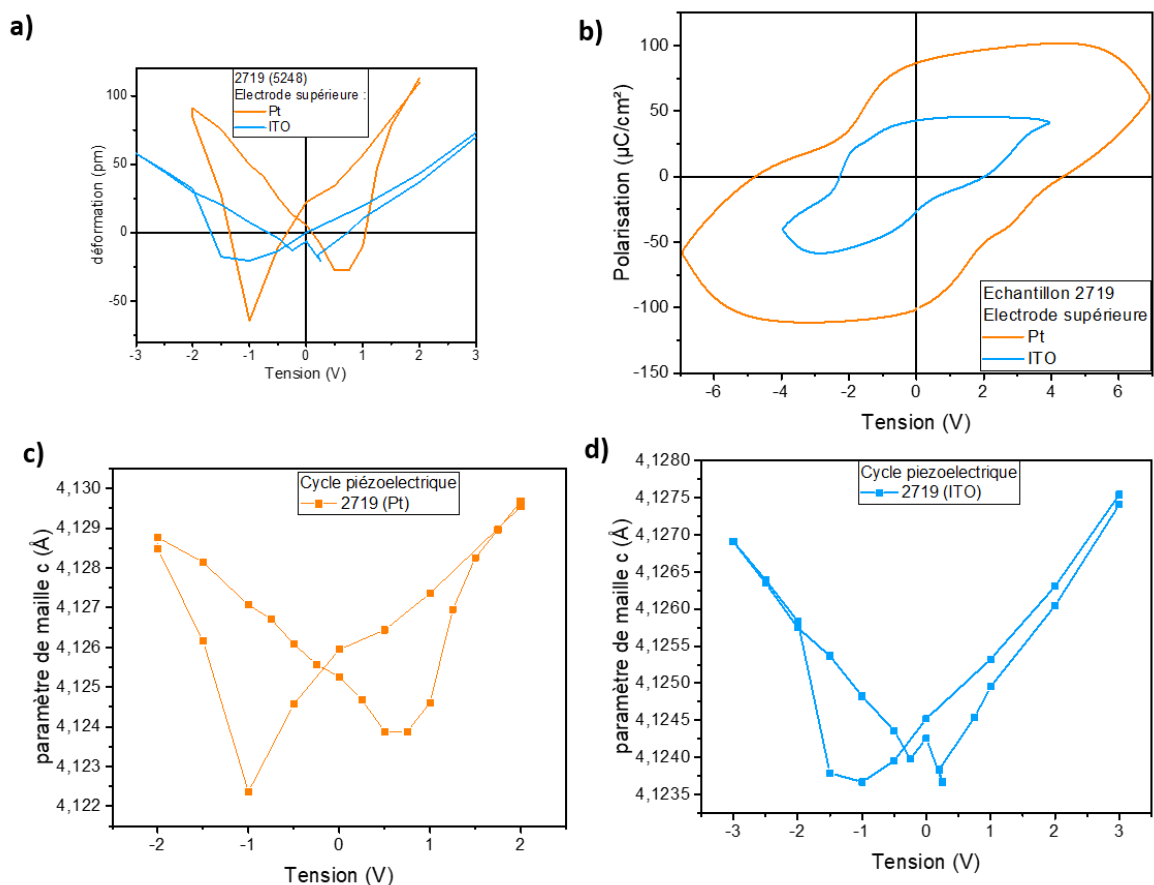


figure 5-13 : Cycles **a)** piézoélectriques **b)** ferroélectriques, d'une couche mince de PZT52/48 (échantillon 2719) avec deux électrodes supérieures sans excitation UV. Représentation des cycles piézoélectriques en paramètre de maille pour l'électrode **c)** de platine et **d)** d'ITO.

5.3.1.4. Effet de la tension sur la photostriction

La dépendance en tension de la photostriction à un délai de 2.5ns pour les deux électrodes est présentée sur la **figure 5-14 a)**. Le nombre de points de mesures, couplé au bruit observé lors de la mesure sur platine, rendent ces données partiellement concluantes. Néanmoins, les résultats sur platine ne montrent aucune contraction photoinduite sur la plage de tension [-2V, +2V], alors que les tensions maximales sont assez éloignées des tensions coercitives (proches de 0,5 et -1V). Pour les mesures sur ITO, la même observation peut être faite : aucune contraction photoinduite n'est mesurée sur la plage de tension $\pm 1V$. Les tensions photoinduites équivalentes (déterminées à partir des coefficients piézoélectriques précédents) sont tracées sur la **figure 5-14 b)**. L'allure de la courbe observée dans le chapitre 4 est globalement retrouvée pour platine, sans les extrémités à hautes tensions. Les valeurs de tension photoinduite pour ITO, atteignant -2V, semblent particulièrement élevées.

Le cycle piézoélectrique sans excitation UV et représenté **figure 5-13** pour l'électrode d'ITO a été réalisé au début des différentes séries de mesures sur l'échantillon. Bien qu'il n'existe pas de second jeu de données équivalentes, il existe des mesures à des délais Δt négatifs. Prises dans la même séquence de mesures que les points présentés dans la **figure 5-14 a)**, les paramètres de maille c à $\Delta t = -1ns$ sont

représentés sur la [figure 5-14 c](#)) en déformation relative, en comparaison avec le cycle piézoélectrique précédent. Le coefficient piézoélectrique a augmenté et on obtient une nouvelle valeur de $d_{33}=46\text{pm/V}$, maintenant très proche du coefficient piézoélectrique avec l'électrode de platine. Le coefficient piézoélectrique extrait des données à Δt négatif pour le platine est quant à lui inchangé par rapport au cycle initial présenté [figure 5-13](#). De plus, le paramètre de maille à l'état rémanent polarisé vers le bas a augmenté, passant de $c=4,12452\text{\AA}$ (UV off) à $c=4,12675\text{\AA}$ ($\Delta t=-1\text{ns}$), confirmant une modification à long terme de la couche de PZT. Des tensions photoinduites estimées pour l'électrode d'ITO plus cohérentes avec celles mesurées avec platine sont trouvées, représentées sur la [figure 5-14 d](#)).

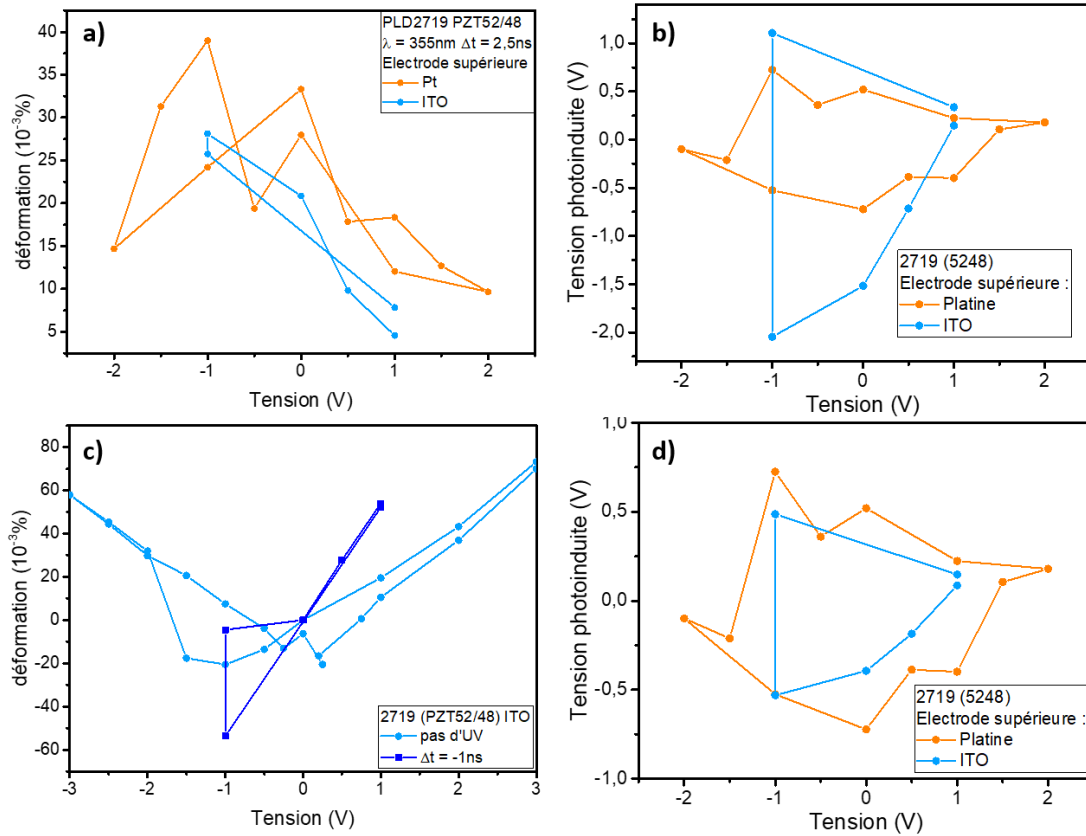


figure 5-14 : photostriction dans une couche mince de PZT52/48 (échantillon 2719) avec deux électrodes supérieures différentes **a)** après un délai de $\Delta t=2,5\text{ns}$ **b)** tension photoinduite équivalente déterminée avec les coefficients piézoélectriques de la [figure 5-13](#) ; **c)** cycle piézoélectrique avec l'électrode d'ITO, mesuré sans UV et à un délai Δt négatif **d)** tension photoinduite équivalente corrigée avec le coefficient piézoélectrique extrait du cycle de la figure précédente.

5.3.2. Effet cumulatif des impulsions

Les résultats de déformation du PZT présentés jusqu'à présent étaient décrits en deux étapes : une augmentation du paramètre de maille pendant la première nanoseconde, suivie par une relaxation exponentielle ([chapitre 4](#)). Les mesures réalisées sur l'électrode de platine montrent une relaxation vers un état différent de l'état initial [figure 5-12](#) suggérant un effet cumulatif des impulsions. Afin de comparer les valeurs des déformations photostrictives maximales pour Pt et ITO, la dynamique particulière observée pour Pt (relaxation incomplète du paramètre de maille après l'impulsion) doit être discutée. Un effet

cumulatif des impulsions sera mis en évidence en traçant les données en fonction du temps de la mesure (dans le paragraphe a)) et pris en compte dans la description des dynamiques à temps court et à temps longs (dans le paragraphe b)).

5.3.2.1. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de mesure

Les données tracées sur la **figure 5-12** pour les deux électrodes ont été obtenues à partir du protocole suivant :

Protocole Pour platine : Alignement – mesure de $\Delta t = -10\text{ns}$ à $\Delta t = +60\text{ns}$; pas 2,5ns ; intégration 2s (**série 1 longue**) – mesure de $\Delta t = -0.3\text{ns}$ à $\Delta t = +1,25\text{ns}$; pas 0,05ns ; intégration 2s (**série 2 courte**) –

Protocole Pour ITO : Alignement – mesure de $\Delta t = -0.3\text{ns}$ à $\Delta t = +1,25\text{ns}$; pas 0,05ns ; intégration 2s (**série 1 courte**) – mesure de $\Delta t = -10\text{ns}$ à $\Delta t = +60\text{ns}$; pas 2,5ns ; intégration 2s (**série 2 longue**) –

Pour chaque électrode, la dynamique de la photostriction a été mesurée par deux séries de mesure : une courte et une longue permettant de décrire les dynamiques à temps courts (jusqu'à $\Delta t=1.25\text{ns}$) et à temps longs (jusqu'à $\Delta t=60\text{ns}$). Les impulsions UV n'ont pas été interrompues entre les deux séries de mesures. Les données représentées sur la **figure 5-12** sont à nouveau tracées en fonction du temps écoulé depuis la première mesure, en paramètre de maille et valeur de déformation sur la **figure 5-15 a-b)**. Certaines valeurs Δt (temps après l'impulsion) y sont indiquées. Pour les deux électrodes, les paramètres de maille avant l'impulsion de la deuxième série de mesures sont supérieurs au paramètre de maille initial (avant l'impulsion de la première série de mesure). Une augmentation linéaire du paramètre c au cours du temps de la mesure est observée (tracé en rouge sur les figures) et peut être décrite par une relation linéaire de la forme $\Delta c = R \cdot t$ avec t le temps de mesure écoulé depuis la première mesure et R une constante.

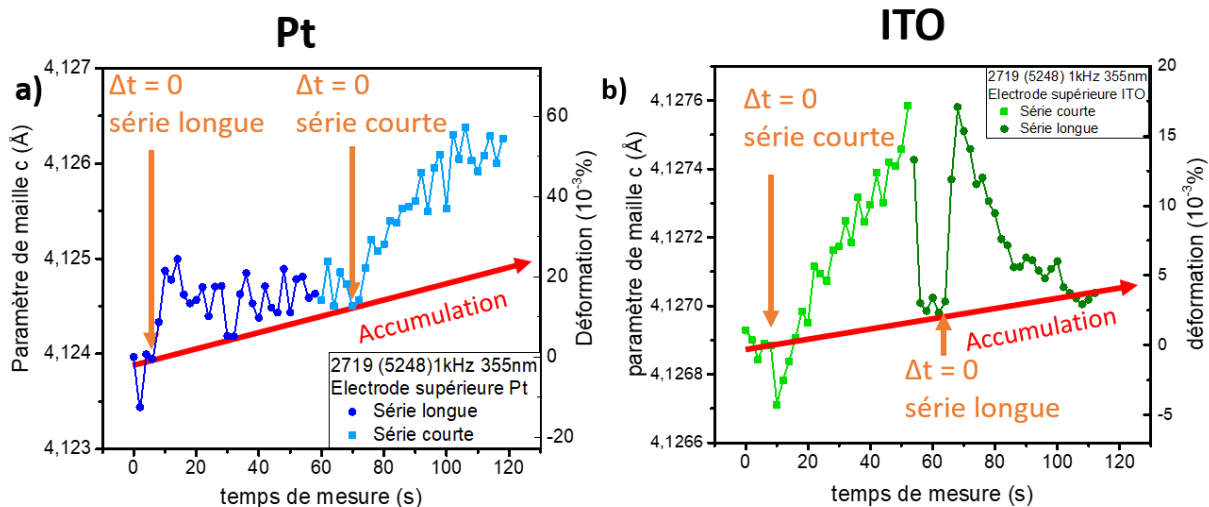


figure 5-15 : photostriction dans une couche mince de PZT52/48 (échantillon 2719) avec deux électrodes supérieures différentes. Les paramètres de maille sont tracés en fonction du temps de mesure t .

Pour décrire correctement la dynamique de la photostriction, il faut donc considérer une augmentation linéaire du paramètre de maille aux temps courts et une relaxation exponentielle aux temps longs, qui se superposent à une augmentation linéaire globale du paramètre de maille au cours du temps de la mesure (indépendant du délai Δt). La dynamique sera décrite de cette façon dans la suite. La contraction initiale comprise entre $0 < \Delta t < 0,2\text{ns}$ ne sera pas prise en compte dans le modèle, mais les points ne seront pas enlevés pour ne pas modifier le temps total t .

5.3.2.2. Description globale de la dynamique

Compte tenu de la description des dynamiques à temps court, à temps long et de l'effet cumulatif linéaire avec le temps de mesure, la déformation photoinduite peut être décrite par les équations suivantes dans les trois gammes de délais $\Delta t < 200\text{ps}$ (seul effet cumulatif considéré), $200\text{ps} < \Delta t < \Delta t_{\text{max}}$ (élongation linéaire de c avec le délai, superposée à l'effet cumulatif) et $\Delta t > \Delta t_{\text{max}}$ (relaxation exponentielle superposée à l'effet cumulatif) :

$$\text{Pour } \Delta t < 200\text{ps} \quad D(t) = t * R \quad (5-2)$$

$$\text{Pour } 200\text{ps} < \Delta t < \Delta t_{\text{max}} \quad D(\Delta t, t) = t * R + \frac{\Delta t}{\Delta t_{\text{max}}} * D_{\text{max}} \quad (5-3)$$

$$\text{Pour } \Delta t > \Delta t_{\text{max}} \quad D(\Delta t, t) = t * R + D_{\text{max}} * \exp\left(-\frac{\Delta t - \Delta t_{\text{max}}}{\tau}\right) \quad (5-4)$$

R correspond au coefficient linéaire de l'effet cumulatif au cours du temps de la mesure t , Δt_{max} au délai correspondant à la valeur D_{max} de la déformation, et τ à la constante caractéristique de relaxation exponentielle.

