



HAL
open science

Synthèse et micro-structuration des films piézoélectriques sans plomb pour la réalisation de composites céramique/polymère

Arthur Hamieh

► **To cite this version:**

Arthur Hamieh. Synthèse et micro-structuration des films piézoélectriques sans plomb pour la réalisation de composites céramique/polymère. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2021. Français. NNT : 2021UPHF0029 . tel-03542260

HAL Id: tel-03542260

<https://theses.hal.science/tel-03542260>

Submitted on 25 Jan 2022

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.

Thèse de doctorat
Pour obtenir le grade de Docteur de
l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE
et l'INSA HAUTS-DE-FRANCE

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'École Doctorale est accréditée :
MICRO ET NANO TECHNOLOGIE

Présentée et soutenue par Arthur HAMIEH.

Le 26/10/2021, à Valenciennes

École doctorale :

École Doctorale Polytechnique Hauts-de-France (ED PHF)

Équipe de recherche, Laboratoire :

Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie - Département Opto-Acousto-Electronique (IEMN DOAE – UMR 8520)

Titre et sous-titre

Synthèse et micro-structuration des films piézoélectriques sans plomb pour la réalisation de composites céramique/polymère

JURY

Président du jury

- M. Rachel DESFEUX, Professeur, Univ. Artois, Laboratoire UCCS.

Rapporteurs

- M. Pascal AUBERT, Professeur, Univ. Paris-Saclay, Laboratoire C2N.

- Mme Nathalie LEMEE, Maître de conférences-HDR, Univ. De Picardie Jules Verne, Laboratoire LPMC.

Examineurs

- Mme Guylaine POULIN-VITTRANT, Directeur de recherche CNRS, Univ. Tours, Laboratoire GREMAN.

- Mme Sophie BARRAU, Maître de conférences, Univ. Lille, Laboratoire UMET.

- M. Gwenaél LE RHUN, Ingénieur de Recherche, CEA-LETI Grenoble.

Directeur de thèse

- M. Denis REMIENS, Professeur, Univ. UPHF, Laboratoire IEMN-DOAE.

Co-encadrant :

- M. Freddy PONCHEL, Maître de conférences, Univ. UPHF, Laboratoire IEMN-DOAE.



A mes chers parents et à toute la famille

A ma future épouse

A mes amis

Qui m'ont apporté affection et soutien lors de la réalisation de ce travail

Remerciements :

L'aboutissement de ce travail mené sur plusieurs années procure une grande satisfaction. Il est l'occasion de remémorer les différentes difficultés qu'il a fallu surmonter mais surtout les personnes qui ont permis d'y arriver.

Ce travail de recherche a été accompli à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie au département Opto-Acousto-Electronique. Je tiens donc à remercier les directeurs du laboratoire, M. Jama Asaad et Mohammadi Ouafitouh de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à M. Denis Remiens et M. Freddy Ponchel pour m'avoir accueilli dans leur équipe. Qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier tous les membres de jury, Mme. Nathalie Lemée et M. Pascal Aubert, rapporteurs, M. Rachel Desfeux, Mme Guylaine Poulain-Vittrant, Mme Sophie Barrau et M. Gwenael Le Rhun, examinateurs, pour le temps consacré à la lecture de ce travail de thèse, pour leurs observations et leurs remarques. Je tiens à les remercier pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury.

Un grand MERCI à Denis Remiens pour avoir dirigé mes travaux de thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années et pour tous ces conseils et remarques constructives. Travailler avec lui a d'ailleurs été très enrichissant tant sur le plan humain que professionnel. Il peut être assuré de mon sincère respect et de ma profonde gratitude. Je remercie également Freddy Ponchel pour avoir encadré ce travail de thèse. Je lui remercie pour sa patience, sa disponibilité, ses conseils et ses remarques qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mes travaux et de ce mémoire.

Je tiens également à remercier tous les membres du projet ANR NanoPiC, en particulier Sophie Barrau qui m'a fait confiance et m'a proposé de rejoindre l'équipe NanoPiC. Merci pour toutes les discussions qu'on a eues ensemble et pour leur aide et leur soutien dans la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier tous mes amis, collègues et le personnel du bâtiment TMD pour leur aide, leur soutien et leur gentillesse.

En premier lieu, je tiens à remercier mes chers parents qui ont toujours su croire en moi et qui m'ont apporté toute leur aide. Ce mémoire et ma réussite leur sont dédiés et je leur dois tout ce que je suis devenu. Je souhaite également remercier tous les membres de ma famille qui m'ont apporté tout leur soutien. Enfin, je veux remercier de tout mon cœur ma copine et ma future épouse pour son soutien inconditionnel et pour sa patience.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Les matériaux piézoélectriques : état de l'art	9
I. 1ère partie : Généralités sur la piézoélectricité.....	11
I. 1. Histoire de la piézoélectricité.....	11
I. 2. La piézoélectricité : une propriété cristalline.....	12
I. 3. Applications de la piézoélectricité	15
II. 2^{ème} partie : Les matériaux piézoélectriques	16
II. 1. La structure pérovskite.....	17
II. 2. Les Matériaux à base de plomb : le PZT, un matériau de référence	19
II. 3. Les Matériaux piézoélectriques sans plomb : « Lead-free »	21
II. 4. Le statut des « Lead-free » vis-à-vis du PZT	28
III. 3^{ème} partie : le matériau choisi « BNT » : état de l'art sur les couches minces.....	30
III. 1. Contexte de la thèse et choix du matériau	30
III. 2. Structure, propriétés et particularités du matériau choisi : BNT	31
III. 3. Synthèse des couches minces de BNT.....	33
IV. Conclusion	45
Chapitre II : Synthèse de couches minces de BNT par pulvérisation cathodique : difficultés et limitations 49	
I. Introduction.....	51
II. La pulvérisation cathodique.....	51
II. 1. Ejection de particules de la cible.....	55
II. 2. Le transfert des particules pulvérisées.....	57
II. 3. Condensation sur le substrat et croissance du film	60
III. Moyens expérimentaux utilisés dans cette étude	62
IV. Fabrication de la cible.....	65
V. Choix du substrat et élaboration de l'électrode inférieure	66
VI. Choix des paramètres de dépôt du BNT.....	69
VII. Influence de la composition de la cible sur les propriétés du film.....	72

VII. 1.	Cas de la cible 50/50	73
VII. 2.	Cas de la cible 33/66 (enrichie en sodium)	77
VII. 3.	Cas de la cible 66/33 (enrichie en bismuth)	83
VII. 4.	Bilan sur l'impact de la composition de la cible	88
VIII.	Influence de la pression à composition de cible fixée (50/50)	89
IX.	Conclusion :	94
 Chapitre III : Croissance et contrôle de la composition des films de BNT : de l'ex-situ vers l'in-situ		
	97	
I.	Introduction.....	99
II.	Influence de la température du substrat sur les propriétés des films : cible 50/50	100
II. 1.	Évolution de la vitesse de dépôt	101
II. 2.	Évolution de la composition.....	103
II. 3.	Évolution de la cristallisation	105
II. 4.	Évolution de la microstructure.....	107
II. 5.	Comparaison des dépôts réalisés à froid et à 200°C.....	109
II. 6.	Bilan sur l'influence de la température du substrat.....	111
III.	Croissance in-situ de film de BNT	114
III. 1.	Cible 65/50 (30% d'excès de Bi)	116
III. 2.	Cible 100/50 (100% d'excès de Bi)	120
III. 3.	Cible 80/50 (60% d'excès de Bi)	124
III. 4.	Bilan des dépôts in-situ	126
IV.	Conclusion	128
 Chapitre IV : Caractérisations électriques des couches de BNT		
	131	
I.	Introduction.....	133
II.	Bancs de mesures des caractérisations électriques	133
II. 1.	Mesures de propriétés diélectriques	134
II. 2.	Mesures de courants de fuites.....	135
II. 3.	Mesures de propriétés ferroélectriques	136

II. 4.	Mesures de propriétés piézoélectriques.....	137
II. 5.	Mesures de propriétés électriques à l'échelle locale.....	139
III.	Propriétés électriques du BNT ex-situ	140
III. 1.	Evolution en fonction de la température du substrat.....	141
III. 2.	Evolution en fonction de la température du recuit.....	145
III. 3.	Evolution en fonction de l'épaisseur du film.....	150
IV.	Comparaison des propriétés électriques du dépôt ex-situ et in-situ	155
V.	Propriétés électriques à l'échelle locale	157
VI.	Conclusion	165
Chapitre V : Structuration et caractérisations physico-chimiques des piliers de BNT.....		169
I.	Introduction.....	171
II.	La gravure	172
III.	Gravure sèche des films de BNT	173
IV.	Gravure humide des films de BNT	179
IV. 1.	Gravure par HCl.....	180
IV. 2.	Gravure par HF.....	181
IV. 3.	Gravure par BOE.....	185
V.	Caractérisations électriques des piliers élaborés	188
VI.	Conclusion	190
Conclusion et perspectives		193
Références bibliographiques		199

Introduction générale

Les transducteurs acoustiques sont, de façon très simpliste, des dispositifs qui transforment l'énergie électrique en énergie acoustique et vice-versa en utilisant des matériaux piézoélectriques. Pour ces transducteurs, les matériaux piézoélectriques utilisés sont soit des monocristaux soit des matériaux céramiques. D'une manière générale, les matériaux céramiques sont les plus utilisés en raison de leurs coûts, nettement moindre que les monocristaux et de leurs performances piézoélectriques tout à fait satisfaisantes. Cependant ces matériaux présentent un certain nombre d'inconvénients en particulier de posséder une impédance acoustique élevée. Pour pallier ce problème, une solution a été trouvée en associant une céramique piézoélectrique avec un matériau polymère pour former des structures composites céramique/polymère. Dans cette structure, la conversion de l'énergie va dépendre essentiellement du matériau piézoélectrique alors que le polymère diminuera l'impédance acoustique du composite. Ceci permet de réaliser de composites piézoélectriques avec une impédance acoustique modulable tout en gardant de bonnes propriétés piézoélectriques.