Les résultats sont présentés sur la [figure 5-16](#) en utilisant les équations (5-2)-(5-4) pour les mesures sur platine et ITO. Pour ITO, un temps caractéristique $\tau_{\text{ITO}} = 22\text{ns}$ est trouvé, en accord avec le modèle exponentiel simple (table 5.3). Un coefficient linéaire R relativement faible est extrait, $R = 5.10^{-5}\text{s}^{-1}$, confirmant un effet cumulatif des impulsions plus faible que pour le platine. Une déformation maximale $D_{\text{max}} = 0,015\%$ est trouvée, proche de la valeur lue sur les valeurs expérimentales. En effet, si l'accumulation linéaire est faible, la dérive de la valeur de déformation à la fin de la première série de mesure « courte » ($\Delta t = 1,2\text{ns}$) reste proche de la valeur mesurée à $\Delta t = 1\text{ns}$ lors de la seconde série.

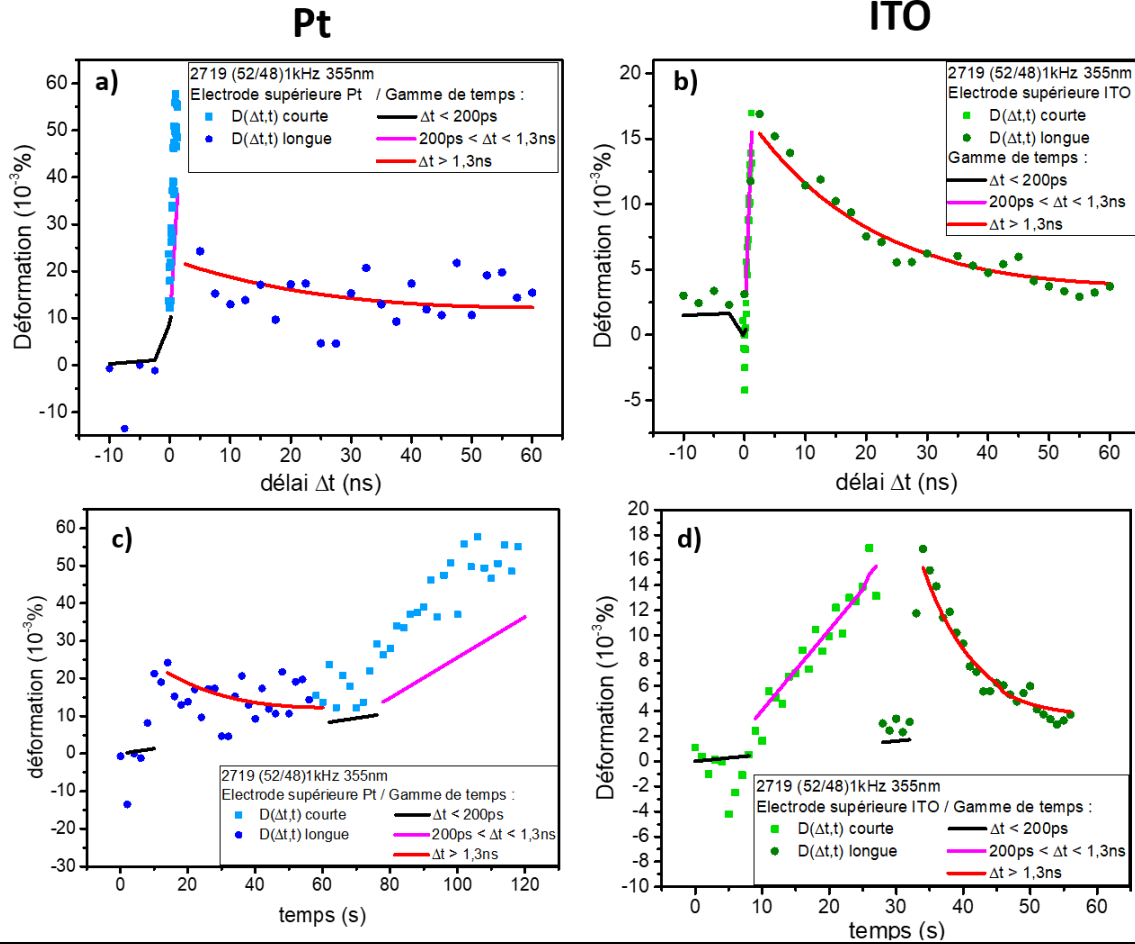


figure 5-16 : photostriction dans une couche mince de PZT52/48 (échantillon 2719) avec deux électrodes supérieures différentes. Déformation en fonction du délai pour Pt (a) et ITO (b). Tracé en fonction du temps de mesure pour Pt (c) et ITO (d). Pour chaque tracé, les courbes représentent les équations (5.2)-(5.4) pour décrire les dynamiques sur les trois intervalles de temps considérés.

Pour platine, un paramètre d'accumulation R de 2.10^{-4}s^{-1} est trouvé. Il est quatre fois supérieur par rapport à ITO. Une déformation maximale égale à $D_{\text{max}} = 0,021\%$ et un temps caractéristique $\tau_{\text{ITO}} = 37\text{ns}$ sont déterminés. Cette valeur de déformation D_{max} pour le platine est proche de celle mesurée sur la **figure 5-14**. Cette dernière mesure n'a en effet pas suivi le même protocole, seuls 5 points ont précédés la mesure à $\Delta t = 2,5\text{ns}$, l'effet d'accumulation est donc beaucoup plus faible. Le modèle semble cependant ne pas convenir pour la série courte. L'accumulation seule ne peut expliquer la différence de déformation mesurée pour $\Delta t = 1\text{ns}$ qui est égale à $21.10^{-3}\%$ lors de la série longue et égale à $49.10^{-3}\%$ pour la série courte (soit un facteur 2 entre les séries de mesures). L'ensemble des paramètres est résumé dans la **table 5-7**.

Électrode supérieure	Platine (8nm)	ITO (20nm)
F_{abs} (mJ/cm ²)	0,66	1,44
D_{max} (%)	0,021	0,015
τ (ns)	37	22
R (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	27	5

table 5-7: Grandeurs caractéristiques extraites des données expérimentales décrites par le modèle de dynamique de la photostriction pour PZT52/48 (échantillon 2719) avec deux types d'électrodes supérieures.

5.3.3. Comparaison de la photostriction avec ITO et Pt

L'effet d'accumulation a été mesuré sur un même échantillon, avec deux électrodes supérieures. Dans le cas de platine, la valeur du coefficient linéaire d'accumulation R est 5 fois supérieure à celle avec l'électrode d'ITO. Une explication pourrait être que l'électrode de platine apporte plus de pièges à l'interface avec le PZT. Les charges photogénérées créées pourraient alors induire l'apparition d'un nouveau champ accumulatif à temps long, responsable d'une augmentation progressive du paramètre de maille du PZT au cours du temps de la mesure. Les mesures réalisées ne permettent cependant pas de conclure sur l'éventuelle saturation, ni sur la relaxation de cet effet cumulatif après un certain temps sans illumination.

Les comparaisons quantitatives de la photostriction du PZT52/48 avec différentes électrodes supérieures sont rendues difficiles par le bruit important de mesure dans le cas du platine. Malgré une fluence absorbée par le PZT deux fois plus faible avec l'électrode de platine, la valeur de déformation D_{max} extraite reste supérieure à celle d'ITO, même après avoir pris en compte l'effet cumulatif (table 5.7). Le coefficient piézoélectrique dans le cas de l'ITO étant comparable lors des mesures sous excitation à celui avec platine, l'origine des déformations photoinduites supérieures avec le platine semble liée aux valeurs de polarisation plus importantes et à la configuration électrique globale de l'empilement PZT/Pt (à la fois en ce qui concerne le champ dépolarisant et le champ de décalage). Pour conclure, du point de vue du dispositif, des déformations relatives dans l'échantillon Pt/PZT52/48/SRO de 0,058% ([figure 5-15](#)) ont été mesurées, jusqu'à trois fois supérieures à celles mesurées avec ITO, ce qui ouvre la voie vers l'ingénierie d'interface pour optimiser les déformations photoinduites.

5.4. Effet des caractéristiques de l'impulsion laser UV

Une dernière façon de modifier la déformation photoinduite est de changer les caractéristiques de l'impulsion laser, en particulier la fluence et la durée entre impulsions. Les résultats présentés dans l'ensemble de cette partie ont été obtenus avec le laser 1. Ce laser délivre des impulsions à une longueur d'onde de 355nm avec une largeur temporelle de 10psec, à une fréquence de 54kHz. La fluence incidente est réglable de 3,7 à 23,5 mJ/cm². Cette plus grande gamme permet de réaliser une étude en fluence, qui constitue la première section de cette partie. Ensuite, la dynamique des déformations photoinduites sera présentée et décrite en considérant à la fois un effet cumulatif des impulsions et un effet thermique.

5.4.1. Dépendance en fluence

L'effet de la fluence incidente sur la photostriction a été étudiée pour l'échantillon 2537, une couche mince de PZT20/80 de 100nm en phase tétragonale sur un substrat de SRO (40nm) /STO (table 5-1). Cet échantillon ne présente aucune électrode supérieure, et n'a donc subi aucune étape de structuration en salle blanche. La déformation photoinduite mesurée 1.2ns après l'impulsion UV est représentée sur la **figure 5-17** en fonction de la fluence absorbée par la couche de PZT. Dans cette gamme de fluence, la photostriction augmente linéairement avec la fluence absorbée, en accord avec le modèle de Glass²⁷. Contrairement aux résultats reportés dans la littérature sur un film de PTO de 20nm¹³¹ où le régime de saturation est atteint autour des 4-5mJ/cm² absorbés, aucun effet de saturation n'est observé ici. Cette saturation, attribuée à un écrantage parfait du champ électrique rémanent, n'est donc pas atteinte ici malgré des fluences absorbées de 16mJ/cm².

Le paramètre de maille hors plan est aussi représenté, avant une impulsion UV (gris) et 1.2ns après (noir). On constate bien une augmentation de la différence relative entre les valeurs de c à $\Delta t = 1,2\text{ns}$ et avant une impulsion UV, en accord avec l'augmentation de la déformation photoinduite représentée. Il est important de noter ici que le paramètre de maille c avant l'impulsion UV dépend de la fluence, ce qui suggère que le système ne revient pas à l'équilibre (dans son état initial) entre deux impulsions espacées de 18 μs . Cette diminution de c avec la fluence semble indiquer un échauffement cumulatif de la couche (par absorption du PZT et/ou du SRO), qui pourrait expliquer pourquoi l'extrapolation de la dépendance entre la déformation et la fluence ne permet pas de retrouver une déformation nulle à fluence nulle. Une autre explication pourrait être l'existence d'une fluence seuil ou une dépendance différente de la déformation aux faibles fluences.

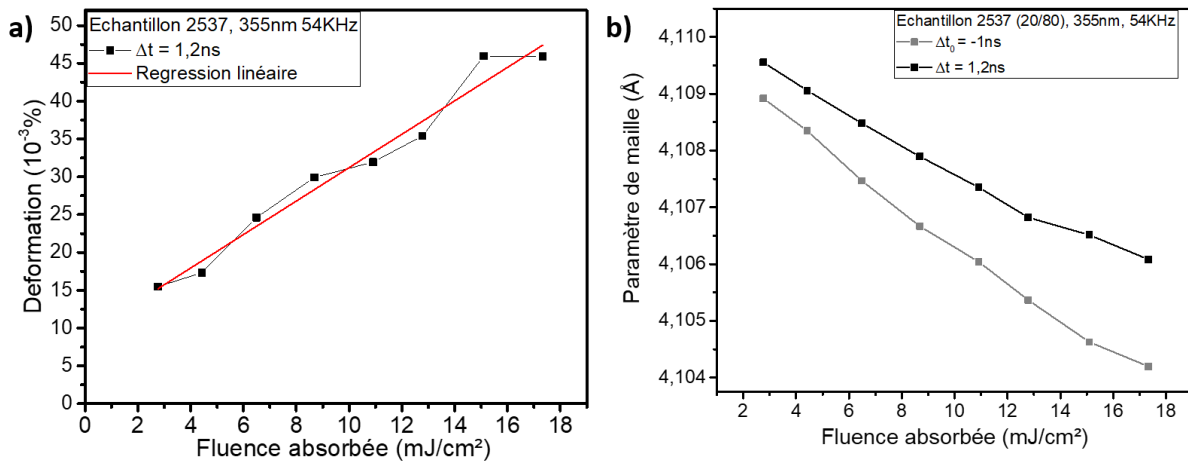


figure 5-17 : Effet de la fluence incidente sur la photostriction du PZT20/80 (échantillon 2537 – sans électrode supérieure) excité à 355nm et 54kHz.

5.4.2. Dynamique de la photostriction

Deux échantillons ont été mesurés pour étudier l'effet des caractéristiques de l'impulsion laser :

- Échantillon 2590 (PZT 20/80 (100nm) /ITO (230nm)) excité par le laser 2 (355nm, 10ps, 54kHz) avec une fluence absorbée par le PZT de 1,93, 2,90 et 4,75mJ/cm².

- Échantillon 3021 (PZT 20/80 (130nm) /ITO (20nm)) excité par le laser 1 (355nm, 100fs, 1kHz) avec une fluence absorbée de 3mJ/cm² (présenté précédemment sur la [figure 5-2](#))

5.4.2.1. Dynamique à plusieurs fluences

La photostriction de l'échantillon 2590 est présentée sur la [figure 5-18 a\)](#) en échelle logarithmique pour des délais allant jusqu'à $\Delta t = 1\mu s$. Une elongation du paramètre de maille est mesurée pendant un temps $\Delta t_{dérive}$ pouvant atteindre jusqu'à plusieurs dizaines de nanosecondes pour toutes les fluences absorbées. Pour les fluences absorbées de 1.93, 2.90 et 4.75mJ/cm², des délais $\Delta t_{dérive}$ de 47ns, 32ns et 22ns sont mesurés. Il s'en suit un processus de relaxation relativement long, et la déformation photoinduite n'atteint pas zéro (c'est-à-dire l'état initial) entre les impulsions. La dynamique de la relaxation n'apparaît pas comme une décroissance exponentielle.

Ces mesures sont représentées en échelles linéaires jusqu'à $\Delta t = 50ns$ sur la [figure 5-18 b\)](#), en comparaison avec la mesure réalisée sur l'échantillon 3021 qui présente bien une dynamique de relaxation en exponentielle décroissante représentée en train plein. La dynamique observée sur l'échantillon 2590 montre quant à elle une elongation progressive jusqu'à des temps $\Delta t_{dérive} > 20ns$.

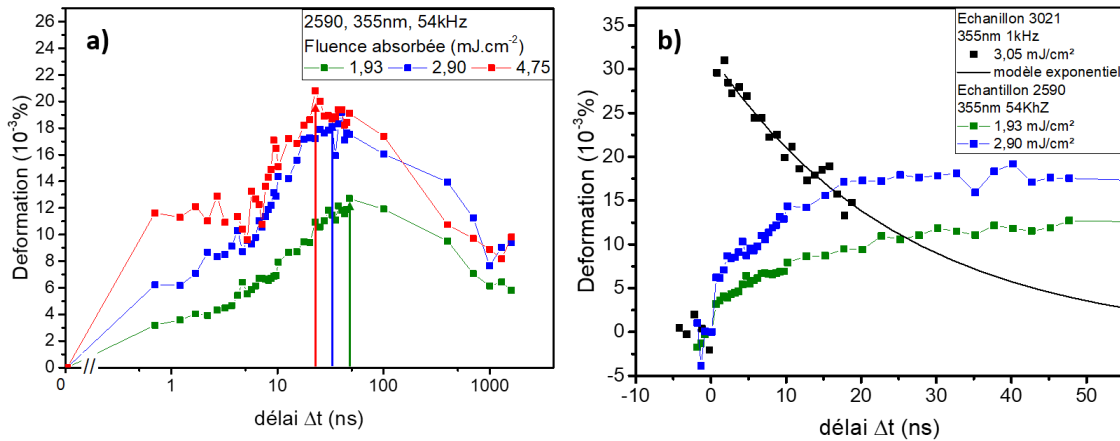


figure 5-18 : photostriction du PZT20/80 (échantillon 2590) pour différentes fluences absorbées, suite à une excitation à 355nm à 54kHz. **a)** en échelle logarithmique **b)** en échelle linéaire avec une comparaison à la photostriction mesurée sur l'échantillon 3021 (PZT20/80) excité à 355nm à 1kHz.

D'après l'analyse des dynamiques des photostrictions précédentes, il semble que l'augmentation progressive de l'elongation photoinduite (associée à la constante de temps $\Delta t_{dérive}$) est liée à la fréquence d'excitation. Le laser 1 diffère du second par sa fréquence, 54 fois plus rapide associée à une durée entre impulsions plus courte (18 μs pour le laser 1 et 1ms pour le laser 2). Une autre explication peut également

être proposée : la durée des impulsions UV du laser 1 est 100 fois plus longue, pouvant exciter de nouvelles populations. Par la suite, l'effet de la fréquence va être considéré de manière explicite, mais l'effet de la durée des impulsions n'est pas pour autant exclu.

Les résultats présentés précédemment à des fluences absorbées de 1.93 et 2.90 mJ/cm² ont été approfondis. Pour chaque fluence, des mesures de dynamique en faisant varier Δt ont été réalisées, en partant de 0 ns jusqu'à 2000 ns. Le protocole suivant a été suivi :

Sélection fluence – mesure $\Delta t = -2$ ns à $\Delta t = 1600$ ns ; pas variable ; intégration 1 s (**série 1**) – mesure $\Delta t = -2$ ns à $\Delta t = 1600$ ns ; pas variable ; intégration 1 s (**série 2 identique**).

A la suite de la première série de mesure (1), une seconde série a été effectuée sans arrêt de l'excitation UV. Les résultats sont représentés sur la **figure 5-19** en paramètre de maille hors plan c et en déformation relative, en fonction du délai Δt et du temps t de la mesure. Une augmentation du paramètre de maille est observée pour les deux fluences en fonction du temps de mesure t (figure 5.19c), indiquant clairement un effet cumulatif, responsable des valeurs plus élevées des paramètres de maille pour les deuxièmes séries de mesure par rapport aux premières (figure 5.19a). La déformation relative représentée sur les **figure 5-19 b-d**) montre une quasi superposition des deux séries de données pour les deux fluences, ce qui indique une même dynamique pour les deux séries de mesures. L'augmentation de fluence de 1.93 à 2.9 mJ/cm², se traduit par une diminution globale des paramètres de maille, ce qui suggère un effet thermique des trains d'impulsions.

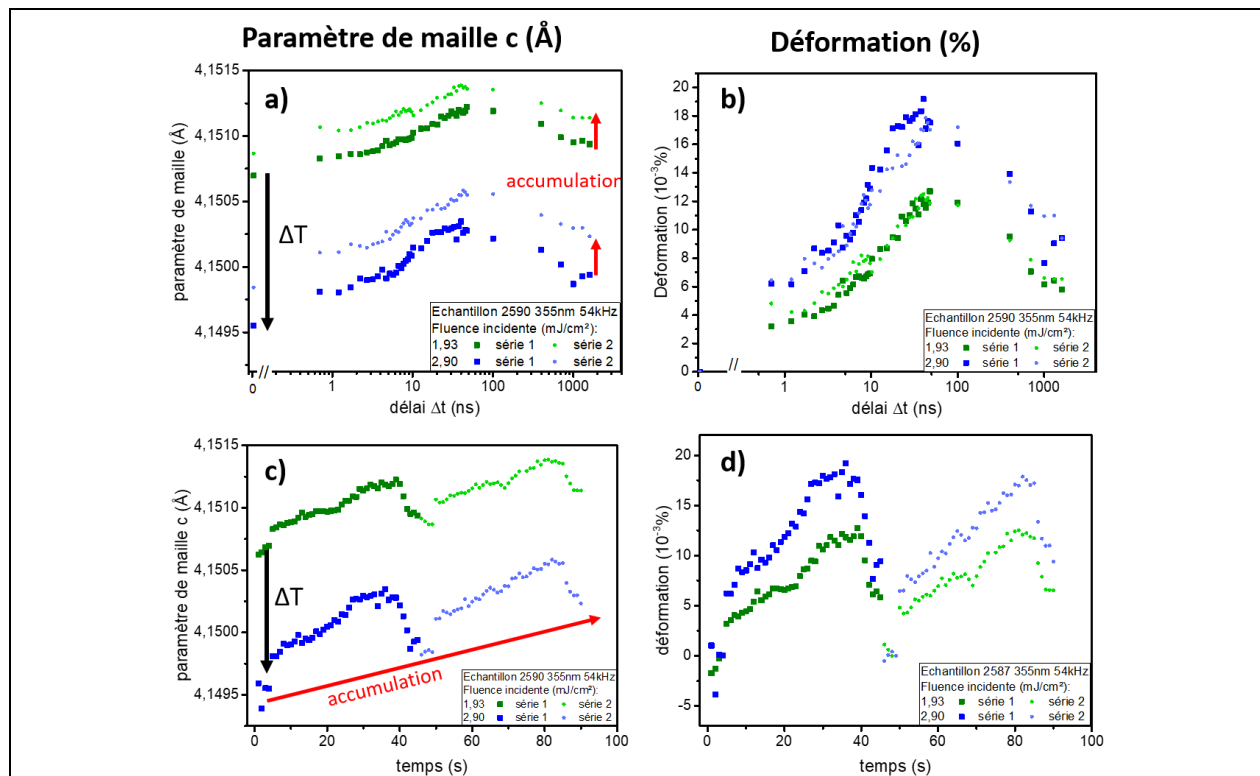


figure 5-19 : paramètre de maille suite à une photo excitation en fonction du délai (a), représenté en déformation (b), et en fonction du temps (c), représenté en déformation (d) pour différentes fluences absorbées par PZT20/80 (échantillon 2590) suite à une excitation à 355nm à 54kHz, les petits points étant une deuxième mesure réalisée juste après la première.

Avant de décrire les effets thermiques et cumulatifs sur la dynamique de la photostriction, la dépendance de la dynamique avec la tension appliquée est présentée dans le paragraphe suivant.

5.4.2.2. *Dynamique à plusieurs tensions*

Les résultats précédents présentés dans le paragraphe a) ont été obtenus pour l'échantillon 2590 (PZT20/80) mais également pour l'échantillon 2494 (52/48) table 5-1. Ces dernières mesures moins complètes ne seront pas présentées. Cependant, ce sont les résultats en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon 2494 (52/48) qui sont les plus complets, et sont donc choisis comme illustration pour cette sous-section.

Le protocole ci-dessous a été suivi :

Protocole long : Application tension — mesure $\Delta t = -0,8\text{ns}$ à $\Delta t = 540\text{ns}$; pas variable ; intégration 1s ; Application tension suivante – ...

Les dynamiques des déformations photo-induites ont été tracées en fonction du délai dans différents états de polarisation et représentées sur la [figure 5-20 a\)](#). Dans tous les cas, la dynamique de relaxation aux temps longs ne semble pas correspondre à une décroissance exponentielle. La dynamique aux temps courts montre une dérive du paramètre de maille dont le sens d'évolution dépend de la tension appliquée. Dans le cas des contractions photoinduites, une diminution du paramètre de maille est observée jusqu'à environ $\Delta t = 1\text{ns}$, alors que dans le cas des elongations photoinduites, une augmentation du paramètre de maille est observée sur la même gamme de délais. A -2V, une photostriction nulle est obtenue sans aucune variation de paramètre de maille donc sans effet cumulatif. Cette observation suggère donc que l'effet cumulatif dépend de l'état électrique du PZT, ce qui exclue toute origine thermique.

Un deuxième protocole de mesures a été suivi pour réduire la durée totale des séquences de mesures. Cette fois-ci, seulement quatre délais Δt ont été mesurés pour chaque série de mesure, selon le protocole suivant :

Protocole 4 délais : Application tension — mesure UV off — mesure $\Delta t = -0,8\text{ns}$ — mesure $\Delta t = 0,1\text{ns}$ — mesure $\Delta t = 0,2\text{ns}$ — mesure $\Delta t = 1,2\text{ns}$ — Application tension suivante – ...

Les données issues de ces mesures sont tracées sous forme de cycle de photostriction du PZT sur la [figure 5-20 b\)](#) pour les délais $\Delta t = 0,2\text{ns}$ et $\Delta t = 1,2\text{ns}$. Les valeurs maximales d'elongation sont à nouveau trouvées proche des tensions coercitives (autour de -1.5/-1V et -0.5V) et les valeurs de contraction à plus hautes tensions appliquées. Pour tous les états électriques, les déformations photoinduites à $\Delta t = 1,2\text{ns}$ sont inférieures à celles à $\Delta t = 0,2\text{ns}$, contrairement aux mesures réalisées par le protocole long (figure 5.20a). Le protocole long semble induire une variation de paramètre de maille (noté Δc en figure 5.20a) par rapport au protocole 4 délais. Cette dérive Δc du paramètre de maille dépend de la durée des mesures et donc du nombre d'impulsions.

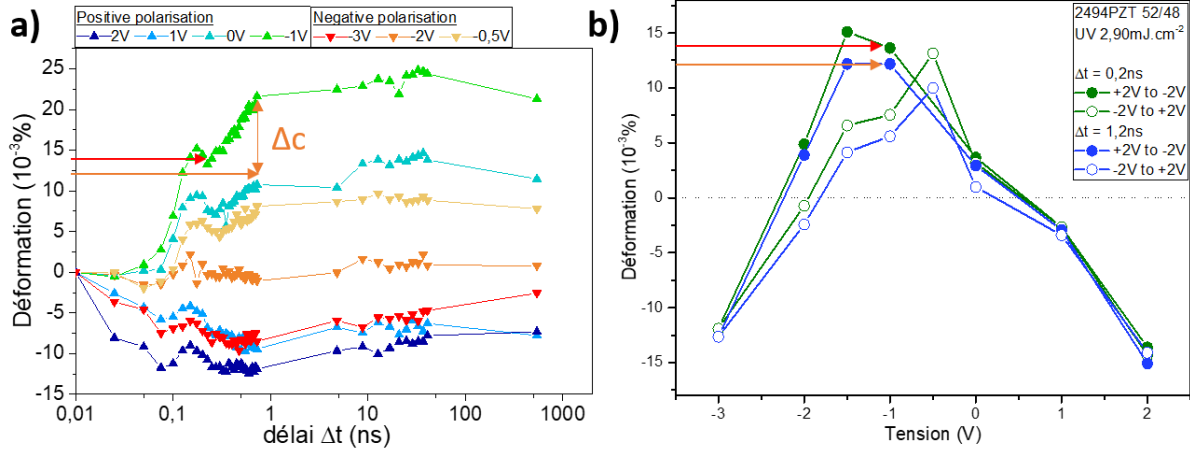


figure 5-20 : déformations photoinduites de PZT52/48 (130nm) sur SRO(40nm)/STO (échantillon 2494) excité à 355nm et 54kHz pour différentes tensions appliquées, selon deux protocoles de mesure : protocole long (a) et protocole 4 délais (b).

D'après les deux paragraphes précédents ((a) et b)), les dynamiques de photostriction mesurées sous excitation par le laser 1 présentent à la fois une contribution thermique et un effet cumulatif du nombre d'impulsions. Ces deux effets vont être considérés dans les deux prochains paragraphes.

5.4.2.3. Effet cumulatif du nombre d'impulsions

La dynamique de la photostriction mesurée à 1.93 mJ/cm^2 sur l'échantillon 2590 (figure 5.19c) est décrite par une relaxation en exponentielle décroissante pour $\Delta t > \Delta t_{\text{max}}$ superposée à une augmentation linéaire avec le temps de mesure (effet cumulatif) selon les équations suivantes :

$$\text{Pour } \Delta t < \Delta t_{\text{max}} \quad D(t) = t * R \quad (5-5)$$

$$\text{Pour } \Delta t > \Delta t_{\text{max}} \quad D(\Delta t, t) = D_{\text{max}} e^{\frac{-(\Delta t - \Delta t_{\text{max}})}{\tau}} + t * R \quad (5-6)$$

La déformation photoinduite obtenue expérimentalement à une fluence absorbée de 1.93 mJ/cm^2 et celle issue du modèle des équations (5-5) et (5-6) sont représentées sur la **figure 5-21** en délai Δt et temps t . Ces résultats confirment la prédominance d'un effet cumulatif puisque la déformation ne cesse d'augmenter. La partie linéaire, de coefficient $R = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ne cesse d'augmenter et l'exponentielle décroissante, avec un temps caractéristique τ de 5ns, n'induit qu'une diminution de la déformation aux délais courts. Les valeurs $D_{\text{max}} = 0.003\%$ et $\tau = 5 \text{ ns}$ obtenues, sont loin des valeurs typiques $\tau \approx 20 \text{ ns}$ et $D_{\text{max}} \approx 0.01\%$, qui avaient été déterminées pour la photostriction avec le laser 2. Compte tenu de l'allure des déformations photoinduites avec le laser 1, la valeur de τ est à prendre avec des pincettes puisque l'extraction d'une décroissance exponentielle paraît délicate.

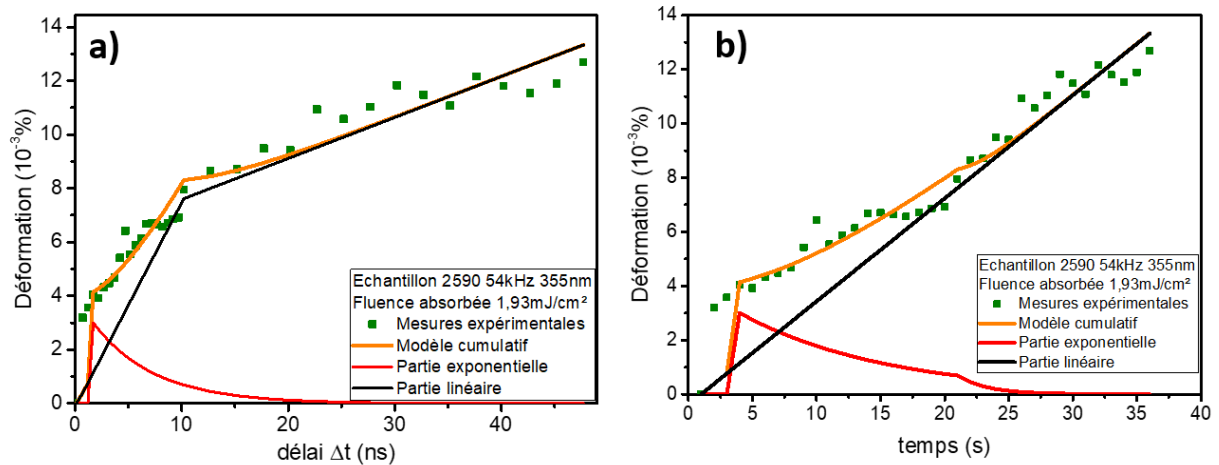


figure 5-21 : photostriction du PZT20/80 (échantillon 2590) pour une fluence absorbée de 1,93mJ/cm² à une excitation à 355nm à 54kHz. Les lignes représentent le modèle de dynamique, incluant l'effet cumulatif et la décroissance exponentielle (issues des équations 5.5 et 5.6).