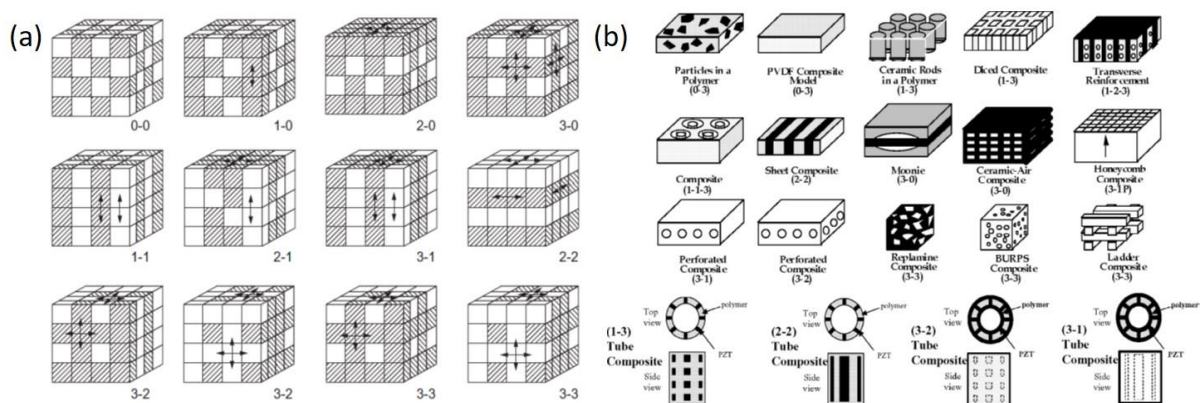


Figure 1- (a) Différentes connectivités pour un composite [1]. (b) Principales composites réalisées dans la littérature [2].

Les composites piézoélectriques peuvent être caractérisés par le terme de « connectivité » qui décrit la façon dans les deux matériaux se connectent dans les trois directions de l'espace comme le montre la Figure 1-a. Sur cette base, une multitude de structures composites céramique/polymère ont été réalisées et étudiés (Figure 1-b). Parmi ces types, on trouve les composites de connectivité 1-3 qui sont les plus performants et qui sont les plus utilisés dans les applications comme les sonars, l'imagerie médicale, le contrôle non destructif... et ils sont très souvent fabriqués par les techniques dites « Dice and fill » ou « Lamination ».

A l'heure actuelle, les transducteurs acoustiques sont essentiellement fabriqués à partir de matériaux céramiques piézoélectriques à base de plomb tel que le $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ « PZT ».

Cependant, et depuis quelques années, des efforts visant à améliorer la gestion environnementale et la protection sanitaire des êtres vivants ont abouti à des nouvelles restrictions sur l'utilisation des matériaux contenant du plomb. On peut citer la directive RoHS émise par la Commission Européenne et qui a été mise en place en 2006 et revisitée en 2011. Ces directives visent, entre autres, à limiter l'utilisation des matériaux contenant des éléments lourds et toxiques tels que le plomb dans les équipements électriques et électroniques et, plus important encore, exigent leur substitution par des alternatives non toxiques. Ainsi, les deux dernières décennies ont vu une activité intensive de la part de la communauté scientifique visant à la recherche des alternatives au PZT. Ces enjeux ont ainsi poussé les laboratoires à chercher des nouveaux matériaux à forts coefficients piézoélectriques. Parmi ces « nouveaux » matériaux, trois familles principales apparaissent comme des alternatives éco-compatible au PZT : la famille de niobate de sodium et de potassium KNN, la famille de titanate de sodium et de bismuth BNT et la famille de titanate de baryum BT.

En outre, la taille des dispositifs piézoélectriques est devenue récemment un facteur important pour les systèmes intégrés car ils présentent plusieurs avantages tels qu'une faible consommation d'énergie, une multifonctionnalité... Par conséquent, la recherche sur les dispositifs piézoélectriques se concentre sur la fabrication des MEMS (*MicroElectroMechanical System*) dotés de fonctionnalités avancées. Parmi ces MEMS, on trouve les pMUTs (*piezoelectric Micromachined Ultrasonic transducers*) qui sont les nouvelles générations des transducteurs ultrasonores.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail de cette thèse. Plus précisément, il s'intègre dans un projet ANR NanoPiC (*Nano Piezoelectric Composite*) dont l'objectif principal est de synthétiser des matériaux piézoélectriques pour la réalisation de nouveaux transducteurs acoustiques haute fréquence. Le but est donc de designer et de fabriquer, à partir des couches minces de céramique, des composites céramique/polymère de connectivité 1-3 structurés à l'échelle micro et nanométrique comme le montre la Figure 2. La couche mince de céramique est tout d'abord déposée sur un substrat (Si dans notre cas) puis une étape de gravure permet de fabriquer des micros et nano-piliers de céramique. L'étape finale consiste à venir déposer le polymère entre les piliers pour réaliser la structure composite finale. En variant la taille des piliers ainsi que la distance inter-pilier, cette structure permet l'ajustement de l'impédance acoustique du transducteur tout en conservant des propriétés piézoélectriques acceptables en fonction de l'application visée.

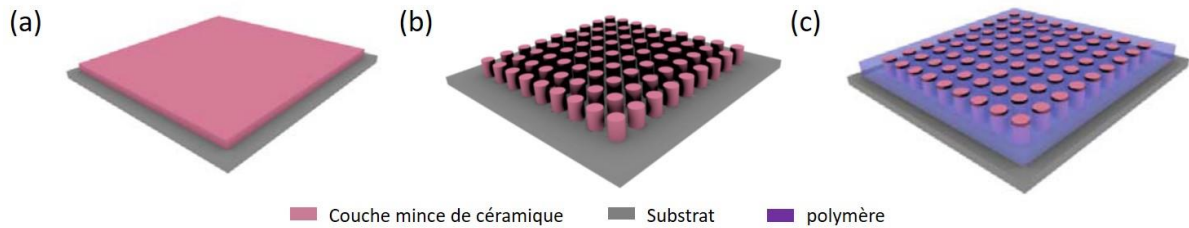


Figure 2- étape de fabrication des composites céramique/polymère piézoélectriques structurées à l'échelle micro et nanométrique : (a) synthèse de la couche mince de céramique, (b) structuration de la céramique, (c) imprégnation du polymère dans la céramique structurée.

Afin d'être compatible avec la directive européenne RoHS, le projet NanoPiC prévoit donc de développer ses structures composites à partir de céramique sans plomb. Pour cette structure, le $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ nommé « BNT » ou « NBT » a été sélectionné en raison de ses performances piézoélectriques pour des applications d'actionneurs. Bien que la fabrication de céramiques de BNT est bien contrôlée aujourd'hui et que leurs propriétés électriques sont parfaitement identifiées, sa synthèse et ses diverses caractérisations (structurales, électriques, optiques) sous formes de couches minces sont toujours en cours de recherches intensives.

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne notre contribution dans ce projet : « la croissance et la structuration du film céramique piézoélectrique ». La synthèse des couches minces de BNT est effectuée par pulvérisation cathodique, les diverses caractérisations en termes de composition, structure, microstructure et électriques constituent la première étape du travail. Ensuite la seconde étape sera dédiée à la gravure des films afin de fabriquer un réseau de piliers. Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique divisée en trois parties. Dans la 1^{ère} partie nous présentons des généralités sur la piézoélectricité : historique, principes et applications. Nous poursuivons ce chapitre par une présentation des matériaux piézoélectriques de structure pérovskite notamment le PZT ainsi que les principaux matériaux piézoélectriques sans plomb, alternatives au PZT. Enfin, la dernière partie fera un état de l'art du matériau choisi pour notre étude : le BNT.
- Le chapitre II présente la technique de dépôt utilisée pour la croissance de couches minces : il s'agit de la pulvérisation cathodique rf magnétron. Une description des différentes étapes qui interviennent dans le processus de croissance : éjection des atomes de la cible, transfert dans le plasma et arrivée des particules sur le substrat est présentée. La connaissance de ces différents mécanismes est fondamentale afin de

mieux appréhender la croissance des films. Nous présentons ensuite les premiers résultats obtenus concernant la synthèse des couches minces de BNT et l'influence de certains paramètres de dépôts sur les propriétés des films. Les différentes difficultés qui sont apparues, associées au sodium et au bismuth, et que l'on était loin d'envisager puisque jamais abordées dans la littérature, sont présentées. L'impact des effets observés sur la qualité des films est considérable et induit des limitations, elles sont détaillées et discutées.

- Le chapitre III est consacré à l'étude de l'influence de la température du substrat notamment sur les propriétés physicochimiques des films. Les effets observés ont permis d'établir un protocole pour l'obtention des films de BNT avec un rapport cationique stœchiométrique ($\text{Na/Ti} = \text{Bi/Ti} = 0,5$) par les deux voies ex-situ et in-situ.
- Le chapitre IV est dédié aux caractérisations électriques des couches minces de BNT issues des deux voies présentées dans le chapitre précédent. Des caractérisations à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle nanoscopique sont présentées. Les performances obtenues permettent de valider les procédés de dépôt établis précédemment, elles sont comparables (voir meilleures) que celles publiées à ce jour par d'autres techniques de dépôt.
- La deuxième étape de notre étude est ensuite abordée dans le chapitre V qui est consacré à la gravure des couches pour fabriquer des piliers de différents diamètres. Des essais de gravure par voie sèche et humide sont présentés. Initialement il était prévu de fabriquer les piliers uniquement par gravure plasma, puisque l'objectif était de nano structurer le film, mais pour des raisons techniques nous avons uniquement mise en œuvre la gravure chimique. Même si ce n'est pas la meilleure des approches, nous avons tout de même réussi à fabriquer des films micro structurés. Des caractérisations électriques des piliers, à l'échelle locale, sont également présentées afin de valider cette étape de gravure.

Enfin, une conclusion fera le bilan de cette étude et s'ouvrira sur les nombreuses perspectives suscitées par ces travaux.

**Chapitre I : Les matériaux
piézoélectriques : état de l'art**

Ce premier chapitre présente un état de l'art sur les matériaux piézoélectriques en détaillant plus particulièrement le titanate de bismuth et de sodium « BNT » dans la mesure où c'est ce matériau qui a été mise en œuvre dans notre travail.

Nous commençons par rappeler l'historique et l'origine, le principe physique et les principales applications de la piézoélectricité. Nous présentons ensuite une vue d'ensemble des matériaux piézoélectriques les plus étudiés avant d'aborder plus spécifiquement le sujet des matériaux piézoélectriques sans plomb de structure pérovskite. Nous verrons que parmi ces céramiques sans plomb il ressort de la littérature essentiellement trois familles de matériaux : le BT, le KNN et le BNT. La dernière partie de ce chapitre est une synthèse bibliographique recensant les principales caractéristiques du BNT et les principaux résultats obtenus sur ce matériau lorsqu'il se présente sous forme de couches minces.

I. 1ère partie : Généralités sur la piézoélectricité

I. 1. Histoire de la piézoélectricité

En 1817, l'abbé René Just Haüy observe sur le spath d'Islande un comportement encore inconnu de l'électricité qu'il nomme « l'électricité de pression ». En 1880 les frères Pierre et Jacques Curie proposent une expérience démontrant l'apparition de charges électriques à la surface de différents cristaux (la tourmaline, la topaze, la blende, le quartz, la calamine et la boracite) spécialement taillés pour permettre l'application d'une compression mécanique variable selon un axe prédéterminé [3]. Suite à ces résultats, le phénomène est rapidement baptisé « piézoélectricité » afin de le distinguer des autres phénomènes connus et étudiés à cette époque comme notamment la « pyroélectricité » (électricité produite par certains cristaux sous l'action d'une variation de température).