La valeur d'accumulation trouvée $R = 38.10^{-5}s^{-1}$ est assez proche de celle trouvée pour le platine ($R=27.10^{-5}s^{-1}$) en partie III. Il est possible que cette augmentation de 50% de R cause un changement de dynamique majeur de la photostriction. Il est également possible que la valeur extraite des mesures à 54kHz soit sous-estimée. Outre la contribution accumulative décrite, une autre contribution majeure est observable sur la [figure 5-19](#). Dès les premiers points de la première série de mesure, il existe une différence importante des paramètres mailles pour les deux fluences absorbées. S'agissant d'une contraction, cet effet est en accord avec une augmentation de la température de la maille. En utilisant le coefficient de dilatation thermique calculé dans le chapitre 4 égal à $\alpha = -2,6.10^{-5}K^{-1}$, une différence de température de $\Delta T = 11K$ peut être estimée entre les mesures aux deux fluences.

Dans le cas d'une excitation à 1kHz, aucune augmentation de température rémanente significative n'a été obtenue : ni mesurée expérimentalement ni observée par simulation. Dans le prochain paragraphe, l'équation de la chaleur va être résolue à 1D pour l'échantillon 2590 illuminé à 355nm à une fréquence de 54kHz pour simuler l'évolution temporelle de la température suite à un train de impulsions.

5.4.2.4. Contribution thermique

L'ITO, réputé pour sa transparence dans le visible, n'est pas totalement transparent dans l'UV. Avec un coefficient d'absorption à 355nm $\alpha = 46500cm^{-1}$ et une épaisseur de 230nm, la couche mince d'ITO absorbe 70% de la fluence incidente pour un angle incident de 24 degrés. Le chauffage important de l'ITO, couplé avec la réduction d'un facteur 54 de la période entre deux impulsions, transforme l'électrode supérieure en réservoir thermique. Les résultats de la dynamique thermique de l'échantillon 2590 sont présentés sur la [figure 5-22](#) avec une fluence incidente de 8.1mJ/cm².

La simulation a été réalisée sur un total de 26 mailles, schématisé sur la [figure 5-22](#). La précision en épaisseur ainsi qu'en température a été diminuée pour pouvoir suivre la dynamique sur 90000 impulsions. Il est clairement visible que la température moyenne du STO augmente au cours du temps. Cette évolution est représentée sur les figures [figure 5-22 c et d](#)), représentant l'évolution thermique de l'ensemble de

l'échantillon après la première impulsion, et après la 90000eme impulsion en fonction du délai. Si après la première impulsion, l'augmentation de température ΔT ne dépasse pas 25K, cette valeur est supérieure à $\Delta T = 70K$ après la 90000eme impulsion.

Une dernière représentation pour conclure sur l'évolution thermique du système, est de suivre la variation de mailles spécifiques, représenté sur la [figure 5-22 e\)](#) pour l'ensemble des impulsions, et sur la [figure 5-22 f\)](#) pour deux impulsions spécifiques. L'augmentation ΔT maximale de la couche mince d'ITO est toujours supérieure à celle de PZT, cependant il est possible de voir qu'après environ 8000 impulsions, la température rémanente cesse d'augmenter, et est environ égale à $\Delta T = 50K$ pour la maille de PZT.

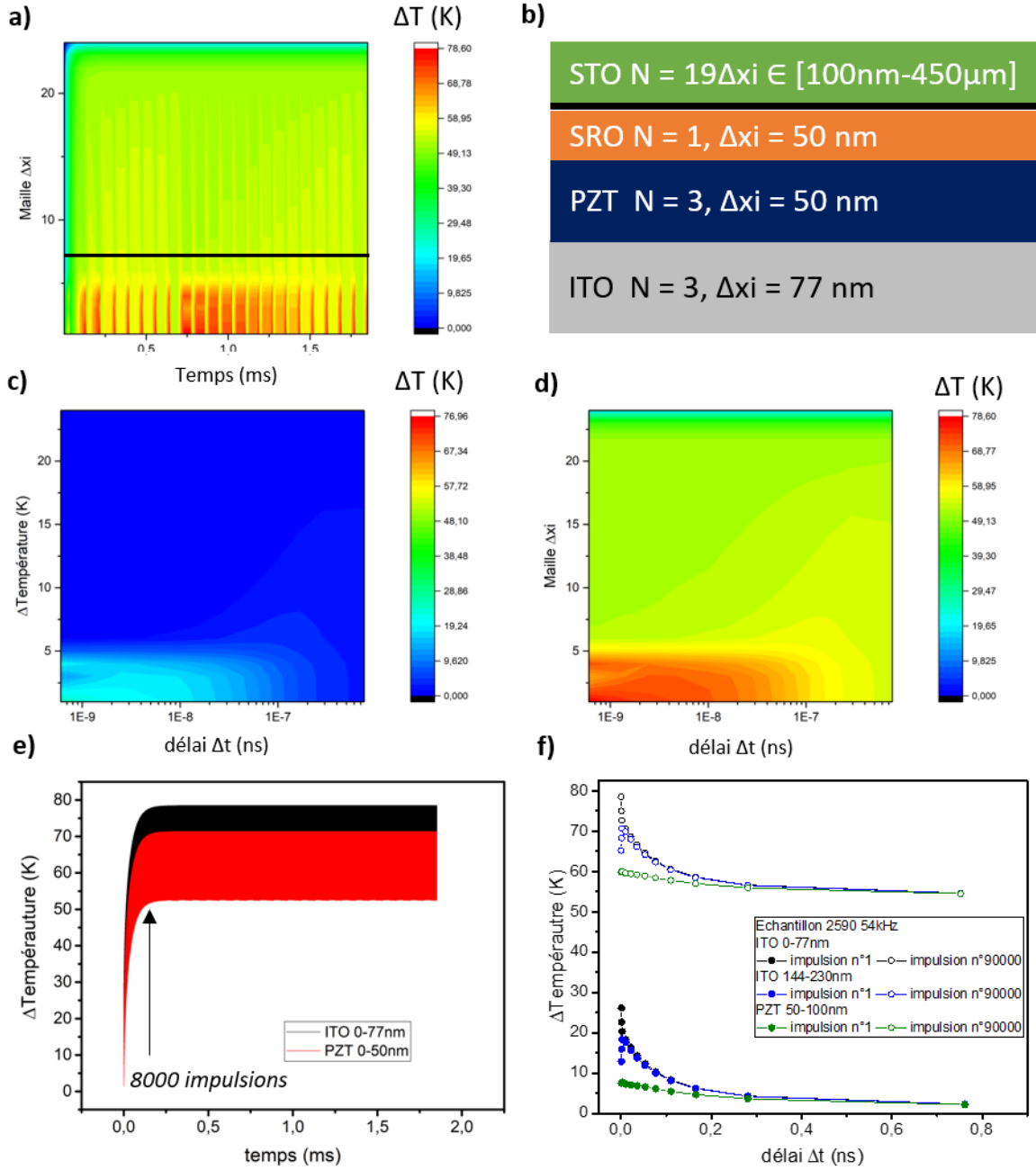


figure 5-22 : Variation thermique de l'échantillon 2590 suite à un train d'impulsions UV. L'échantillon simulé est schématisé en **b)** avec le nombre de mailles N et leur taille Δx pour chaque couche. Variation de température simulée pour l'échantillon **a)** en fonction du nombre d'impulsions pour 90000 impulsions, en fonction du temps **c)** après l'impulsions n°1 **d)** après l'impulsion n°90000. Tracé de la température pour **e)** pour deux mailles Δx_i spécifiques pour 90000 impulsions en fonction du nombre d'impulsions **f)** pour trois mailles Δx_i spécifiques suite à deux impulsions, n°1 et n°90000.

5.4.2.5. Conclusion sur la dynamique de la photostriction

L'effet photostrictif présenté dans le chapitre 4 a été attribué à un effet photovoltaïque combiné à un effet piézoélectrique inverse. Ce mécanisme peut dans certain cas ne pas être l'effet photoinduit prédominant.

Il peut être surpassé par un effet cumulatif, induisant une déformation qui dépend du nombre d'impulsions incidentes n . A chaque impulsion, on peut supposer qu'un nombre de charge N_0 ne relaxe pas avant l'impulsion suivante, induisant donc un nouveau champ électrique cumulatif, à condition que le champ électrique interne total soit non nul. Cet effet cumulatif semble apparaître lorsque la fréquence d'excitation est suffisante (observé significativement à 54kHz). Néanmoins il n'est pas exclu que ces charges, ayant un temps de vie plus long, ne proviennent pas de la durée plus longue de l'impulsion par rapport aux impulsions du laser 2. Cet effet d'accumulation est aussi visible sur un échantillon sans électrode supérieure avec une polarisation native, mais est réellement prédominant en présence de l'électrode d'ITO de 230nm et dépend de la tension appliquée. Quantitativement, réaliser des mesures avec un protocole plus long permet d'augmenter significativement la déformation photoinduite. D'autre part, un effet thermique clair a été mis en évidence dans la photostriction du PZT (avec mais aussi sans électrode) lorsque l'excitation est produite par le laser 1 (fréquence de 54kHz, impulsion de 10ps) et cet effet thermique augmente avec la fluence absorbée. Il induit une contraction du paramètre de maille et mène probablement à une sous-estimation de l'effet cumulatif des impulsions.

Pour conclure, différents mécanismes induisant une déformation sous éclaircissement ont été mis en évidence grâce à ce travail et sont schématisés sur la [figure 5-23](#). En plus de l'effet acoustique intervenant à des échelles de temps très courtes (et inaccessibles compte tenu de la résolution temporelle de la technique pompe-sonde utilisée), un effet thermique peut intervenir sur des échelles de temps de mesure de 100 ns ainsi qu'un effet cumulatif qui dépend du nombre d'impulsions (et dont aucun effet de saturation n'a été observé). Ces deux dernières contributions peuvent donc s'ajouter à l'effet appelé photostrictif, qui est propre au matériau ferroélectrique puisqu'il combine l'effet photovoltaïque et l'effet piézoélectrique inverse.

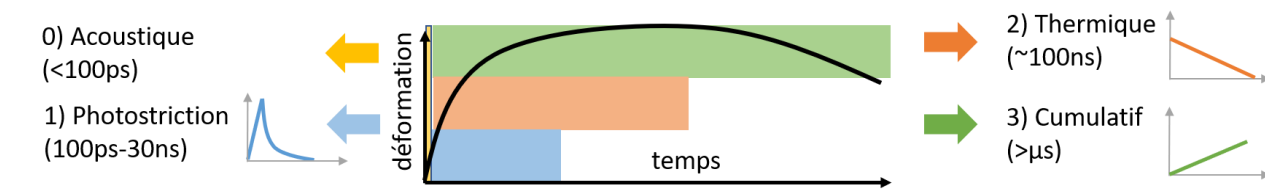


figure 5-23 : Schéma des différents effets de déformations photoinduites qui peuvent intervenir dans la dynamique de la photostriction observés lors de l'excitation avec le laser 1 (54kHz). Les déformations associées à chaque effet sont à titre illustratif, et ne sont pas à l'échelle.

5.5. Conclusion

Dans ce chapitre, des alternatives pour moduler la déformation photoinduite du PZT ont été explorées. Parmi elles, la modification de la fréquence d'excitation (et/ou de la durée des impulsions) s'est trouvée être la plus inattendue de toutes. A une fréquence de 54kHz, il est possible de déformer le PZT sans que celui-ci ait le temps de relaxer avant l'impulsion suivante, induisant ainsi une déformation cumulative

croissante en fonction du nombre d'impulsions, pouvant augmenter la photostriction maximale de plus de 60%.

En changeant la longueur d'onde de la pompe, il est également possible d'augmenter la photostriction du PZT. A des fluences absorbées moins importantes et des énergies de photons moins importantes, des déformations jusqu'à trois fois supérieures ont été mesurées à 355nm. Ce résultat semble montrer l'importance d'une certaine homogénéité selon l'épaisseur dans la génération des charges dans le mécanisme de photostriction. Il a également révélé un nouvel effet, une contraction initiale avant 200ps qui reste pour le moment mal comprise, mais pourrait être reliée à un effet de photostriction dans l'électrode inférieure de SRO.

En changeant la composition de PZT vers la phase morphotropique, c'est une chute de la photostriction de 50% qui a pu être observée. Malgré un coefficient d'absorption plus faible favorisant l'homogénéité de l'absorption et un coefficient piézoélectrique similaire à celui de la phase tétragonale, c'est le nombre global plus faible de photons absorbés par le PZT morphotropique et sa polarisation rémanente réduite qui pourraient entraîner cette chute de déformation photoinduite.

Un second type d'électrode supérieure a été utilisée, le platine. Malgré une fluence absorbée deux fois plus faible par le PZT avec Pt et des coefficients piézoélectriques similaires, la déformation photoinduite avec le platine est plus de deux fois plus élevée. Une analyse a permis de montrer un effet cumulatif plus important sur la photostriction avec le platine qu'avec l'ITO, qui explique en partie les déformations photoinduites supérieures. L'effet cumulatif semble donc dépendre de la nature de l'électrode supérieure, probablement via le rôle de l'interface sur la génération de porteurs de grande durée de vie résultant en un champ électrique cumulatif. L'étude de la rémanence de cet effet cumulatif reste à explorer.

Enfin, les caractéristiques de l'impulsion UV ont été étudiées, et notamment leurs fréquences. La photostriction, jusqu'alors toujours définie par une relaxation exponentielle accompagnée d'une accumulation linéaire plus ou moins importante, se voit basculer vers un régime purement cumulatif lorsque la fréquence d'excitation UV est augmentée à 54kHz. La dynamique est beaucoup plus complexe dans ce cas, avec une contribution thermique rémanente non nulle. La possibilité d'augmenter la photostriction maximale de 60% par excitation prolongée à haute fréquence d'un dispositif est attrayante, et révèle également des mécanismes physiques complexes qui méritent d'être approfondis.

Pour conclure, l'ensemble des stratégies d'ingénierie explorée dans ce chapitre est résumé dans la **table 5-8**. Ces premiers résultats indiquent qu'en choisissant les bons paramètres, la photostriction d'une couche mince de PZT peut être augmentée jusqu'à +1100%.

Ingénierie	$D_{\max}$ initial ($10^{-3}\%$)	$D_{\max}$ final ($10^{-3}\%$)	Augmentation relative (%)
•Longueur d'onde λ = 320nm -> λ = 355nm	8	30	375
•Composition Zr/Ti = 52/48 -> Zr/Ti = 20/80	13	30	230
•Electrode ITO -> Pt	17	58	341
•Fréquence (1kHz -> 54kHz)	15	25	166

table 5-8: Déformation maximale $D_{\max}$ mesurée en fonction des différents paramètres d'ingénierie étudiés.

Conclusion générale

Les travaux de thèse exposés dans ce mémoire ont porté sur l'étude du phénomène physique de photostriction, correspondant à une déformation mécanique induite par une excitation optique. Pour étudier la photostriction, les oxydes ferroélectriques à structure pérovskite ont été retenus, et plus particulièrement le composé $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ou PZT. L'intérêt de ces matériaux est lié à l'existence d'une polarisation rémanente qui sert à séparer les charges photogénérées et, suite à la modification de champ interne et par couplage avec les propriétés piézoélectriques, à induire la déformation mécanique. Ces travaux ont été rapportés au travers de cinq chapitres correspondant aux différents aspects traités au cours de ce travail.