En 1881, Gabriel Lippmann prédit théoriquement la réciprocité de l'effet piézoélectrique. On parle alors d'effet piézoélectrique inverse ; phénomène par lequel l'application d'un champ électrique entraîne une déformation mécanique du cristal [4]. La même année, les frères Curies publient un article et confirment expérimentalement l'existence de cet « effet inverse » de la piézoélectricité [5]. Notons qu'en se basant sur leur compréhension de la pyroélectricité, les auteurs affirment qu'il existe une correspondance biunivoque entre les effets électriques dus au changement de température et ceux dus aux contraintes mécaniques. Ils précisent d'ailleurs

qu'ils se sont basés sur cette correspondance non seulement pour choisir les cristaux à étudier mais également pour déterminer les axes suivant lesquels il était pertinent d'appliquer une compression mécanique. Par la suite, de nombreuses expériences ont été réalisées afin de comprendre plus en détail cette correspondance et pour définir les principes cristallographiques en relation [6].

Durant les trois décennies qui ont suivies cette découverte, aucune application pratique exploitant l'effet piézoélectrique n'a été relevée. La première application a vu le jour lors de la première guerre mondiale avec une technologie de sonar à base de quartz développé par Paul Langevin [7]. Ensuite, lors de la 2ème guerre mondiale, la découverte et la synthèse d'oxydes de structure pérovskite (BaTiO_3 , KNbO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3\dots$) fut une étape décisive dans le développement de nouvelles technologies adressant des champs d'applications de plus en plus vastes grâce à leurs propriétés piézoélectriques supérieures à celle du quartz.

De nos jours, ces matériaux piézoélectriques font partie intégrante des dispositifs utilisés dans notre vie quotidienne : on peut notamment citer les accéléromètres qui contrôlent les airbags, les haut-parleurs piézoélectriques, l'échographie médicale...

I. 2. La piézoélectricité : une propriété cristalline

La piézoélectricité décrit une propriété électromécanique intrinsèque des matériaux piézoélectriques qui se traduit par la conversion d'une énergie mécanique en énergie électrique et vice versa. La Figure I.1 montre le principe des effets direct et inverse de la piézoélectricité.

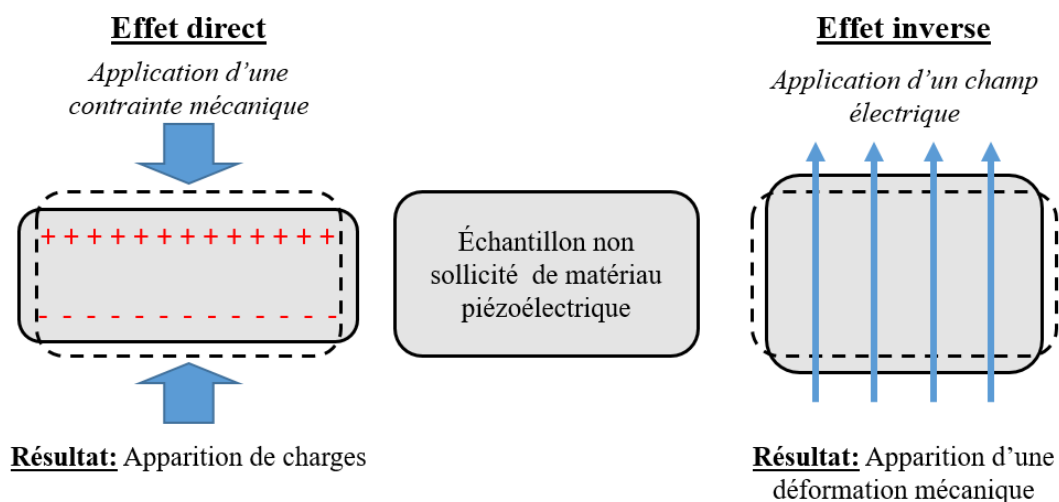


Figure I.1- Principe de la piézoélectricité.

Comme évoqué précédemment, les propriétés électromécaniques de ces matériaux sont liées à leurs structures cristallines [6]. Rappelons que parmi les 32 classes cristallines, il existe 11 classes possédant un centre de symétrie et 21 classes cristallines qui en sont dépourvues. Dans ce dernier cas, toute déformation subit par la structure induit un déséquilibre entre les charges positives et les charges négatives et, par conséquent, un dipôle électrique apparaît ce qui engendre finalement la piézoélectricité. Il existe toutefois parmi ces 21 classes non-centrosymétriques une exception possédant des éléments de symétrie supplémentaires qui interdisent l'apparition de caractéristiques polaires. La Figure I.2 représente la répartition des classes cristallines en fonction de leurs propriétés piézo, pyro et ferroélectriques.

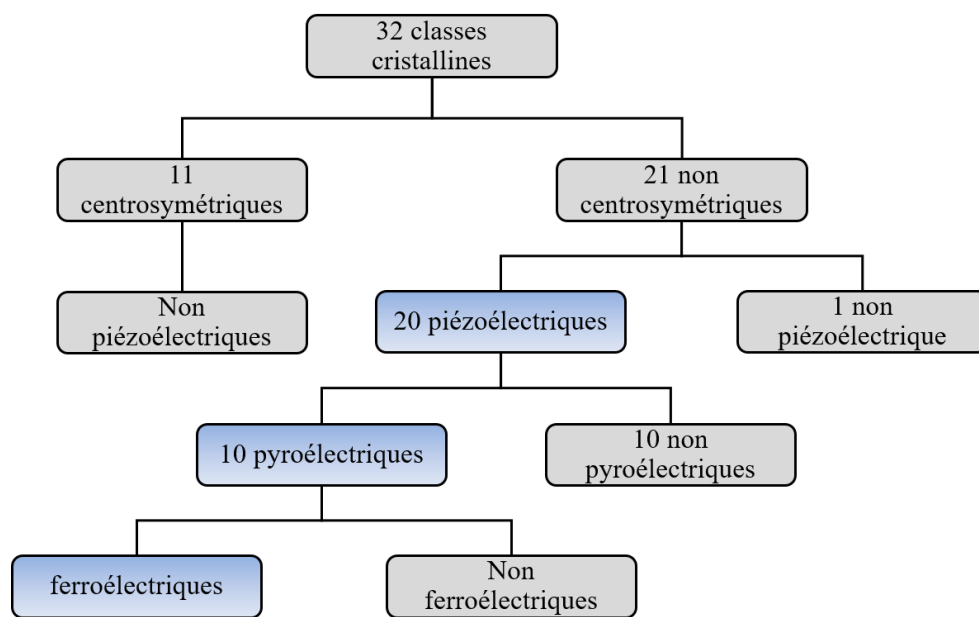


Figure I.2- relation entre les différentes classes cristallines et leurs propriétés piézo, pyro et ferroélectriques.

Parmi les classes piézoélectriques, 10 classes ont la particularité de voir leur polarisation varier sous l'action d'une variation de température. Ces classes dites pyroélectriques sont caractérisées par un coefficient pyroélectrique $p = \frac{-dP_s}{dT}$ où P_s est la polarisation spontanée et T la température. Enfin, certaines de ces 10 classes pyroélectriques possèdent une polarisation spontanée en absence du champ électrique extérieur, c'est le cas des classes dites ferroélectriques. La polarisation de ces matériaux peut être inversée par l'application d'un champ électrique extérieur. Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis comme celui illustré à la Figure I.3-a. Ce cycle d'hystérésis P-E montre l'évolution de la polarisation (P) du matériau en fonction du champ électrique appliqué (E).

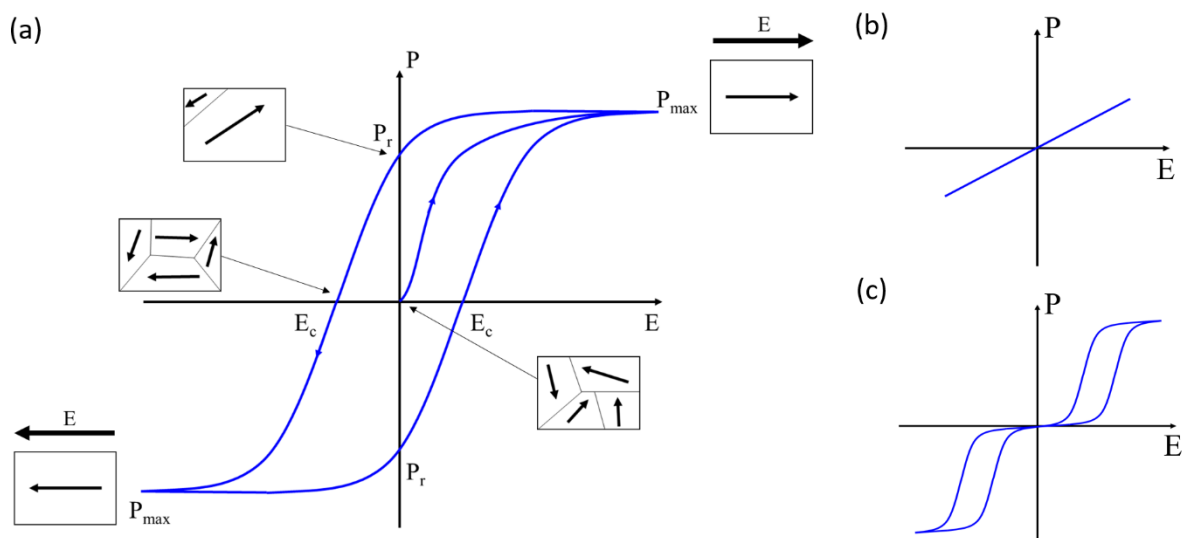


Figure I.3- Cycle d'hystérésis de P en fonction de E pour un matériau a) ferroélectrique, b) diélectrique et c) antiferroélectrique.