Le chapitre 1 a ainsi présenté, sur la base de la littérature, les propriétés des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite, en se focalisant sur les effets photovoltaïques rapportés, en particulier dans le composé PZT, ainsi que sur les résultats de photostriction observés principalement sur des matériaux massifs. L'ensemble des étapes du développement et des caractérisations des dispositifs à base de PZT permettant d'étudier la photostriction ont été détaillés dans le chapitre 2. Le choix s'est porté sur l'étude du PZT en films minces afin d'optimiser les réponses photostrictives. Ce chapitre a notamment couvert la croissance par ablation laser pulsé (PLD) des films minces de PZT et l'ensemble des procédés de mise en forme de ces films par des micro-technologies en salles blanches pour leur intégration dans une structure capacitive entre deux électrodes. Un panel complet de caractérisations a été mené afin d'avoir une connaissance précise des facteurs pouvant influencer les déformations photoinduites. Un premier jeu de caractérisations donnant accès aux propriétés structurales de surface (par microscopie à force atomique) et de volume (par diffraction X), a été réalisé sur les échantillons afin de confirmer la bonne qualité des films minces réalisés. Des rugosités de surface inférieures au nanomètre et des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction inférieures au degré ont notamment été obtenues. Le second jeu de caractérisations s'est concentré sur les propriétés ferroélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques et diélectriques du composé PZT ainsi que sur les effets intervenant aux interfaces entre le PZT et les électrodes. Avec une polarisation rémanente comprise entre 40 et 80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, un coefficient pyroélectrique de $7 \cdot 10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2/\text{K}$, un coefficient piézoélectrique de 50 pm/V et une constante diélectrique typique de 300-400 pour le PZT en film mince épitaxié, ce travail a montré que ce composé est un excellent candidat pour l'étude de la photostriction dans les oxydes ferroélectriques. Le chapitre se conclut sur l'étude de l'interface du PZT avec les différents métaux utilisés dans cette thèse, à savoir ITO (oxyde transparent conducteur), SRO (SrRuO_3) et platine. Un mécanisme de transport électronique gouverné par l'effet Schottky a été mis en évidence et des barrières de potentiel entre le PZT et ces métaux ont été trouvées respectivement égales à 0,23V, 0,38V et 0,72V.

Ces différences de contact ferroélectrique/métal ont été au centre de l'étude photoélectrique menée dans le chapitre 3. Au travers de deux configurations, Pt/PZT/SRO et ITO/PZT/SRO, le rôle de l'électrode supérieure utilisée a été étudié afin d'identifier les possibilités de manipulation des réponses photovoltaïques via l'état de polarisation du PZT. Dans le dispositif incluant une électrode de platine, le cycle ferroélectrique du PZT en fonction de la tension appliquée est centré en tension, permettant un bon retournement de la polarisation et l'existence de deux états rémanents stables. Dans l'état de polarisation vers le bas, une densité de courant J_{sc} négative (courant vers le haut) a été mesurée égale à $-1.10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ et une tension photoinduite positive V_{oc} de +0.1V (électrode supérieure par rapport à inférieure). A

l'inverse, dans l'état de polarisation vers le haut, une valeur J_{sc} de $+1,45 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (courant vers le bas) et une valeur V_{oc} de $-0,15 \text{ V}$ ont été mesurées. Le sens opposé entre les caractéristiques dans les deux états de polarisation montre le caractère dominant du champ dépolarisant dans la réponse photoélectrique, et un dispositif commutable à 85% est ainsi obtenu. Dans le second dispositif incluant une électrode d'ITO, les propriétés photoélectriques sont différentes. Le cycle ferroélectrique est très largement décalé vers les tensions négatives induisant une seule direction de polarisation rémanente stable, rendant donc ce système non commutable du point de vue de ses caractéristiques photoélectriques. Il présente ainsi une valeur J_{sc} égale à $-1 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ et une valeur V_{oc} de $-0,15 \text{ V}$, et cela après une polarisation à $\pm 3 \text{ V}$, ce qui confirme que les effets photoélectriques restent pilotés par le champ dépolarisant. Des instabilités observées dans l'évolution temporelle des réponses sur des échelles de temps plus longues en fonction de l'énergie des photons et du temps d'éclairement suggèrent des mécanismes plus complexes de modification de la polarisation photoinduite et/ou de la distribution de charges au sein du film qui restent à approfondir.

Les chapitres 2 et 3 ont permis d'obtenir une bonne compréhension des deux mécanismes intervenant dans la photostriction, à savoir la piézoélectricité et l'effet photovoltaïque, dans des couches minces de PZT. Sur cette base, la photostriction a été étudiée dans les deux chapitres suivants. L'accent a été mis sur la dynamique de la photostriction à temps très courts, de l'ordre de la nanoseconde, ce qui est important pour le développement de nouveaux systèmes microélectromécaniques. Pour cela, une technique pompe-sonde sur rayonnement synchrotron a été utilisée, visant la mesure par diffraction de rayons X résolue en temps suite à une excitation UV ultracourte. Le début du chapitre 4 a rappelé de manière synthétique l'état de l'art spécifique aux effets photoinduits ultra rapides à l'échelle de la picoseconde et a exposé le protocole de mesure pompe-sonde depuis la mesure jusqu'à l'extraction de données. La suite du chapitre a traité en détails le cas spécifique d'un dispositif ITO/PZT/SRO éclairé à une longueur d'onde de 320 nm dans le but d'étudier la réponse photostrictive. Une déformation relative en élongation de $0,01\%$ a été enregistrée, suivie d'une relaxation exponentielle avec un temps caractéristique de 24 ns . Mais le véritable intérêt de ces résultats de photostriction sur un matériau ferroélectrique réside dans son contrôle à travers l'état de polarisation du matériau. Dans un état de polarisation macroscopique nulle aux tensions coercitives, l'élongation photoinduite peut être amplifiée jusqu'à $0,022\%$. Au contraire, sous la contrainte d'un champ électrique externe important, le signe de la déformation photoinduite peut être inversé, générant alors une contraction, atteignant des valeurs relatives de $-0,028\%$. Ces différences peuvent s'expliquer en considérant l'amplitude du champ interne total, somme des champs de décalage, de dépolarisation et du champ externe présents dans la couche de PZT.

Le chapitre 5 vient compléter le chapitre précédent et conclut cette thèse en introduisant différentes méthodes d'ingénierie pour modifier la photostriction dans un dispositif à base de PZT. Premièrement, en modifiant le profil d'absorption optique du PZT grâce à un changement de la longueur d'onde d'excitation, une photostriction augmentée de 375% est mesurée à 355 nm plutôt qu'à 320 nm , et cela malgré une fluence absorbée par le PZT deux fois moins importante. Ensuite, la phase tétragonale du PZT (20/80) s'est révélée être plus photostrictive que la phase morphotrope (52/48) d'un facteur 230% , probablement en raison des valeurs supérieures (d'un facteur 2) de fluence absorbée et de polarisation rémanente dans le cas du PZT 20/80. D'autre part, l'étude de l'effet de l'électrode supérieure sur la photostriction a donné des conclusions plus mitigées du fait de mesures plus bruitées, mais a néanmoins révélé une photostriction supérieure de 341% dans le système incluant l'électrode de platine par rapport à l'électrode d'ITO. Un effet cumulatif a été observé, induisant une déformation rémanente à la suite de chaque impulsion,

beaucoup plus importante dans le cas du platine. Cette accumulation peut être amplifiée jusqu'à être l'acteur principal de la déformation en augmentant la fréquence des pulses UV à 54 kHz. Les déformations photoinduites peuvent alors être amplifiées de 166% par rapport aux résultats avec une excitation à 1 kHz. L'ensemble des méthodes d'ingénierie exploré dans cette thèse a augmenté la photostriction d'un dispositif à base de PZT de +1100% et a montré quels peuvent être les leviers d'action pour contrôler la photostriction dans les ferroélectriques.

Si ces travaux ont permis de comprendre et maîtriser les phénomènes de photostriction dans les composés de type $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ en films minces pour deux compositions, les résultats obtenus ont aussi montré toute la complexité des mécanismes physiques impliqués. En particulier le rôle des défauts inhérents à ce type de matériau a été mis en évidence. Une meilleure maîtrise de ces derniers, obtenue par dopage cationique aiderait certainement à identifier sélectivement le rôle des lacunes d'oxygène et des lacunes cationiques.

Sur le plan applicatif, ces travaux menés sur des films minces ouvrent au développement de systèmes à commande optique. Par exemple leur intégration dans des structures de type MEMS ouvre au développement d'actionneurs tels que des MEMS-RF destinés à commuter des lignes de puissance pour lesquels la commande se fait à ce jour par effet de champ. Un actionnement optique permettrait par exemple de commuter simultanément un ensemble de commutateurs et de reconfigurer très rapidement des circuits tels que des antennes.

A. Annexe 1 : Détermination d'épaisseurs par diffraction X

La diffraction X peut également être utilisée pour déterminer les épaisseurs des couches minces. Deux méthodes ont été utilisées, la réflectométrie des rayons X, ainsi que l'étude des franges de Pendellösung en mesure θ - 2θ .

Détermination de l'épaisseur de PZT par réflectométrie X

Pour déterminer l'épaisseur des couches minces de PZT, la réflectométrie X a été utilisée. Réalisée à l'aide du même diffractomètre X'Pert Pro que précédemment, cette mesure n'est possible que pour des couches fines, inférieures à 80nm. Des couches minces de PZT étalons ont donc été déposées par PLD avant d'être mesurées par réflectométrie. Le principe est de mesurer les interférences entre les réflexions par les différentes interfaces de l'empilement. Ces interférences vont donner naissance à des oscillations, représentées sur la figure 37, et appelées franges de Kiessig. Ces franges sont caractérisées par :

$$\theta_i^2 = \left(\frac{i\lambda}{2d}\right)^2 + \theta_c^2 \quad (2.25)$$

Avec θ_i la position de la frange i , θ_c l'angle critique et d , l'épaisseur de la couche. Analyser les franges permet donc de remonter à l'épaisseur du film. La simulation des épaisseurs a été réalisée à l'aide du logiciel X'Pert Reflectivity fourni par PANalytical.

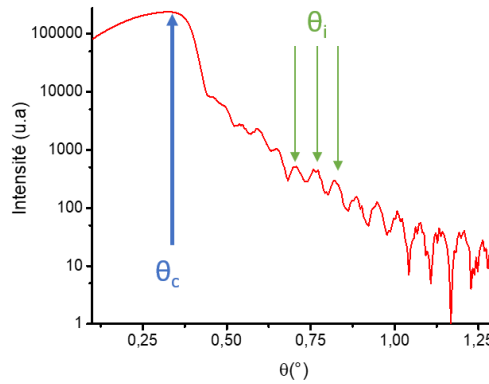


figure 37 : Spectre de réflectométrie d'un échantillon de PZT₅₂₄₈ sur SRO/STO

Détermination de l'épaisseur par effet de taille finie

Une deuxième méthode disponible pour déterminer les épaisseurs est l'étude des franges de Pendellösung. Ces oscillations, présentes sur le spectre de la figure 38 autour du pic de diffraction du SRO, sont dues à un effet de taille finie de la couche mince. Observables pour des épaisseurs inférieures à 100nm et pour des qualités cristallines excellentes, elles s'écrivent sous la forme :

$$I(\theta) = \left(\frac{\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} N c \sin(\theta)\right)}{\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} c \sin(\theta)\right)} \right)^2 \quad (2.26)$$

Avec I l'intensité diffractée, λ la longueur d'onde incidente, N le nombre de mailles atomiques dans l'épaisseur de la couche et c le paramètre de maille hors plan de la couche. Après simulation, il est ainsi

possible de remonter au produit de N^*c , correspondant à l'épaisseur de la couche. Cette méthode est généralement appliquée aux électrodes inférieures déposées par PLD. Les pics de diffractions du PZT sont trop larges pour pouvoir apercevoir et identifier ces franges. Ne nécessitant pas de mesures supplémentaires et pouvant être réalisée pour toutes les épaisseurs de PZT déposée, l'étude des franges de Pendellösung est un bon moyen de contrôler l'évolution des conditions de dépôt par PLD, comme un changement d'énergie.

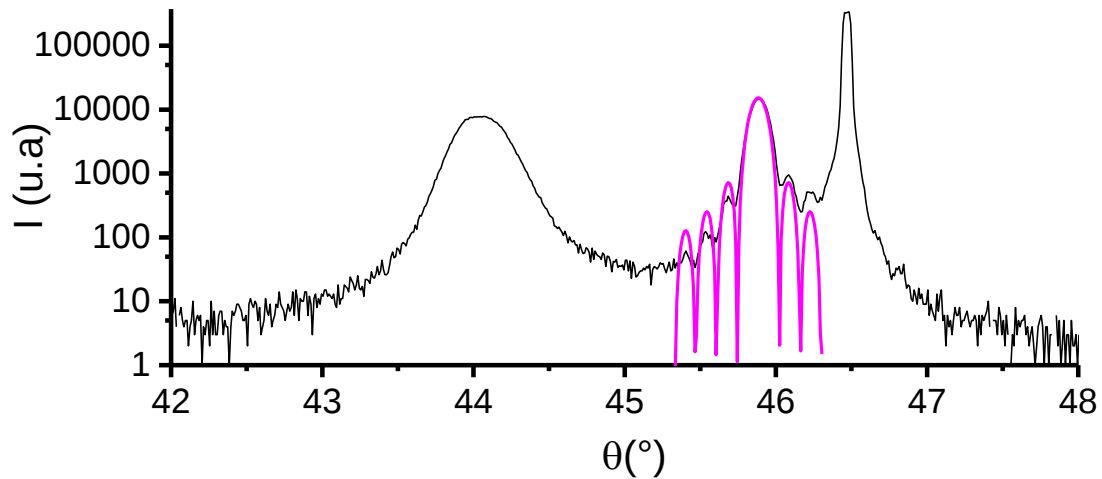


figure 38 : Spectre de diffraction ϑ - 2ϑ d'un échantillon de PZT(52/48) sur SRO/STO, avec les franges de Pendellösung visibles pour l'électrode de SRO et la simulation associée.

B. Annexe 2 : Facteur de Lorentz-polarisation L_p et facteur d'absorption $A_{\theta 2\theta}$

Les diagrammes de diffraction diffèrent des prédictions théoriques se basant uniquement sur les matériaux. C'est une conséquence de la mesure θ - 2θ elle-même. En effet, pour traduire au mieux les intensités des différents ordres de diffraction mesurés, il faut ajouter au facteur de structure F_{hkl} tous les paramètres dépendants de l'angle incident θ , à savoir le facteur de géométrie G , le facteur de polarisation C^2 et le facteur de Lorentz L . Ces trois facteurs sont généralement regroupés sous le nom de facteur de Lorentz-polarisation L_p . Le facteur de géométrie G dénote de l'étalement du pic de Bragg dans l'espace réciproque, et est inversement proportionnel à $\sin(\theta)$:

$$G = \frac{1}{2\sin\theta} \quad (27)$$

De manière similaire, les conditions de Bragg ne sont pas non plus infiniment fines, et génèrent un autre facteur, le facteur de Lorentz L :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (28)$$

La polarisation non définie et aléatoire des rayons X génère également un facteur de polarisation C^2 valide dans le cas où les différentes polarisations sont équivalentes en moyenne, et de valeur :

$$\overline{C^2} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (29)$$

Dans le cas de l'utilisation d'un monochromateur, ce facteur doit être légèrement corrigé par l'angle de diffraction du monochromateur θ_m . Cette correction n'étant pas exactement définie, que ce soit un préfacteur $|\cos\theta_m|$ ou $\cos^2\theta_m$, il ne va pas rajouter de dépendance angulaire.

Ces facteurs sont réunis en un facteur de Lorentz-Polarisation L_p égal à :

$$L_p = LG\overline{C^2} \quad (30)$$

D'après ces considérations géométriques, il est plus avantageux de regarder les ordres à bas angles, avec un facteur L_p diminuant très rapidement de 6.86 pour l'ordre 001 du PZT à 0.34 pour l'ordre 004.

Ces facteurs géométriques liés au protocole de mesure θ - 2θ ne sont pas les seuls à varier lors de l'exploration des différents angles de diffraction. L'absorption, dépendant de la longueur du chemin parcouru par les rayons X et elle-même dépendant de l'angle incident, peut être décrite comme l'absorption classique avec la loi de Beer-Lambert. Au lieu d'utiliser un coefficient d'absorption α , un paramètre plus généralement utilisé dans le cas de rayons X est le coefficient d'absorption massique $\mu_m(E) = \mu/\rho$ avec μ le coefficient d'absorption (cm^{-1}). Il est tabulé pour chaque atome et chaque énergie de rayons X utilisé communément. Le coefficient d'absorption dans la condition θ - 2θ peut donc s'écrire sous la forme :

$$A_{\theta 2\theta} = \left[1 - \exp\left(\frac{2\mu_m \rho t}{\sin\theta}\right) \right] \quad (31)$$

Avec ρ la masse volumique et t l'épaisseur du film.

C. Annexe 3 : Interféromètre Mach-Zender

Cet interféromètre a été utilisé dans cette thèse pour mesurer le coefficient piézoélectrique du PZT. Un interféromètre classique est sensible aux déformations du substrat, un moyen de s'en affranchir est d'utiliser un second faisceau en réflexion sur la surface inférieure du substrat, appelé interféromètre de Mach-Zender, représenté sur la figure.39¹⁴². Au niveau de la lame $\lambda/2$ **P₁**, le faisceau incident est séparé en deux faisceaux polarisés perpendiculairement. Ces deux faisceaux sont séparés par le séparateur **PBS₁** en un faisceau de mesure (measurement beam) et un faisceau de référence. Le faisceau de mesure va être transmis à travers **PBS₁** pour être ensuite réfléchi sur la surface supérieure de l'échantillon par le miroir **M₃**. Après avoir eu sa polarisation retournée deux fois de $\lambda/4$ par la lame **P₂**, le faisceau de mesure va être réfléchi par **PBS₁**, puis de nouveau réfléchi par PBS2 et M4 vers la surface inférieure de l'échantillon. Une fois réfléchi par l'échantillon, le faisceau de mesure est transmis par **PBS₂** après avoir eu sa polarisation retournée deux fois de $\lambda/4$ par la lame **P₃**, et arrive pour **BS₃**. Le faisceau référence va être, lui, réfléchi par **PBS₁**. Après une réflexion par **M₇** et deux retournements de polarisation de $\lambda/4$ par la lame **P₄**, il va être transmis par **PBS₂**, et réfléchi par les miroirs **M₅** et **M₆** pour arriver sur **BS₃**. Les deux faisceaux ainsi fusionnent en **BS₃** pour donner lieu à des interférences, mesurées par le photodétecteur.

Il est important de souligner les étapes de fabrications supplémentaires qui ont été nécessaires pour réaliser la mesure. Premièrement, le faisceau incident a un diamètre d'environ 30 μ m, l'électrode supérieure doit donc avoir des dimensions supérieures, en sachant qu'une mesure sur une électrode de 50x50 μ m² est délicate. Ainsi, toutes les électrodes supérieures ont une taille de 100x100 μ m². Ensuite, la surface de cette électrode doit être réfléchissante dans le rouge. Si ce n'est pas un problème pour l'électrode de platine, cela en devient un pour l'électrode de ITO. Pour pallier à cela, une fine couche de platine a été déposée sur les électrodes de ITO, combinant ainsi une interface Schottky PZT/ITO et une surface réfléchissante. Mais la surface inférieure de l'échantillon doit être également réfléchissante, ce qui n'est pas le cas pour les substrats de STO, de base non polis et transparents. Plusieurs étapes de polissage ont donc été réalisées avec l'aide de Nathalie Isac (C2N). Les premières étapes consistent à polir le substrat au papier de verre, avec des tailles de grains décroissantes, en commençant par plusieurs dizaines de micromètres jusqu'à 6 μ m. Ensuite, deux solutions de poudre de diamants sont utilisées, avec des tailles de particules de 6 μ m puis 3 μ m. Enfin, pour terminer le polissage, une solution de poudre d'alumine de taille 30nm est utilisée. Suite au polissage, une couche de platine est déposée par pulvérisation, suffisamment réfléchissante de par sa faible rugosité.

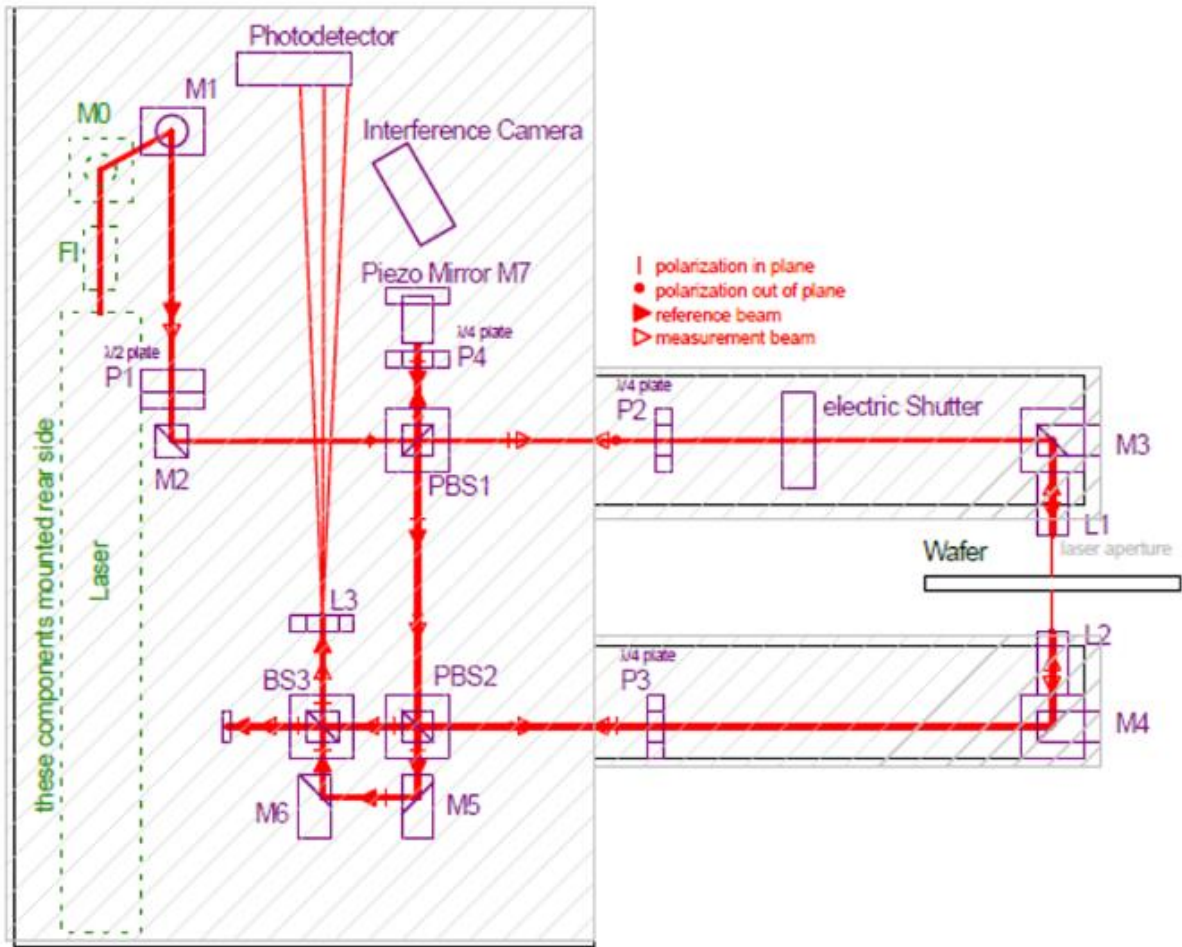
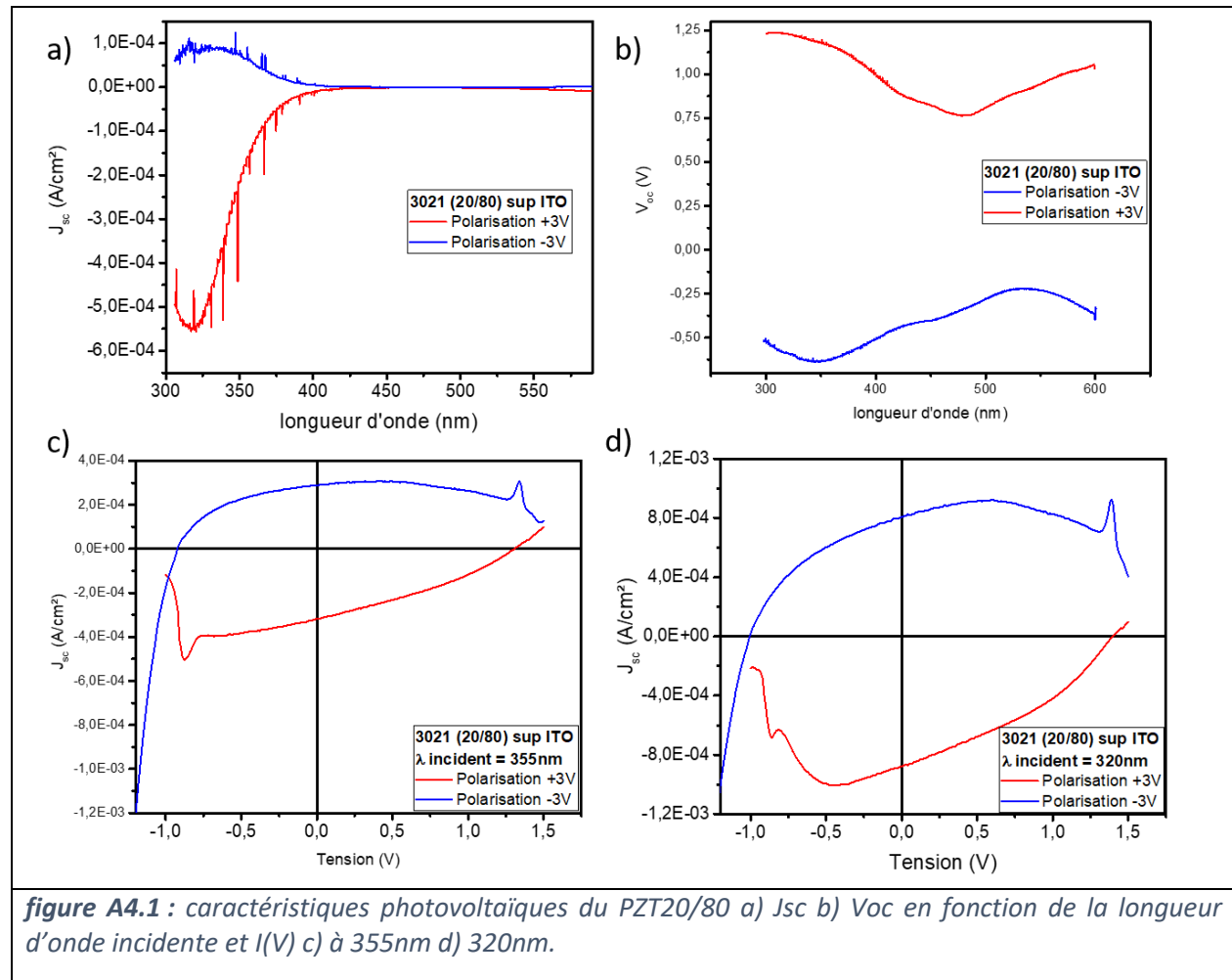


figure.39 : Schéma de l'interféromètre utilisé pour mesurer le coefficient piézoélectrique d_{33} du PZT [Manuel AixACCT]

D. Annexe 4 : Propriétés photovoltaïques de ITO/PZT20/80/SRO

Un dispositif à base de PZT en phase tétragonale (20/80) a également été caractérisé optiquement pour déterminer ses propriétés photovoltaïques. Il s'agit de l'échantillon 3021 (un film de PZT20/80 de 130nm d'épaisseur sur une électrode basse de SRO 40nm sur substrat de STO), sur lequel a été déposé une électrode d'ITO de 50x50 μm^2 . Des mesures équivalentes à celles présentées dans le chapitre 3 ont été réalisées, à savoir des mesures $I(V)$ à différentes longueurs d'ondes ainsi que des mesures $I(t)$ en fonction de la longueur d'onde incidente. Les résultats sont présentés sur la **figure A4.1**.



Les résultats sont synthétisés dans la **table A4.1**. Cette couche de PZT 20/80 peut présenter des caractéristiques photovoltaïques différentes entre les deux états de prépolarisation. Les valeurs sont largement supérieures à celles mesurées dans le PZT52/48. Une explication possible de cette différence est la valeur de polarisation rémanentes supérieure pour l'échantillon de PZT 20/80 (présentée dans le chapitre 5). Ces mesures permettent également de déterminer la valeur de seuil à partir de laquelle les propriétés photoélectriques ne sont plus négligeable, à savoir $E_g = 380\text{nm}$.

PZT(52/48)/ITO (2719); $\lambda = 355\text{nm}$	320nm	355nm
J_{sc} (10^{-6}A/cm^2) Pré-polarisation à -3V	89,3	58,9
J_{sc} (10^{-6}A/cm^2) Pré-polarisation à +3V	-552	-176
V_{oc} (V) Pré-polarisation à -3V	-0.58	-0.66
V_{oc} (V) Pré-polarisation à +3V	1,22	1.14

table A4.1 : Caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc}) d'une couche de PZT 20/80 (échantillon 3021) avec une électrode supérieure d'ITO, de dimension $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ éclairée à 320/355nm.

E. Annexe 5 : Extraction du paramètre de maille de l'échantillon Pt/PZT/SRO

Décrite dans le chapitre 4, la reconstruction du pic de diffraction permettant d'extraire le paramètre de maille hors plan implique une intégration du signal enregistré sur la caméra. Cette intégration se fait sur une zone de pixels fixe (*appelée ROI*), et intègre également le signal de la troncature du cristal (CTR). Cette contribution, faible et constante dans la majorité des cas peut être ignorée, comme dans l'exemple de la **figure 24 a)**. Le maximum d'intensité est bien compris entre le 14ème et le 28ème pas en mesure, traduisant le bon alignement. Le signal CTR, proche du 250ème pixel est faible. En comparaison, le signal brut de l'intensité diffractée lors des mesures sur platine est déjà bruité, représenté sur la **figure 24 b)**. Pour commencer, l'intensité est plus faible comparée à la mesure avec ITO, traduisant potentiellement un problème d'alignement. Un second point est la résolution de la mesure θ - 2θ qui est moins importante avec platine. Le nombre de points définissant la mesure sur platine a été gardé identique à celui pour ITO, tandis que la plage de mesure a été élargie. La mesure est donc moins alignée et moins résolue, et à ce stade aucun traitement a posteriori ne peut améliorer ces problèmes.