Si l'on observe à une échelle suffisamment petite, les matériaux ferroélectriques se composent, pour des raisons énergétiques, d'une multitude de domaines ferroélectriques séparés entre eux par des frontières appelées « paroi de domaines ». Comme l'indique les cinq encadrés présents sur la Figure I.3-a, au sein d'un domaine en particulier, une polarisation existe spontanément et est homogène sur l'ensemble du domaine en question. A une échelle plus large, l'ensemble des polarisations propres à chaque domaine tend à se compenser et la polarisation de l'échantillon est globalement nulle ou très faible. Si ce même échantillon se retrouve sollicité par un champ électrique externe, les parois de domaine se meuvent de manière que la polarisation globale de l'échantillon s'intensifie dans la direction imposée par le champ appliqué. Si ce dernier est suffisant, la polarisation de l'échantillon atteint un régime de saturation (P_{max}), s'il disparaît (champ électrique nul) l'échantillon conserve une polarisation résiduelle appelée « polarisation rémanente » (P_r). Dans le cas idéal, la polarisation rémanente est proche de celle à la saturation. Cependant, généralement, elle est inférieure à la polarisation de saturation en raison d'effets extrinsèques (mobilité réduite des parois des domaines, défauts cristallins...). Pour éliminer cette polarisation rémanente, l'application d'un champ électrique de sens opposé et d'amplitude E_c est nécessaire, ce qu'on appelle le champ coercitif.

Une autre caractéristique importante est la température de Curie (T_C) ; au-delà de cette température ($T > T_C$) le matériau devient paraélectrique. A l'état paraélectrique, le matériau ne possède plus de polarisation rémanente et par conséquent, le cycle d'hystérésis disparaît au profit d'une relation « P-E » linéaire dont la pente donne directement la permittivité de

l'échantillon (Figure I.3-b). Certains matériaux possèdent aussi ce qu'on appelle une température de dépolariation (T_d) et qui est généralement inférieure à T_C . Pour des températures comprises entre T_d et T_C , l'échantillon possède une variété de domaines anti-ferroélectriques caractérisés par des polarisations alignées en sens opposés de manière que la polarisation globale du matériau devient nulle. A l'échelle macroscopique, quand le matériau est soumis à un champ électrique externe, ces matériaux sont caractérisés par un double cycle d'hystérésis (Figure I.3-c).

I. 3. Applications de la piézoélectricité

Le Tableau I-1 regroupe les principales applications rencontrées à ce jour selon le format du matériau piézoélectrique utilisé : forme massive ou en couche mince.

	Forme massive	Forme massive ou en couche mince	Couche mince
Applications basées sur l'effet direct	<i>Capteur de choc</i> <i>Capteur de pression</i>	<i>Microphone</i> <i>Accéléromètre</i> <i>Récupération d'énergie</i>	
Applications basées sur l'effet inverse	<i>Pompe piézoélectrique</i> <i>Nettoyage par ultra-son</i> <i>Moteurs ultra-son</i> <i>Micro-positionnement</i>	<i>Haut-parleur</i> <i>Imprimante à jet d'encre</i> <i>Dispositifs acousto-optique</i>	<i>MEMS</i> <i>Micro-pompe</i>
Applications basées sur les deux effets	<i>Transducteur ultra-son</i> <i>Contrôle non destructif</i> <i>Détecteur de proximité</i>	<i>Filtres fréquentiels</i>	<i>Gyroscope</i> <i>pMUT</i>

Tableau I-1- Applications des matériaux piézoélectriques selon la technologie et les effets utilisés.

Selon Yole développement, cabinet d'étude de marché sur le domaine des technologies avancées du semi-conducteur, le marché mondial des dispositifs piézoélectriques a été estimé à plus de 23 milliards de dollars en 2018 et un doublement est attendu pour 2024 (Figure I.4). Les dispositifs fabriqués à base des matériaux piézoélectriques « bulk » (céramiques ou monocristaux) constituent une grande partie du marché (environ 20 milliards de \$). De plus, on prévoit une croissance considérable dans les prochaines années avec un taux de croissance annuel de 12,2% entre 2018 et 2024.

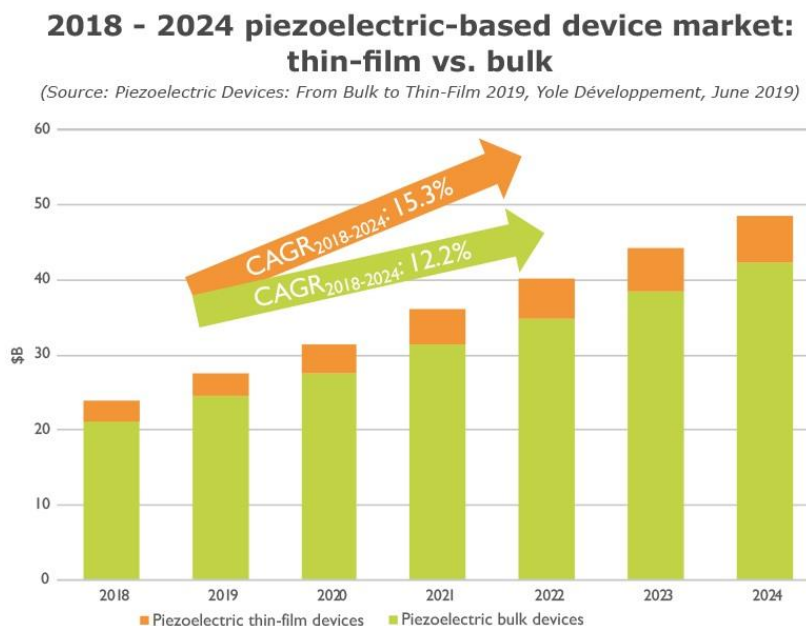


Figure I.4- évolution du marché des dispositifs piézoélectriques basés sur du bulk et couches minces. (www.yole.fr)

Avec le développement des techniques de dépôt de couches minces et des procédés technologiques développés dans l'industrie des semi-conducteurs, encouragés par les défis de la miniaturisation en constante évolution, les couches minces piézoélectriques gagnent de plus en plus d'importance dans les secteurs de l'instrumentation médical, de l'informatique et des télécommunications. Aujourd'hui, l'utilisation des couches minces piézoélectriques permet le développement de fonctions de plus en plus variées à l'échelle micro et nanométriques : MEMS et NEMS (Micro et Nano ElectroMechanical Systems). Ainsi, on trouve des capteurs, des actionneurs, des dispositifs de stockage et de récupération d'énergie pouvant cohabiter sur la même puce permettant à l'ensemble du système d'être plus performant et connecté (internet des objets « IoT »). On prévoit que le marché des dispositifs piézoélectriques à base de couches minces va bénéficier d'un taux de croissance annuel de 15,3% dans les prochaines années.

II. 2^{ème} partie : Les matériaux piézoélectriques

La piézoélectricité est une propriété que partagent de nombreux matériaux allant des matériaux d'origine naturelle comme les minéraux, les os humains et les polymères d'origine biologique, aux matériaux artificiels utilisés dans la recherche et l'industrie (AlN, ZnO, BaTiO₃, PbZrTiO₃...).

Parmi ces matériaux, les familles de matériaux ayant une structure pérovskite jouent un rôle important dans le développement technologique grâce aux propriétés physiques remarquables qu'elles possèdent. Depuis plusieurs années, ces matériaux de structure pérovskite sont largement utilisés dans l'électronique moderne comme les mémoires, les condensateurs, les transducteurs, la conversion de l'énergie... Dans cette partie nous introduisons la structure pérovskite ainsi que les principaux matériaux piézoélectriques possédant cette structure cristalline.

II. 1. La structure pérovskite

A l'origine, la pérovskite désignait le minéral de titanate de calcium (CaTiO_3) avant d'être étendu pour regrouper l'ensemble des oxydes possédant la même structure que le CaTiO_3 . Les matériaux à structure pérovskite ont donc une formule générale de la forme ABO_3 (Figure I.5). Typiquement, le site A est occupé par des cations volumineux faiblement chargé (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^+ , K^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Na^+ ...), tandis que le site B est occupé par des cations moins volumineux et de charge plus élevée (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} ...) et situé au centre des octaèdres formés par les anions O^{2-} .

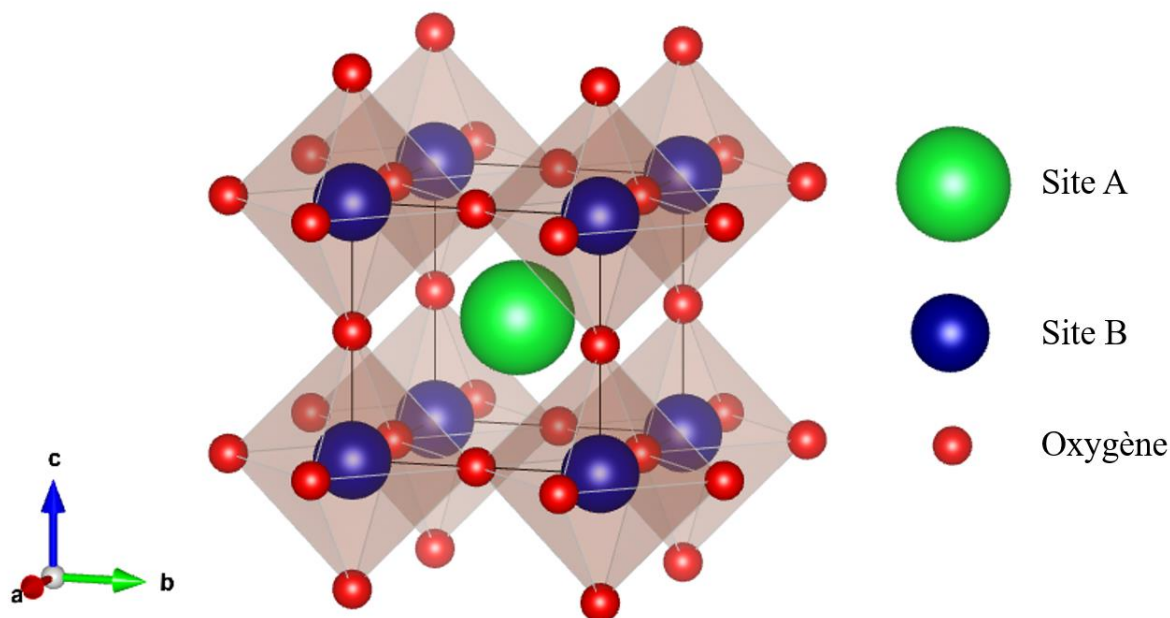


Figure I.5- la structure pérovskite cubique prototype.

Une pérovskite idéale cristallise dans une structure cubique où le cation A occupe le centre de la cavité cuboctaédrique formée par les huit octaèdres BO₆. Cette structure, illustrée sur la Figure I.5, représente la structure cubique prototype des pérovskites.

Généralement, la taille des ions A et B ne correspondent pas aux dimensions idéales de la structure prototype. Par conséquent, suivant le type de cations A et B impliqués, certains éléments de symétrie de la structure cubique peuvent être perdus. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques des cations et des anions ainsi que de la différence d'électronégativité entre eux. Pour évaluer la stabilité de la structure, un facteur de tolérance ou facteur de Goldschmidt « t » a été introduit :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques correspondant respectivement aux ions occupants les sites A et B et de l'ion oxygène.