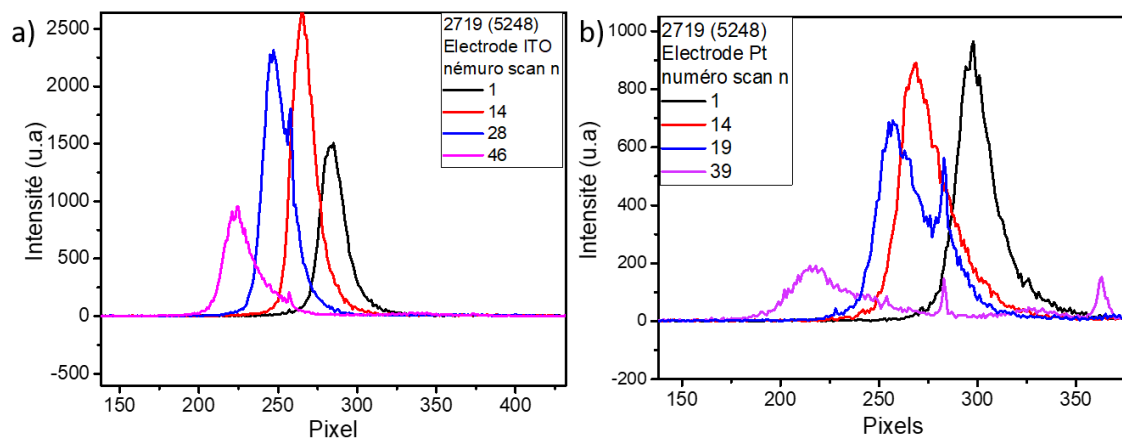


figure 24 : Intensité diffractée par le PZT52/48 sur SRO/STO (échantillon 2719) avec une électrode de ITO (a) et Pt (b) à différents pas de la mesure θ - 2θ , après intégration selon Chi.

Concernant l'intensité attribuée à la CTR dans les mesures sur l'électrode supérieure de platine, elle devient non négligeable et surtout variable en fonction de l'angle de mesure. A ce problème, existe potentiellement une solution. Au lieu d'utiliser une région d'intégration fixe en pixel, il serait possible de sélectionner une zone d'intégration mobile en pixel pour suivre le pic de la diffraction du PZT (**figure 25**). Ainsi, le signal de la CTR en partie responsable du bruit serait diminué. Cette analyse supplémentaire n'a pas pu être réalisée à temps pour la rédaction de ce manuscrit.

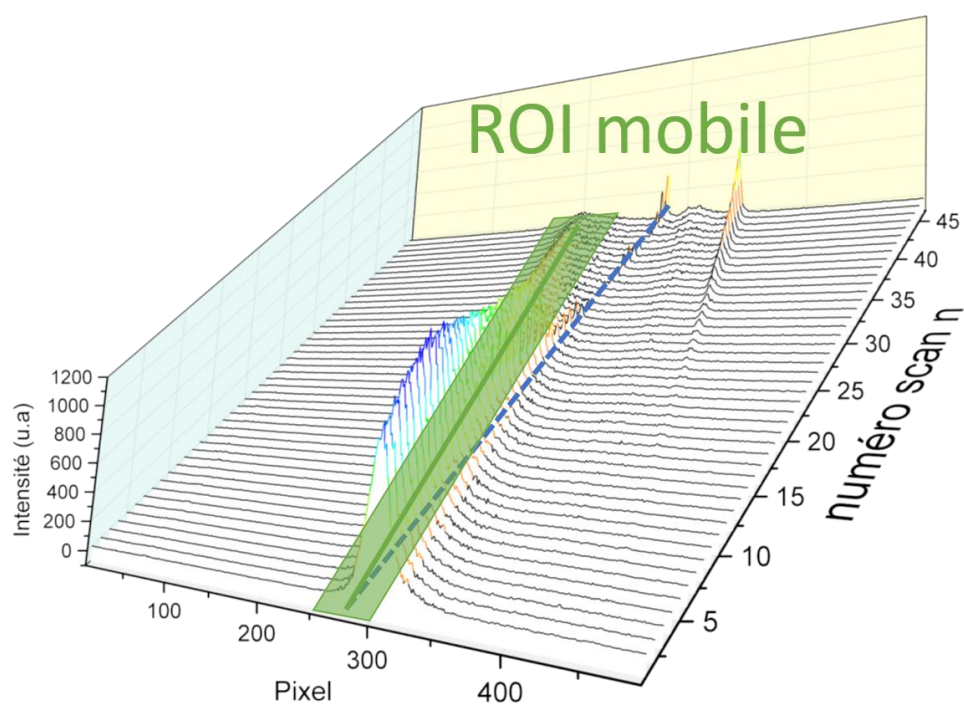


figure 25 : Intensité diffractée par le PZT5/248 sur SRO/STO (échantillon 2719) avec une électrode de platine, après intégration selon Chi. En bleu une zone d'intégration classique, fixe en pixel. En vert une solution pour soustraire l'intensité de la CTR.

Références

1. Scott, J. F. & Paz de Araujo, C. A. Ferroelectric Memories. *Science* **246**, 1400–1405 (1989).
2. Smith, G. L. *et al.* PZT-Based Piezoelectric MEMS Technology. *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 1777–1792 (2012).
3. Yang, S. Y. *et al.* Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology* **5**, 143–147 (2010).
4. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
5. Suchomel, M. R. & Davies, P. K. Predicting the position of the morphotropic phase boundary in high temperature $\text{PbTiO}_3\text{-Bi(B'B'')O}_3$ based dielectric ceramics. *Journal of Applied Physics* **96**, 4405–4410 (2004).
6. Pauling. *The Chemical Bond*. (Elsevier, 1992). doi:10.1016/C2009-0-22195-7
7. Sawaguchi, E. Ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 . *Journal of the Physical Society of Japan* **8**, 615–629 (1953).
8. Noheda, B. *et al.* A tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Physical Review B* **61**, 8687–8695 (2000).
9. Jaffe, B., Cook, W. R. & Jaffe, H. L. *Piezoelectric ceramics*. (Academic Press, 1971).
10. Shirane, G., Suzuki, K. & Takeda, A. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray Study. *Journal of the Physical Society of Japan* **7**, 12–18 (1952).
11. Noheda, B. *et al.* A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters* **74**, 2059–2061 (1999).
12. Takayama, R. & Tomita, Y. Preparation of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties. *Journal of Applied Physics* **65**, 1666–1670 (1989).

13. Shrout, T. R., Chang, Z. P., Kim, N. & Markgraf, S. Dielectric behavior of single crystals near the (1-X) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -(x) PbTiO_3 morphotropic phase boundary. *Ferroelectrics Letters Section* **12**, 63–69 (1990).
14. Ahart, M. *et al.* Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics. *Nature* **451**, 545–548 (2008).
15. Shrout, T. R. & Zhang, S. J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *Journal of Electroceramics* **19**, 113–126 (2007).
16. Seidel, J. *et al.* Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nature Materials* **8**, 229–234 (2009).
17. Hlinka, J., Ondrejovic, P. & Marton, P. The piezoelectric response of nanotwinned BaTiO_3 . *Nanotechnology* **20**, 105709 (2009).
18. Saito, Y. *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84–87 (2004).
19. Yamamoto, T. Ferroelectric Properties of the PbZrO_3 – PbTiO_3 System. *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, 5104–5108 (1996).
20. Lefki, K. & Dormans, G. J. M. Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics* **76**, 1764–1767 (1994).
21. Chynoweth, A. G. Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate. *Physical Review* **102**, 705–714 (1956).
22. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics* **25**, 676–677 (1954).
23. Prince, M. B. Silicon Solar Energy Converters. *Journal of Applied Physics* **26**, 534–540 (1955).
24. Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*. (Wiley, 1981).
25. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells. 11

26. Chen, F. S. Optically Induced Change of Refractive Indices in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Journal of Applied Physics* **40**, 3389–3396 (1969).
27. Glass, A. M., von der Linde, D. & Negran, T. J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO_3 . *Applied Physics Letters* **25**, 233–235 (1974).
28. Qin, M., Yao, K. & Liang, Y. C. PHOTO INDUCED CURRENT IN $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ THIN FILMS OF DIFFERENT THICKNESSES. *Integrated Ferroelectrics* **88**, 58–67 (2007).
29. Fridkin, W. V. M. Fridkin: Photoferroelectrics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1979 X, 174 Seiten, 63 Figuren, 3 Tabellen. Preis: Leinen DM 59.—, US \$ 32,50. *Kristall und Technik* **15**, 802–802 (1980).
30. Yang, M., Bhatnagar, A. & Alexe, M. Electronic Origin and Tailoring of Photovoltaic Effect in BiFeO_3 Single Crystals. *Advanced Electronic Materials* **1**, 1500139 (2015).
31. Moubah, R. *et al.* Photoelectric Effects in Single Domain BiFeO_3 Crystals. *Advanced Functional Materials* **22**, 4814–4818 (2012).
32. Burkovsky, R. G. *et al.* Structural Heterogeneity and Diffuse Scattering in Morphotropic Lead Zirconate-Titanate Single Crystals. *Physical Review Letters* **109**, (2012).
33. Toney, J. E. *Lithium niobate photonics*. (Artech House, 2015).
34. Festl, H. G., Hertel, P., Krätzig, E. & von Baltz, R. Investigations of the Photovoltaic Tensor in Doped LiNbO_3 . *physica status solidi (b)* **113**, 157–164 (1982).
35. Inoue, R. *et al.* Enhanced photovoltaic currents in strained Fe-doped LiNbO_3 films: Enhanced photovoltaic currents in strained Fe-doped LiNbO_3 films. *physica status solidi (a)* **212**, 2968–2974 (2015).
36. Lee, D. *et al.* Polarity control of carrier injection at ferroelectric/metal interfaces for electrically switchable diode and photovoltaic effects. *Physical Review B* **84**, (2011).

37. Biswas, P. P. *et al.* Photovoltaic and photo-capacitance effects in ferroelectric BiFeO₃ thin film. *Applied Physics Letters* **110**, 192906 (2017).
38. Batra, I. P., Wurfel, P. & Silverman, B. D. Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films. *Physical Review B* **8**, 3257–3265 (1973).
39. Yang, S. Y. *et al.* Photovoltaic effects in BiFeO₃. *Applied Physics Letters* **95**, 062909 (2009).
40. Pintilie, L. *et al.* Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. *Journal of Applied Physics* **98**, 124104 (2005).
41. Jegou. Intégration d'un film mince de Pb(Zr,Ti)O₃ dans une structure capacitive pour applications RF. (2014).
42. Boni, A. G. *et al.* Electronic transport in (La,Sr)MnO₃-ferroelectric-(La,Sr)MnO₃ epitaxial structures. *Journal of Applied Physics* **113**, 224103 (2013).
43. Liu, F. *et al.* Selecting Steady and Transient Photocurrent Response in BaTiO₃ Films. *Advanced Electronic Materials* **1**, 1500171 (2015).
44. Brody, P. S. High voltage photovoltaic effect in barium titanate and lead titanate-lead zirconate ceramics. *Journal of Solid State Chemistry* **12**, 193–200 (1975).
45. Kholkin, A., Boiarkine, O. & Setter, N. Transient photocurrents in lead zirconate titanate thin films. *Applied Physics Letters* **72**, 130–132 (1998).
46. Pintilie, L., Vrejoiu, I., Le Rhun, G. & Alexe, M. Short-circuit photocurrent in epitaxial lead zirconate-titanate thin films. *Journal of Applied Physics* **101**, 064109 (2007).
47. Nonaka, K., Akiyama, M., Hagio, T. & Takase, A. Effect of Pb/(Zr+Ti) Molar Ratio on the Photovoltaic Properties of Lead Zirconate- titanate Ceramics. 6
48. *Electronic ceramics: properties, devices, and applications.* (M. Dekker, 1988).

49. Haertling, G. H. PLZT electrooptic materials and applications—a review. *Ferroelectrics* **75**, 25–55 (1987).
50. Haertling, G. H. & Land, C. E. Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. *Journal of the American Ceramic Society* **54**, 1–11 (1971).
51. Poosanaas, P. & Uchino, K. Photostrictive effect in lanthanum-modified lead zirconate titanate ceramics near the morphotropic phase boundary. *Materials Chemistry and Physics* **6** (1999).
52. Paik, Y. H., Kojori, H. S., Yun, J.-H. & Kim, S. J. Improved efficiency of ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) based photovoltaic device with colloidal quantum dots. *Materials Letters* **185**, 247–251 (2016).
53. Zheng, F. *et al.* Above 1% efficiency of a ferroelectric solar cell based on the Pb(Zr,Ti)O₃ film. *J. Mater. Chem. A* **2**, 1363–1368 (2014).
54. Qin, M., Yao, K. & Liang, Y. C. Photovoltaic characteristics in polycrystalline and epitaxial (Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ferroelectric thin films sandwiched between different top and bottom electrodes. *Journal of Applied Physics* **105**, 061624 (2009).
55. Pintilie, L., Stancu, V., Vasile, E. & Pintilie, I. About the complex relation between short-circuit photocurrent, imprint and polarization in ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics* **107**, 114111 (2010).
56. Pintilie, L., Dragoi, C. & Pintilie, I. Interface controlled photovoltaic effect in epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ films with tetragonal structure. *Journal of Applied Physics* **110**, 044105 (2011).
57. Uchino, K. & Aizawa, M. Photostrictive Actuator Using PLZT Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, 139 (1985).
58. Tatsuzaki, I., Itoh, K., Ueda, S. & Shindo, Y. STRAIN ALONG c AXIS OF Sbsi CAUSED BY ILLUMINATION IN dc ELECTRIC FIELD. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **17**, 3 (1966).
59. Kundys, B., Viret, M., Colson, D. & Kundys, D. O. Light-induced size changes in BiFeO₃ crystals. *Nature Materials* **9**, 803–805 (2010).

60. Kundys, B. *et al.* Three terminal capacitance technique for magnetostriction and thermal expansion measurements. *Review of Scientific Instruments* **75**, 2192–2196 (2004).
61. Kundys, B. *et al.* Wavelength dependence of photoinduced deformation in BiFeO₃. *Physical Review B* **85**, (2012).
62. Poosanaas, P., Dogan, A., Thakoor, S. & Uchino, K. Influence of sample thickness on the performance of photostrictive ceramics. *Journal of Applied Physics* **84**, 1508–1512 (1998).
63. Poosanaas, P., Tonooka, K. & Uchino, K. Photostrictive actuators. *Mechatronics* **10**, 467–487 (2000).
64. Luo, Q. & Tong, L. Ultraviolet-light-induced multi-physics behaviors of 0–3 polarized transparent PLZT plates: I. Experimental testing. *Smart Materials and Structures* **20**, 115004 (2011).
65. Peng, C. H. & Desu, S. B. Low-temperature metalorganic chemical vapor deposition of perovskite Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films. *Applied Physics Letters* **61**, 16–18 (1992).
66. Otani, Y., Okamura, S. & Shiosaki, T. Recent Developments on MOCVD of Ferroelectric Thin Films. *Journal of Electroceramics* **13**, 15–22 (2004).
67. Lee, W. G. & Woo, S. I. Preparation and characterization of PZT ferroelectric thin films by plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *Integrated Ferroelectrics* **9**, 21–29 (1995).
68. Lee, H.-C. & Lee, W.-J. Characterization of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition on Ir-based electrodes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **20**, 1939 (2002).
69. Kakihana, M. Invited review ‘sol-gel’ preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **6**, 7–55 (1996).
70. Hung, V. N., Minh, L. V., Huyen, B. T. & Minh, N. D. Improvement of electrical property for Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ferroelectric thin film deposited by sol-gel method on SRO electrode. *Journal of Physics: Conference Series* **187**, 012063 (2009).