Dans le cas de la structure pérovskite idéale, ce facteur de tolérance vaut 1 (c'est le cas, par exemple, du SrTiO₃) mais tout écart par rapport à cette valeur particulière implique une déformation de la structure. On peut ainsi distinguer plusieurs situations présentées sur la Figure I.6

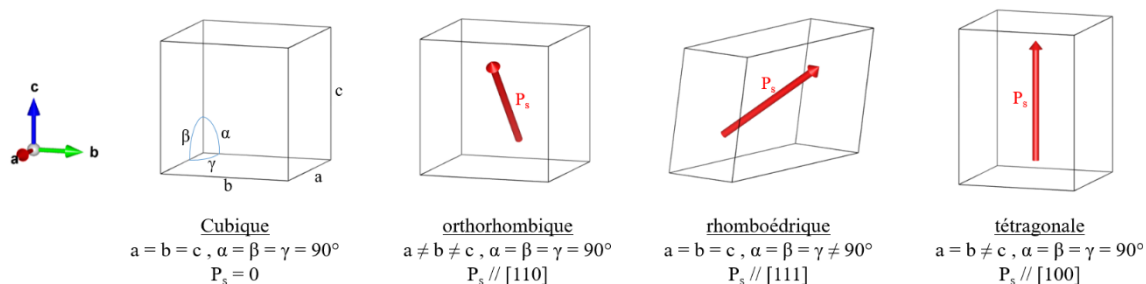


Figure I.6- Illustration des différentes distorsions possibles de la structure pérovskite idéale. La flèche représente la polarisation spontanée induite par la distorsion.

Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour $0,88 < t < 1,05$. Cette plage de stabilité autorise une grande variété de substitutions possibles sur les sites A et B. Ceci explique l'existence du grand nombre de composés étudiés et de la grande diversité des propriétés électriques, ferroélectriques et piézoélectriques observées à ce jour.

II. 2. Les Matériaux à base de plomb : le PZT, un matériau de référence

Les solutions solides de titanate-zirconates de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ou « PZT » sont obtenues à partir d'un mélange binaire soluble en toutes proportions de titanate de plomb PbTiO_3 (tétragonal, $a = b = 3,899 \text{ \AA}$ et $c = 4,153 \text{ \AA}$ et $T_c = 490^\circ\text{C}$) et de zirconate de plomb PbZrO_3 (rhomboédrique, $a = 5,886 \text{ \AA}$, $b = 11,749 \text{ \AA}$, $c = 8,248 \text{ \AA}$ et $T_c = 230^\circ\text{C}$).

La Figure I.7-a illustre le diagramme de phase du PZT (sous forme massive), établie par Jaffe *et al.*[8], pour des températures supérieures à 0°C . D'après ce diagramme, il apparaît qu'en fonction de la composition et de la température, la solution solide obtenue présente des propriétés paraélectriques (région P_c), ferroélectriques (région F_R et F_Q) ou encore antiferroélectriques (région A_0).

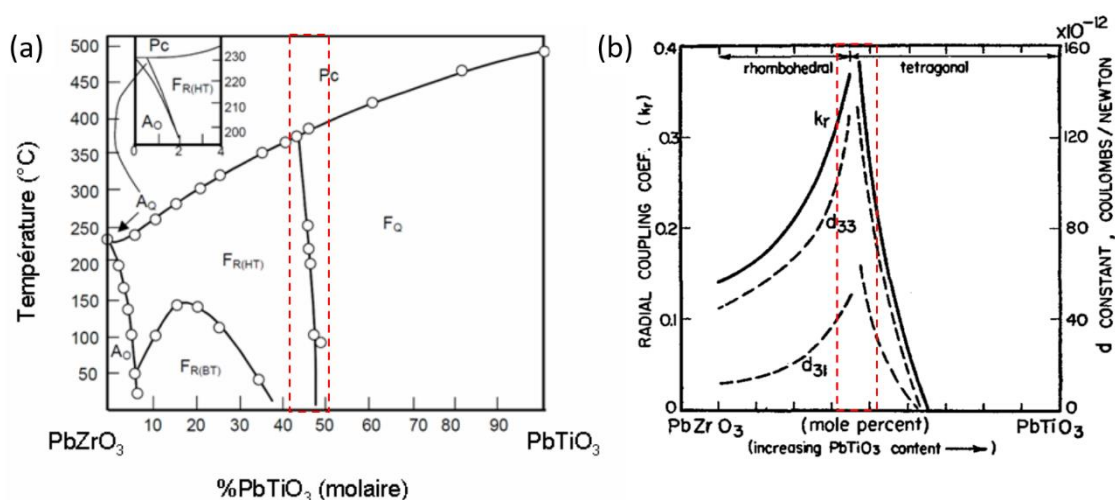


Figure I.7- a) Diagramme de phase de la solution solide binaire PbZrO_3 et PbTiO_3 établie par Jaffe *et al.* montrant la zone de transformation morphotropique (MPB) (encadrée en rouge). b) variation des propriétés piézoélectriques de PZT en fonction de la composition. Les propriétés piézoélectriques sont maximales dans la zone MPB.

La solution solide de PZT se caractérise par des propriétés piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des deux composés initiaux [8]. Son diagramme de phase est marqué par l'existence d'une zone de transformation morphotropique (MPB - *Morphotropic phase boundary*) autour de 48% de PbTiO_3 divisant la zone ferroélectrique en 2 deux parties : une partie riche en zirconium de symétrie rhomboédrique et une partie riche en titane de symétrie quadratique (tétragonale). Au voisinage de cette MPB, toutes les propriétés électriques du matériau se retrouvent fortement exaltées comme le montre la Figure I.7-b [8–

10]. A titre d'exemple, le d_{33} , qui possède une valeur proche de 40 pC/N lorsque la concentration molaire du PbTiO_3 est fixée à $x=10\%$, atteint une valeur de 120-130 pC/N lorsque $x= 45\%$ pour retomber ensuite très rapidement à la valeur initiale de 40 pC/N lorsque $x= 55\%$. De nombreuses études ont été effectuées pour comprendre l'origine de ces propriétés exceptionnelles de PZT [9,11]; elles sont souvent attribuées aux effets induits par la coexistence des deux phases rhomboédrique et tétragonale.

Le PZT ($x\sim 0.48$) cristallise en structure pérovskite où l'on retrouve le site A occupé par un cation Pb^{2+} et le site B occupé soit par un cation Zr^{4+} soit par un cation Ti^{4+} et présente à température ambiante des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Ses propriétés remarquables associées à un champ coercitif relativement faible ont fait de lui un matériau de référence depuis sa découverte dans les années 50, et ce, pour la plupart des applications piézoélectriques et ferroélectriques. Plusieurs études de dopages ont également été menées afin d'optimiser certains paramètres selon l'application visée. Par suite, ces études ont donné naissance à deux catégories de PZT appelées : « Hard PZT » et « Soft PZT ».

Propriétés	Hard PZT		Soft PZT	
	PZT-4	PZT-8	PZT-5A	PZT-5H
ϵ	1300	1000	1700	3400
Pertes diélectriques	0,004	0,004	0,02	0,02
E_c (kV/cm)	18	22	15	6-8
d_{33} (pC/N)	290	225	375	590
k_{33}	0,7	0,64	0,71	0,75
T_c (°C)	328	300	365	190

Tableau I-2- Propriétés électriques typiques des familles « Hard » et « Soft » PZT [12].

Le Tableau I-2 récapitule quelques propriétés électriques typiques pour ces deux familles de PZT sous forme céramique (bulk). Le dopage du PZT en accepteur (par exemple K^+ pour Pb^{2+} et Fe^{3+} pour Ti^{4+} ou Zr^{4+}) entrave le mouvement des parois de domaines et donne un film de type « Hard PZT » ou « PZT dur » dans lequel les propriétés piézoélectriques sont relativement faibles. Tandis que le dopage du PZT en donneurs (La^{3+} pour Pb^{2+} et Ta^{5+} ou Nb^{5+} pour Ti^{4+} ou Zr^{4+}) donne un film de type « Soft PZT » ou « PZT mou » dans lequel les propriétés piézoélectriques sont améliorées mais ceci se passe au détriment de la température de Curie qui se retrouve diminuée.

Tout comme pour les céramiques, le PZT a dominé les travaux sur les couches minces piézoélectriques. Le PZT et ses dérivés, en tant que matériaux piézoélectriques et ferroélectriques, sont largement utilisés dans différentes applications comme les MEMS, les NEMS ou les mémoires non volatile... [13]. Les couches minces de PZT ont été synthétisées par différentes techniques de dépôt et aujourd'hui ces technologies sont considérées comme matures même si le transfert dans l'industrie est encore peu déployé. Les propriétés des films de PZT sont bien connues ($\epsilon = 300..1300$, $d_{33} = 60..130$ pm/V et $e_{31} = -8..-12$ C/m²) [14].

II. 3. Les Matériaux piézoélectriques sans plomb : « Lead-free »

Le succès croissant du PZT (et de ses dérivés) pose de problèmes sanitaires et environnementaux compte tenu du plomb que ces matériaux contiennent. Dès 2003, l'union européen a voté plusieurs directives concernant la gestion des déchets d'équipements électriques et électroniques en fin de vie (WEEE : waste Electrical & Electronic Equipment) et leurs restrictions lors de la fabrication de nouveaux produits (RoHS : Restriction of Hazardous Substances) [15]. De plus, en décembre 2012, l'agence européenne des produits chimiques (ECHA) a placé le PZT et tout autre matériau contenant du plomb (PbTiO₃, PMN-PT, ...) dans la liste des candidats de la réglementation REACH [16]. En conséquence, la recherche et le développement de matériaux de substitution constitue actuellement un axe majeur d'investigation dans le domaine des matériaux piézoélectriques.

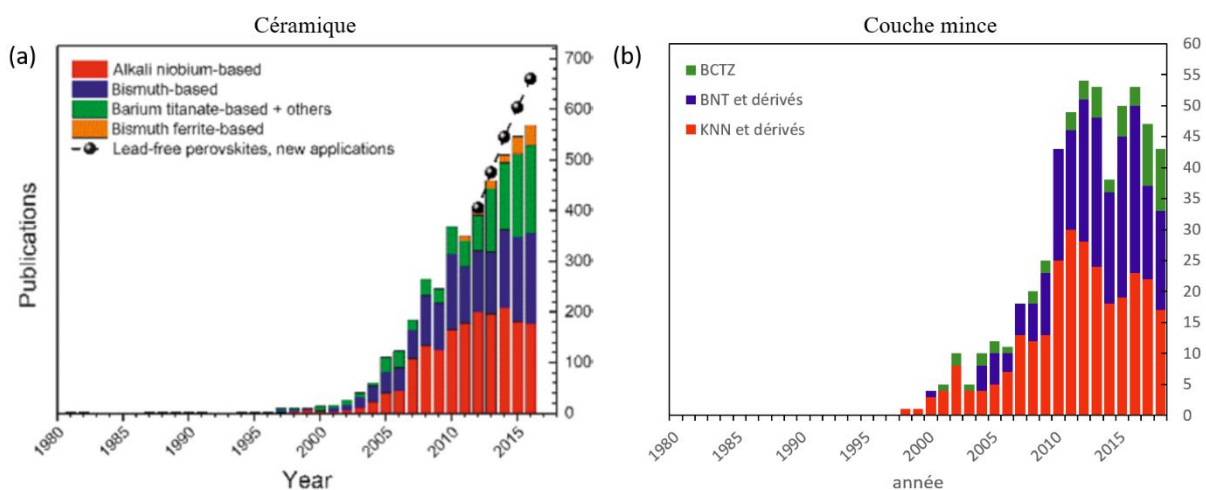


Figure 1.8- évolution du nombre de publications concernant (a) les céramiques massives [17] et (b) les couches minces piézoélectriques sans plomb au fil des années.

La Figure I.8-a présente l'évolution du nombre d'articles scientifiques publiés entre 1980 et 2016 sur les céramiques piézoélectriques sans plomb. Même si ces matériaux sans plomb ont été découverts durant la même période que le PZT nous voyons que très peu d'articles sont publiés sur le sujet avant les années 2000. A partir de l'année 2000, on observe une hausse exponentielle du nombre d'articles publiés ; depuis 2015 plus de 500 articles sortent chaque année.

En outre, la figure met en évidence trois familles de matériaux sans plomb :

- La famille BT (titanate de barium) représenté en vert.
- La famille KNN (niobate de sodium et de potassium) représenté en rouge.
- La famille BNT ou NBT (titanate de bismuth et de sodium) représenté en violet.

Concernant les couches minces sans plomb, la littérature semble beaucoup moins abondante et nous n'avons pas trouvé de synthèse similaire à la Figure I.8-a. Une analyse bibliographique a donc été menée afin de découvrir si les couches minces ont connu la même tendance. Le résultat de cette étude est présenté Figure I.8-b. Le nombre d'articles sur le KNN est extrait d'une revue récente publiée par Zhang et al. en 2019 [18]. Les informations concernant le BNT et le BT sont obtenus à l'aide d'un moteur de recherche et des mots clés suivants : « lead-free », « piezoelectric », « thin film », « BNT » ou « NBT », et « BT » ou « BCTZ » ou « BZCT ». Chaque article ainsi obtenu a été soigneusement vérifié afin de déterminer si le sujet concerne bien les piézoélectriques sans plomb au format couches minces. Les paragraphes suivants présentent donc les travaux récents publiés sur chacune de ces trois familles.

i. Le BaTiO₃ et ses dérivés

Le titanate de baryum (BaTiO₃) a été la première pérovskite à être utilisée en tant que matériau piézoélectrique, notamment dans les années 1940 dans plusieurs applications de type sonar. A température ambiante, le BaTiO₃ possède une structure de symétrie tétragonale ($a = b = 3,98 \text{ \AA}$ et $c = 4,01 \text{ \AA}$), il est aussi ferroélectrique et piézoélectrique ($d_{33} = 190 \text{ pC/N}$ et $k_{33} = 0,5$) [19]. Ses propriétés lui ont permis d'adresser une vaste gamme d'applications comme les capteurs, les condensateurs « high-k », les mémoires ferroélectriques non volatiles (FeRAM) ainsi que certains dispositifs optiques.

La Figure I.9 représente la variation de la permittivité de BaTiO₃ en fonction de la température et montre les différentes transitions de phases qu'il subit en fonction de la température. Malgré les bonnes propriétés piézoélectriques, le BaTiO₃ possède une faible température de Curie

$T_c=120^\circ\text{C}$ et trois transitions de phases dont l'une se situe près de la température ambiante ce qui limite son champ d'utilisation. Par conséquent, le BaTiO_3 et ses dérivés sont utilisés dans les applications ferroélectriques et piézoélectriques à température ambiante.

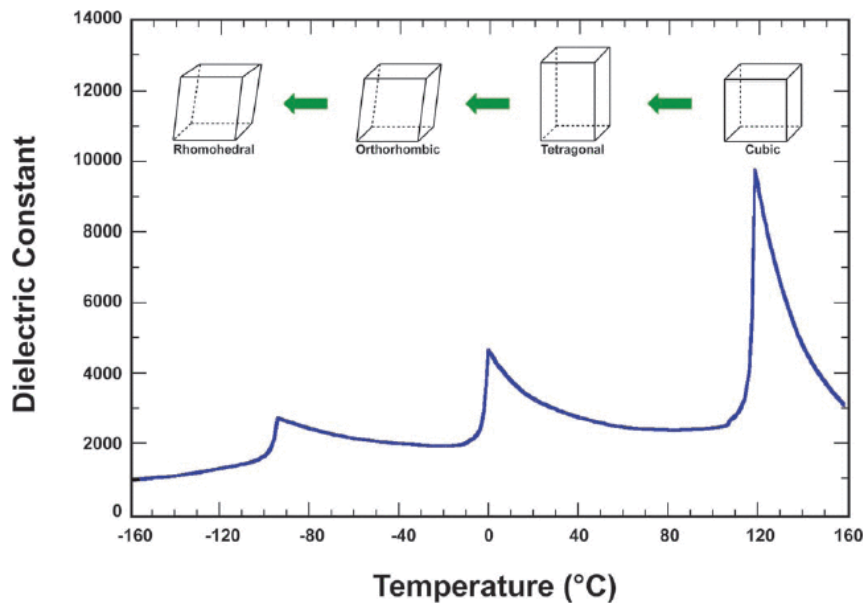


Figure I.9- Transitions de phase dans le BaTiO_3 [20].

Depuis 2009, le matériau a bénéficié d'un regain d'intérêt suite aux travaux de Liu *et al.* sur la solution solide $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ [21]. Comme pour le PZT, ce composé possède une zone MPB où les propriétés se retrouvent également exaltées ($d_{33} \sim 620 \text{ pC/N}$, $k_{33} = 65 \%$ et $d_{33}^* = 1140 \text{ pm/V}$ mesurées à température ambiante)¹. Par-contre, comme le montre la Figure I.10, la température de Curie reste faible (pour rappel $T_c=120^\circ\text{C}$ pour le BaTiO_3 seul) puisqu'elle ne dépasse pas les 100°C quelle que soit la composition du BCTZ [21,22]. De plus, la position de la zone MPB est fortement dépendante de la température. Néanmoins, compte tenu des résultats très encourageants obtenus sur le coefficient piézoélectrique, de nombreuses études publiées dernièrement tentent de stabiliser les propriétés piézoélectriques du BCTZ sur une plage de température de travail plus large [23,24].

¹ le coefficient d_{33}^* représente le coefficient piézoélectrique de l'effet inverse calculé par le rapport S_{max}/E_{max} où S_{max} est la déformation maximale du matériau lorsqu'il est soumis au champ électrique maximale E_{max} .

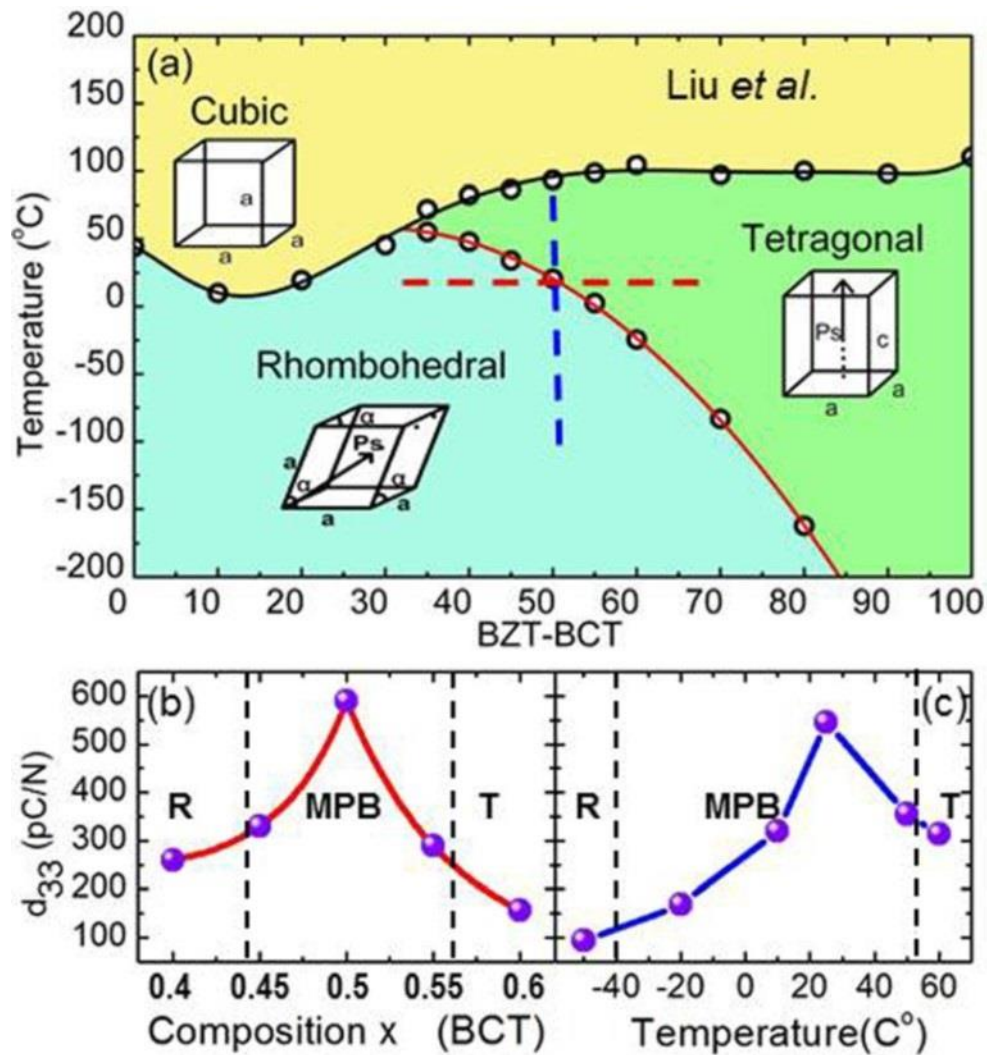


Figure I.10- (a) Diagramme de phase de $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ [21]. Variation du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la composition à température ambiante (le long de la ligne rouge) (b) et en fonction de la température pour $x=0,5$ (le long de la ligne bleu) [22].