71. Gorfman, S. *et al.* High-resolution x-ray diffraction study of single crystals of lead zirconate titanate. *Physical Review B* **84**, (2011).
72. Cornelius, T. W. *et al.* Piezoelectric response and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films: The role of imprint and composition. *Journal of Applied Physics* **122**, 164104 (2017).
73. Sakoda. sakoda1998_pulvépzt.pdf. (1998).
74. Bouregba, R., Poullain, G., Vilquin, B. & Murray, H. Epitaxial PZT thin films on TiO_x covered Pt/MgO substrate by RF magnetron sputtering. *Ferroelectrics* **256**, 47–68 (2001).
75. Oikawa, M. & Toda, K. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by an electron beam evaporation technique. *Applied Physics Letters* **29**, 491–492 (1976).
76. Tokumitsu, E., Ueno, S., Nakamura, R.-I. & Ishiwara, H. Characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films prepared by vacuum evaporation method. *Integrated Ferroelectrics* **7**, 215–223 (1995).
77. Borowiak, A. S. *et al.* Pulsed laser deposition of epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films on silicon substrates. *Thin Solid Films* **520**, 4604–4607 (2012).
78. Elibol, K. *et al.* Integration of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films on GaN/AlGaN/GaN/Si(111) substrates using rutile TiO_2 buffer layers. *Thin Solid Films* **591**, Part A, 66–71 (2015).
79. Giang, D. T. H., Duc, N. H., Agnus, G., Maroutian, T. & Lecoeur, P. Fabrication and characterization of PZT string based MEMS devices. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **1**, 214–219 (2016).
80. Yokoyama, S. *et al.* Dependence of electrical properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thick films on crystal orientation and $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ ratio. *Journal of Applied Physics* **98**, 094106 (2005).
81. Chrisey, H. Pulsed laser deposition of thin films. 13 (1994).
82. Gupta, A. Gas-phase oxidation chemistry during pulsed laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. *Journal of Applied Physics* **73**, 7877–7886 (1993).

83. Hau, S. K., Wong, K. H., Chan, P. W. & Choy, C. L. Intrinsic resputtering in pulsed-laser deposition of lead-zirconate-titanate thin films. *Applied Physics Letters* **66**, 245–247 (1995).
84. Noheda, B. *et al.* A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters* **74**, 2059–2061 (1999).
85. Ching-Chang Chung. Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics. (2014). doi:10.13140/RG.2.2.24704.64009
86. Kawasaki, M. *et al.* Atomic Control of the SrTiO_3 Crystal Surface. *Science* **266**, 1540–1542 (1994).
87. Horcas, I. *et al.* WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).
88. Kim, S. S., Kang, T. S. & Je, J. H. Structural evolution of epitaxial SrRuO_3 thin films grown on $\text{SrTiO}_3(001)$. *Journal of Applied Physics* **90**, 4407–4410 (2001).
89. Ito, A., Masumoto, H. & Goto, T. Electrical Conductivity of SrRuO_3 Thin Films Prepared by Laser Ablation. *Materials Science Forum* **475–479**, 1209–1212 (2005).
90. Lei, N. *et al.* Strain-controlled magnetic domain wall propagation in hybrid piezoelectric/ferromagnetic structures. *Nature Communications* **4**, (2013).
91. Jégou, C. *et al.* Temperature dependence of the conduction mechanisms through a $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film. *Thin Solid Films* **563**, 32–35 (2014).
92. Horwitz, J. S., Grabowski, K. S., Chrisey, D. B. & Leuchtner, R. E. *In situ* deposition of epitaxial $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ thin films by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* **59**, 1565–1567 (1991).
93. Robinson, I. K. Crystal truncation rods and surface roughness. *Physical Review B* **33**, 3830–3836 (1986).
94. Trainor. Surface and Interface X-ray Scattering. (2006).
95. Schönauf, K. A. *et al.* Nanodomain structure of $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure. *Physical Review B* **75**, (2007).

96. Foster, C. M. *et al.* Single-crystal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties. *Journal of Applied Physics* **81**, 2349–2357 (1997).
97. Kanno, I. *et al.* Crystallographic characterization of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films with different Zr/Ti ratio grown by radio-frequency-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* **93**, 4091–4096 (2003).
98. Watton, R., Manning, P. A., Perkins, M. C., Gillham, J. P. & Todd, M. A. Uncooled IR imaging: hybrid and integrated bolometer arrays. in (eds. Andresen, B. F. & Scholl, M. S.) 486 (1996). doi:10.1117/12.243488
99. *Electroceramic-Based MEMS*. **9**, (Springer-Verlag, 2005).
100. De Cicco, G., Morten, B., Dalmonego, D. & Prudenziati, M. Pyroelectricity of PZT-based thick-films. *Sensors and Actuators A: Physical* **76**, 409–415 (1999).
101. Cuadras, A., Gasulla, M. & Ferrari, V. Thermal energy harvesting through pyroelectricity. *Sensors and Actuators A: Physical* **158**, 132–139 (2010).
102. Kholkin, A. L., Wüthrich, C., Taylor, D. V. & Setter, N. Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films. *Review of Scientific Instruments* **67**, 1935–1941 (1996).
103. Nguyen. Nguyen 2018.pdf. (2018).
104. Pintilie, L., Vrejoiu, I., Hesse, D., LeRhun, G. & Alexe, M. Extrinsic contributions to the apparent thickness dependence of the dielectric constant in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films. *Physical Review B* **75**, (2007).
105. Bastani, Y., Schmitz-Kempen, T., Roelofs, A. & Bassiri-Gharb, N. Critical thickness for extrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response in lead zirconate titanate ultrathin films. *Journal of Applied Physics* **109**, 014115 (2011).

106. Pintilie, L., Vrejoiu, I., Hesse, D., LeRhun, G. & Alexe, M. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial Pb (Zr , Ti) O 3 films. *Physical Review B* **75**, (2007).
107. Braun, F. Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle. *Annalen der Physik und Chemie* **229**, 556–563 (1875).
108. Schottky, W. Halbleitertheorie der Sperrschicht. *Die Naturwissenschaften* **26**, 843–843 (1938).
109. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices: Sze/Physics*. (John Wiley & Sons, Inc., 2006). doi:10.1002/0470068329
110. Paillassard. Caractérisation de films minces ferroélectriques en fonction de la température. (2016).
111. Filip, L. D. & Pintilie, L. Metal-ferroelectric-metal current-voltage characteristics: A charge flow balance through interfaces approach. *The European Physical Journal B* **89**, (2016).
112. Wang, C. *et al.* Photocathodic behavior of ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ films decorated with silver nanoparticles. *Chemical Communications* **49**, 3769 (2013).
113. Jonscher, A. K. The ‘universal’ dielectric response. *Nature* **267**, 673–679 (1977).
114. Jonscher, A. K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics* **32**, R57–R70 (1999).
115. v. Schweidler, E. R. Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Annalen der Physik* **329**, 711–770 (1907).
116. Debye. Polar molecules. By P. Debye, Ph.D., Pp. 172. New York: Chemical Catalog Co., Inc., 1929. \$ 3.50. *Journal of the Society of Chemical Industry* **48**, 1036–1037 (1929).
117. Kohlrausch, F. Ueber die elastische Nachwirkung bei der Torsion. *Annalen der Physik und Chemie* **195**, 337–368 (1863).
118. Richert, R. & Richert, M. Dynamic heterogeneity, spatially distributed stretched-exponential patterns, and transient dispersions in solvation dynamics. *Physical Review E* **58**, 779–784 (1998).

119. Eglitis, R. I., Kotomin, E. A., Trepakov, V. A., Kapphan, S. E. & Borstel, G. Quantum chemical modelling of electron polarons and green luminescence in PbTiO_3 perovskite crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, L647–L653 (2002).
120. Eglitis, R. I., Kotomin, E. A. & Borstel, G. Computer Modeling of Luminescence in ABO₃ Perovskites. *MRS Proceedings* **667**, (2001).
121. Eglitis, R. I., Kotomin, E. A. & Borstel, G. Quantum chemical modelling of ‘green’ luminescence in ABO₃ perovskites. *The European Physical Journal B - Condensed Matter* **27**, 483–486 (2002).
122. Longo, V. M. *et al.* First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO_3 and SrTiO_3 perovskites. *Theoretical Chemistry Accounts* **124**, 385–394 (2009).
123. Fukuda, T. *et al.* Characteristics of optical actuator-servomechanisms using bimorph optical piezo-electric actuator. in [1993] *Proceedings IEEE International Conference on Robotics and Automation* 618–623 (IEEE Comput. Soc. Press, 1993). doi:10.1109/ROBOT.1993.291890
124. Cao, D. *et al.* Understanding the nature of remnant polarization enhancement, coercive voltage offset and time-dependent photocurrent in ferroelectric films irradiated by ultraviolet light. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 12592 (2012).
125. Takahashi, K., Kida, N. & Tonouchi, M. Terahertz radiation by ultrafast spontaneous polarization modulation in multiferroic BiFeO_3 thin films. *Physical Review Letters* **96**, (2006).
126. Ruello, P. *et al.* Photoexcitation of gigahertz longitudinal and shear acoustic waves in BiFeO_3 multiferroic single crystal. *Applied Physics Letters* **100**, 212906 (2012).
127. Lejman, M. *et al.* Giant ultrafast photo-induced shear strain in ferroelectric BiFeO_3 . *Nature Communications* **5**, (2014).

128. Jin, Z. *et al.* Strain modulated transient photostriction in La and Nb codoped multiferroic BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters* **101**, 242902 (2012).
129. Chen, L. Y. *et al.* Ultrafast photoinduced mechanical strain in epitaxial BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters* **101**, 041902 (2012).
130. Chollet, M. *et al.* The X-ray Pump–Probe instrument at the Linac Coherent Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation* **22**, 503–507 (2015).
131. Daranciang, D. *et al.* Ultrafast Photovoltaic Response in Ferroelectric Nanolayers. *Physical Review Letters* **108**, (2012).
132. Wen, H. *et al.* Electronic Origin of Ultrafast Photoinduced Strain in BiFeO₃. *Physical Review Letters* **110**, (2013).
133. Wei, T.-C. *et al.* Photostriction of strontium ruthenate. *Nature Communications* **8**, 15018 (2017).
134. Schick, D. *et al.* Ultrafast lattice response of photoexcited thin films studied by X-ray diffraction. *Structural Dynamics* **1**, 064501 (2014).
135. Schmising, C. v K. *et al.* Ultrafast structure and polarization dynamics in nanolayered perovskites studied by femtosecond X-ray diffraction. *Journal of Physics: Conference Series* **92**, 012177 (2007).
136. Lee, K. S., Kang, Y. M. & Baik, S. Determination of domain structure and abundance of epitaxial Pb(Zr, Ti)O₃ thin films grown on MgO(001) by rf magnetron sputtering. *Journal of Materials Research* **14**, 132–141 (1999).
137. Thomsen, C., Grahn, H. T., Maris, H. J. & Tauc, J. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Physical Review B* **34**, 4129–4138 (1986).
138. Kahn, M. Acoustic and Elastic Properties of PZT Ceramics with Anisotropic Pores. *Journal of the American Ceramic Society* **68**, 623–628 (1985).
139. Huang, J. D., Kuok, M. H., Lim, H. S. & Ng, S. C. Velocity angular dispersion of surface and bulk acoustic modes in SrTiO₃. *Journal of Applied Physics* **94**, 7341–7344 (2003).

140. Schick, D. *et al.* Following Strain-Induced Mosaicity Changes of Ferroelectric Thin Films by Ultrafast Reciprocal Space Mapping. *Physical Review Letters* **110**, (2013).
141. Dimos, D., Warren, W. L., Sinclair, M. B., Tuttle, B. A. & Schwartz, R. W. Photoinduced hysteresis changes and optical storage in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films and ceramics. *Journal of Applied Physics* **76**, 4305–4315 (1994).
142. Manuel aixCCT.

Titre : Dynamique et ingénierie de la photostriction dans des microdispositifs à base de films minces épitaxiés d'oxydes ferroélectriques

Mots clés : oxydes, ferroélectrique, science des matériaux, synchrotron, photostriction

Résumé : Les matériaux ferroélectriques sont de bons candidats pour réaliser des microdispositifs photostrictifs, capables de se déformer mécaniquement sous éclaircissement. En effet, lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement d'énergie supérieure à leur bande interdite, les charges photoinduites sont séparées par le champ électrique interne du matériau qui dépend de sa polarisation rémanente. Cette séparation de charges génère alors une modification photoinduite du champ électrique et par conséquent une déformation puisque le matériau ferroélectrique est aussi piézoélectrique. Dans cette thèse, le matériau ferroélectrique $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) a été choisi pour son coefficient piézoélectrique important. Des couches minces de PZT de haute qualité cristalline ont été déposées par ablation laser pulsé (PLD), et intégrées dans une géométrie capacitive, entre deux électrodes afin de contrôler électriquement les propriétés du matériau. Dans un premier temps, les propriétés piézoélectriques, diélectriques, ferroélectriques et de conduction électrique des couches minces de PZT ont été étudiées et ont montré l'influence des interfaces électrode / ferroélectrique. Les propriétés photovoltaïques des couches minces ont ensuite été étudiées, en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de l'état de polarisation, et les résultats obtenus ont démontré l'importance de l'ingénierie sur les réponses photoinduites dans le PZT, notamment le choix de l'électrode supérieure et de la longueur d'onde d'excitation.

Le choix de l'électrode supérieure s'est en effet révélé très important pour contrôler le signe des courants et tensions photoinduites ainsi que leur stabilité temporelle. Finalement, les déformations photoinduites dans des films minces de PZT après une impulsion UV ont été étudiées par diffraction des rayons X résolue en temps. La réelle avancée de ces travaux réside dans le contrôle in situ de la photostriction (à la fois du signe et de l'amplitude des déformations photoinduites) en faisant varier l'état de polarisation. En considérant les différentes contributions intervenant dans le champ électrique total dans la couche mince, un modèle a été proposé pour expliquer le rôle de la polarisation dans la photostriction. Pour aller plus loin dans l'étude et le contrôle de la photostriction et son optimisation, plusieurs approches ont été explorées, comme la modification de la polarisation rémanente, de la longueur de pénétration des UV, de la fréquence d'excitation UV ou de l'interface électrode/PZT, qui ont montré des effets plus ou moins forts sur la dynamique et l'amplitude de la réponse photostrictive.

Title : Dynamics and engineering of photostriction in microdevices based on epitaxial ferroelectric oxides thin films

Keywords : oxides, ferroelectric, material science, synchrotron, photostriction

Abstract : Ferroelectric materials are good candidates for photostrictive actuators that deform under illumination. When illuminated above the bandgap energy, photoinduced charges will be separated by the internal electric field of the material, which depends on its remnant polarization. This separation leads to both a photoinduced modification of the electric field and a deformation since a ferroelectric material is also piezoelectric. In this thesis, the ferroelectric material $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) was chosen for its high piezoelectric coefficient. PZT thin films of high crystalline quality were grown by pulsed laser deposition (PLD), and integrated into a capacitance geometry between two metallic electrodes to enable the control of the material properties. First, the ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties were studied to determine the influence of the electrode/ferroelectric interface. The photovoltaic behavior of PZT thin films was subsequently investigated, specifically its dependence on the incident wavelength and the polarization state.

The results indicate the importance of the fabrication process on the photoinduced response in PZT. The choice of the electrodes and the incident energy were found to be particularly important in controlling the sign of the photoinduced current and voltage as well as the temporal stability of the device. Finally, the photoinduced deformation of a PZT thin film after a UV pulse by time-resolved X-ray diffraction was studied. The novelty of this work comes from the in-situ control of the photostriction (both in sign and amplitude) by manipulating the polarization state. By considering the competition between the different components of the total electric field present in the sample, a model was proposed to determine the polarization's contribution on the photostriction. In order to further control and optimize the photoinduced strain in devices, various approaches were studied, such as increasing the remnant polarization, increasing the UV depth penetration and developing asymmetric electrodes known to affect the ferroelectric polarization.