Sous forme de couche mince, on relève dans la littérature un coefficient d_{33} allant de 15 à 45 pm/V [25–27] mais les travaux sur le BaTiO_3 et ses dérivés concernant la piézoélectricité restent limités par rapport aux autres matériaux sans plomb. En effet, le BaTiO_3 a été étudié davantage pour ses propriétés diélectriques, ferroélectriques et optiques. Concernant le BCTZ, les résultats obtenus sur les céramiques massives ont motivé plusieurs tentatives de dépôt en film mince. Sur un substrat de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, Kang *et al.* ont déposé des films de 0,5BZT-0,5BCT par voie chimique (CSD) et ils ont obtenu une réponse piézoélectrique relativement élevée de $d_{33} = 71,7$ pm/V [28]. Piorra *et al.* ont obtenus par voie physique (PLD) des couches de 0,5BZT-0,5BCT avec une réponse piézoélectrique de $d_{33} = 80$ pm/V [29]. Une large réponse piézoélectrique a été rapporté pour des films synthétisés par voie physique (pulvérisation

cathodique) sur des monocristaux de STO avec un $d_{33} = 100,1$ pm/V (mesuré par PFM) [30]. En comparaison avec les performances du PZT ($d_{33} = 130$ pm/V) ce résultat montre le potentiel du BCTZ dans la recherche des couches minces sans plomb. Néanmoins, ces performances sont fortement dépendantes de la température avec une température de Curie faible d'environ 100°C .

ii. Le (Na/K/Li)NbO₃ et ses dérivés

Découvert en 1951 par Matthias, le niobate de potassium KNbO₃ est caractérisé par des propriétés ferroélectriques importantes et une température de Curie T_C élevée de 435°C [31]. Cependant le KNbO₃ possède de faibles propriétés piézoélectriques avec un $d_{33} = 24.5$ pC/N [32]. Pour améliorer ces performances, plusieurs solutions solides à base de KNbO₃ ont été expérimentées. L'une d'elles en particulier consiste à associer le KNbO₃ au NaNbO₃.

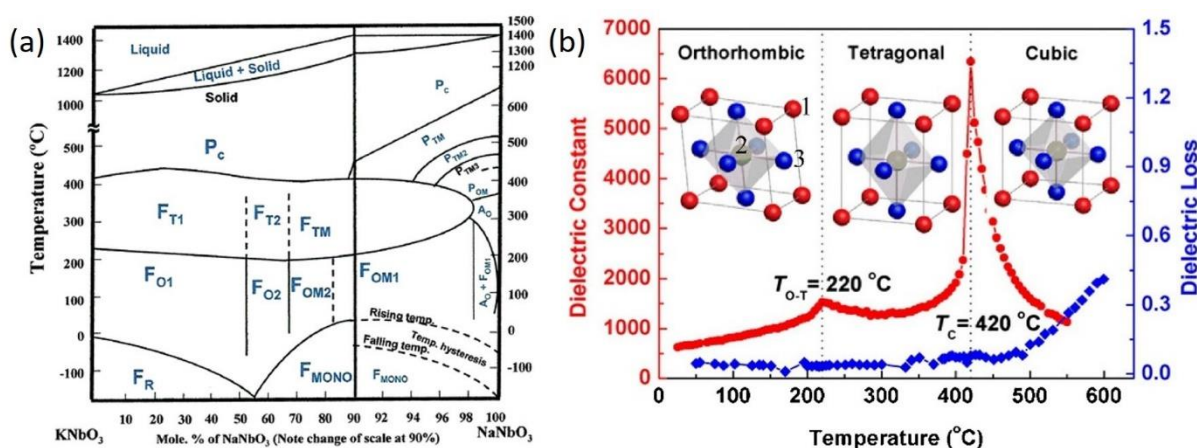


Figure I.11- a) Diagramme de phase du système KNbO₃-NaNbO₃ [33] et b) transitions de phase dans le KNN en fonction de la température [34].

Le diagramme de phase du système $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{NaNbO}_3$ est représenté sur la Figure I.11-a. Ce système possède une zone de transformation MPB pour $x \sim 0,5$. Jaeger *et al.* ont reporté des propriétés piézoélectriques améliorées pour cette composition ($d_{33} \sim 160$ pC/N, $P_r \sim 33$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $T_C \sim 420^{\circ}\text{C}$) [35]. De nombreuses études se sont alors concentrées sur l'optimisation de ces performances ainsi que sur la stabilité thermique. En 2004, Saito *et al.* ont reporté une nouvelle solution solide à base de KNN avec des propriétés piézoélectriques améliorées, il s'agit du KNN-LiTaO₃-LiSbO₃ où ils ont obtenu un $d_{33} \sim 416$ pC/N et $T_C \sim 250^{\circ}\text{C}$ [36]. Plus récemment, des études ont proposées des nouvelles solutions solides à base de KNN comme le KNNS-BNKH [37], KNN-BZ-BKH [38], KNNS-BF-BNZ [39] avec des propriétés piézoélectriques proches du PZT ($d_{33} \sim 525-570$ pC/N et $T_C \sim 237^{\circ}\text{C}$).

Cependant, le KNN et ses dérivées présentent plusieurs inconvénients qui rendent difficile le transfert de ces matériaux vers les applications. Outre la forte volatilité des éléments alcalins (Na et K) durant la synthèse du KNN, ces systèmes possèdent un diagramme de phase complexe (Figure I.11-a) ce qui rend la maîtrise de la stœchiométrie délicate et favorise la formation des phases secondaires. Le KNN possède aussi la même série de transition de phase que le BaTiO₃ mais avec des températures de transition plus élevées comme le montre la Figure I.11-b. Ces transitions de phases entraînent une variation des propriétés physiques en fonction de la température. Enfin, les éléments utilisés pour améliorer les propriétés du KNN (comme Sb, Hf et Ta) sont rares et coûteux.

Le KNN a aussi été étudié en couches minces. Il a été synthétisé par différentes voies physique et chimique. Les films de KNN purs ainsi obtenus présentent des propriétés piézoélectriques proches de celles du PZT avec $d_{33} = 40-90$ pm/V, $e_{31} = -14,4$ C/m² [40–43]. Des progrès intéressants ont été réalisés par Shibata *et al.* du groupe SCIOCS (HITACHI) sur la synthèse des couches minces du KNN et leurs applications [44]. Ils ont réussi à déposer, par pulvérisation cathodique sur des substrats de 6 pouces, des films de KNN de 3 μm d'épaisseur avec des propriétés piézoélectriques comparables à celles du PZT ($e_{31} = -14,4$ C/m² avec une stabilité thermique jusqu'à 400°C) [41].

iii. Le (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ et ses dérivés

Le titanate de sodium et de bismuth (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ « BNT » a été synthétisé pour la première fois en 1961 par Smolenski *et al.* [45]. A température ambiante, le BNT est un matériau ferroélectrique avec une température de Curie modérément élevée ($T_c = 320^\circ\text{C}$), une large polarisation rémanente P_r de 38 μC/cm² et il présente des propriétés piézoélectriques acceptables avec $d_{33} \sim 73$ pC/N [46]. Enfin ces propriétés diélectriques sont les suivants : $\epsilon_r \sim 500-700$ avec des pertes diélectriques de 0,04-0,05.

Le BNT, contrairement au PZT et au KNN, ne peut exister que dans la composition (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃. Par conséquent, lors de la synthèse de BNT, un contrôle précis de la stœchiométrie est indispensable pour obtenir la structure pérovskite et garantir de bonnes propriétés électriques. En outre, en raison de la forte volatilité du Bi et du Na lors du frittage du BNT, des lacunes d'oxygènes se forment facilement augmentant la conductivité du BNT et rend la polarisation du matériau difficile. Le BNT possède également une température de

dépolarisation autour de 230°C et qui correspond à l'apparition d'une phase supposée être anti-ferroélectriques.

Pour améliorer les propriétés de BNT, des solutions couramment utilisées dans la littérature consistent à doper le BNT par des éléments trivalents comme Mn^{3+} et Fe^{3+} afin de diminuer sa conductivité due à la volatilité de Bi. Une autre solution largement exploitée et inspirée du PZT consiste à former des solutions solides présentant une transition MPB entre le BNT de structure rhomboédrique et d'autres composés ferroélectriques de structure tétragonale.

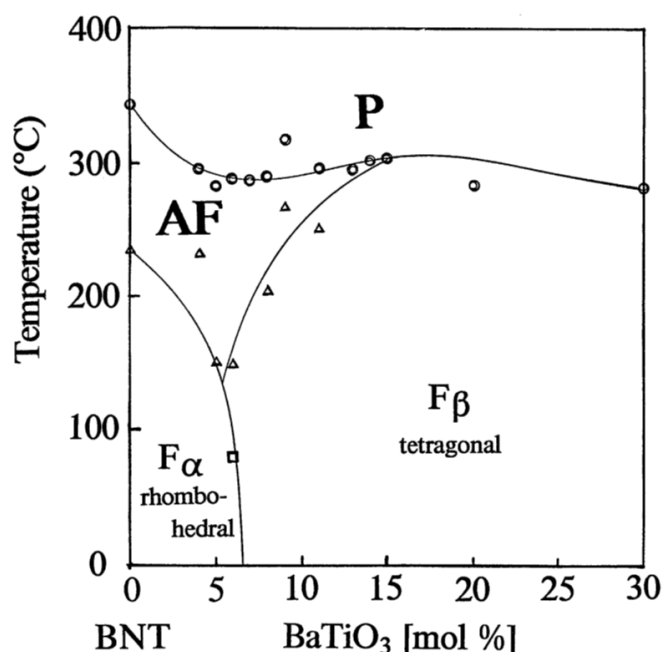


Figure I.12- Diagramme de phase du système $(1-x)BNT-xBT$ proposé par Takenaka *et al.*[47]

Takenaka *et al.* ont établi un diagramme de phase pour le système $(1-x)BNT-xBT$ (Figure I.12) et ont reporté l'existence d'une zone de transformation morphotropique pour $x=0,06$ [47]. La solution solide $0,94BNT-0,06BT$ obtenue à la MPB possède des propriétés piézoélectriques améliorés avec $d_{33} = 125$ pC/N et $k_{33} = 55\%$, alors que les températures de Curie et de dépolarisation ont diminué $T_C = 288^\circ C$ et $T_d = 130^\circ C$. Chen *et al.* ont reporté des propriétés piézoélectriques plus élevés $d_{33} = 122-176$ pC/N pour $x = 0,06-0,08$ [48]. D'autres solutions solides ont aussi été largement étudié en particulier BNT-BKT ($d_{33} = 144-231$ pC/N et $d_{33}^* = 250-1400$ pm/V) et BNT-BT-BKT ($d_{33} = 170-298$ pC/N et $d_{33}^* = 314-857$ pm/V) [49,50].

Le BNT a également été synthétisé sous forme de couches minces. Plusieurs techniques ont été utilisées pour la synthèse des films de BNT, mais comme pour tous les autres lead-free, la synthèse et la compréhension de leurs propriétés sont toujours des sujets d'actualité et en plein

développement. Les films de BNT présentent des propriétés piézoélectriques prometteuses ($d_{33} = 40\text{-}80$ pm/V) et proche de celles obtenues sur des films de PZT [51–54]. Plusieurs études se sont intéressées à des solutions solides à bases de BNT comme par exemple le BNT-BT, le BNT-BKT ou encore le BNT-BKT-BT [55–58]. Tanaka *et al.* ont déposé par pulvérisation cathodique une solution solide de BNT-BT sur différents types de substrats Si et MgO. Les propriétés piézoélectriques obtenues sur ces films avec e_{31} de $-20,6$ C/m² sont supérieures à celles obtenues sur les films du PZT ($e_{31} \sim -12$ C/m²) ce qui fait de BNT-BT un potentiel candidat [44,59].

II. 4. Le statut des « Lead-free » vis-à-vis du PZT

Le tableau suivant compare les propriétés piézoélectriques des trois familles sans plomb qui viennent d'être décrites avec celles du PZT.

Matériaux	Céramique		Couche mince	
	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pm/V)	d_{33} (pm/V)	e_{31} (- C/m ²)
PZT	120-590	400-800	60 - 130	8 -12
La famille BT	190-755	1140-2027	70 - 100	-
La famille KNN	160-570	355-1030	40 - 90	2,4 - 14,4
La famille BNT	70-298	250-1400	40 - 80	4,8 - 20,6

Tableau I-3- récapitulatif des propriétés piézoélectriques de différents familles avec et sans plomb étudiés dans le paragraphe précédent.

On constate que les meilleurs résultats enregistrés à ce jour sur les matériaux sans plomb rivalisent avec le PZT. Ce gros plan fait sur les propriétés piézoélectriques ne doit toutefois pas masquer les désavantages ou les difficultés rencontrées par ailleurs.

En effet, si de bonnes performances ont été obtenues dans chacune de ces trois familles, il demeure difficile à ce jour de sélectionner une unique solution susceptible de remplacer efficacement le PZT sur l'ensemble des applications existantes.

Afin de classer les performances de ces lead-free, il est important de prendre en compte la finalité de l'application. En effet, selon que la piézoélectricité est utilisée en direct ou en inverse, on peut distinguer deux types d'applications :

- Les applications « capteurs », où l'effet piézoélectrique direct est exploité. La figure de mérite de ces applications peut être représenté par le produit « $d \cdot g$ » où d le coefficient piézoélectrique qui provient d'une mesure d'effet direct et g est le coefficient de tension piézoélectrique.
- Les applications « actionneurs », où l'effet inverse de la piézoélectricité est exploité. La figure de mérite pour les actionneurs est donnée par le coefficient d_{33}^* qui représente le rapport S_{max}/E_{max} .

Outre la figure de mérite, la température du Curie T_c , un paramètre crucial du matériau, doit être pris en compte. Ce paramètre déterminera la gamme de température dans laquelle le matériau pourra être utilisé.

Dans cet esprit, Rödel *et al.* ont représenté les figures de mérite correspondantes aux deux types d'applications visées, et ce, en fonction de la température de Curie T_C (ou la température de dépoléarisation T_d) [49]. Les résultats sont représentés sur la Figure I.13.

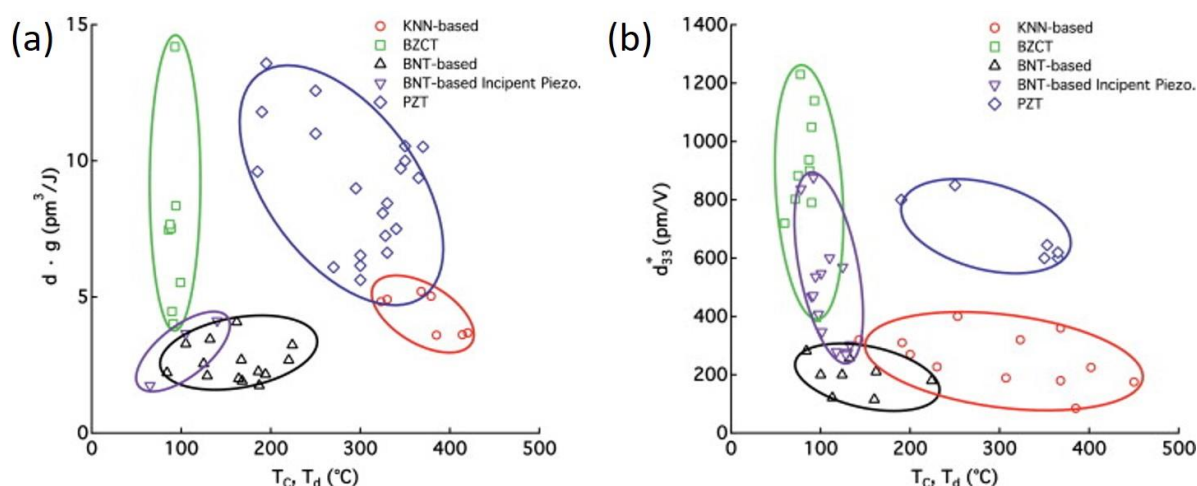


Figure I.13- Représentation des figures de mérite pour les applications (a) « capteurs » et (b) « actionneurs » pour PZT et les lead-free BZCT, KNN et BNT en fonction de la température de Curie ou dépoléarisation [49].

D'après ces graphes, le PZT occupe une position centrale dans les deux types d'applications en offrant de bonnes propriétés piézoélectriques tout en couvrant une large gamme de température. Cette mise en perspective explique en partie pourquoi le PZT constitue un compromis quasi-idéale le rendant compatible avec la plupart des applications.

Pour les capteurs, la famille KNN possède des performances intéressantes à haute température. A basse température (inférieure à 100°C), le BCTZ est une bonne alternative vu ces

performances proches voir supérieures à celles du PZT. La famille BNT, quant à elle, possède des performances modestes pour des capteurs. Concernant les actionneurs, le KNN est toujours compétitif à haute température tandis que le BCTZ et le BNT (en particulier les BNT « *incipient piezo*² ») offrent une bonne alternative aux températures inférieures à 150°C.

III. 3^{ème} partie : le matériau choisi « BNT » : état de l'art sur les couches minces

III. 1. Contexte de la thèse et choix du matériau

Dans le cadre de notre projet ANR NanoPiC, nous sommes amenés à réaliser des matériaux composites céramique/polymère structurés et éco-acceptables. Ces composites seront utilisés pour des applications actionneurs à température ambiante. Plus précisément, il s'agit de concevoir des actionneurs de type pMUT (Piezoelectric Micro Machined Ultrasonic transducers) dont l'impédance motionnelle serait ajustable selon la densité de structuration céramique/polymère. Notre contribution dans ce projet consiste à synthétiser la céramique piézoélectrique lead-free sous forme de couches minces puis de la structurer afin d'obtenir des micro-piliers piézoélectriques. Pour ces applications, plusieurs conditions s'imposent vis-à-vis du contexte actuel des matériaux piézoélectriques :

- Matériau éco-acceptable pour être compatible à la directive RoHS.
- Une bonne figure de mérite pour des applications actionneurs.
- Application exploitée à température ambiante.

Compte tenu de ces conditions imposées par notre contexte d'étude et compte tenu du paragraphe précédent, il apparaît que le BCTZ et le BNT sont deux alternatives au PZT intéressantes et compatibles avec le projet NanoPiC. Tandis que les propriétés ferroélectriques

² Les « *incipient piezoelectric* » sont des matériaux caractérisés par une réponse piézoélectrique élevée dont l'origine est une transition de phase réversible, induite par un champ électrique, d'une phase quasi non polaire à une phase polaire [60]

du BCTZ dépendent fortement à la fois de la composition et de la température. C'est pour cette raison que nous avons favorisé le BNT pour notre étude. Des études antérieures ont été réalisées sur la synthèse de BNT sous formes de couches minces au sein de notre équipe par différentes techniques. Il a donc été décidé de poursuivre les travaux précédents.

III. 2. Structure, propriétés et particularités du matériau choisi : BNT

Le BNT cristallise selon une structure pérovskite dans laquelle le site A est occupé de manière aléatoire par les deux cations de valences différentes Na^+ et Bi^{3+} et de taille comparable (de rayon ionique $r_{\text{Na}^+} = 0,97 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Bi}^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$) tandis que le site B est occupé par les cations Ti^{4+} au centre des octaèdres formés par les anions O^{2-} .

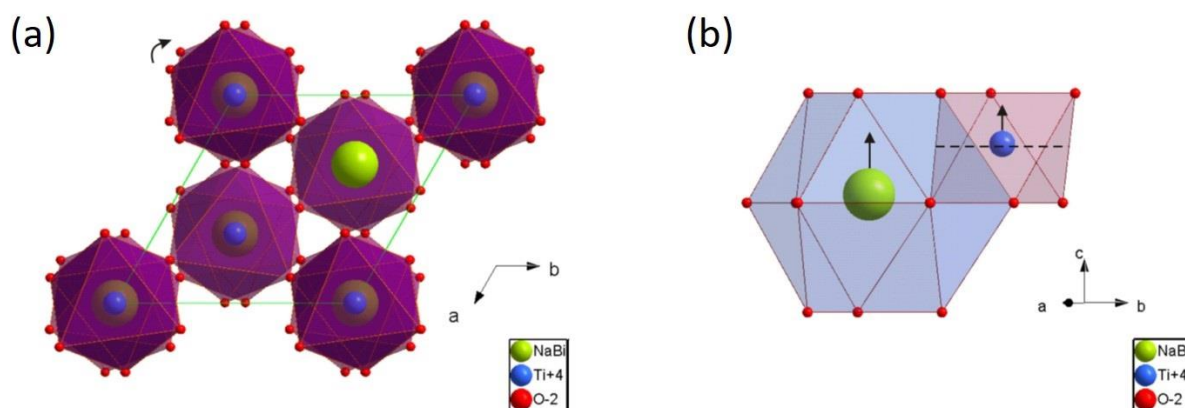


Figure I.14- (a) Représentation de la structure BNT vue de la maille multiple hexagonale suivant l'axe c. (b) représentation des cavités oxygénées des cavités cuboctaédrique (en bleu) et octaédrique (en violet) qui montre les déplacements des cations A et B hors du centre de leurs cavités suivant l'axe c. [61]

Bien que de nombreuses études ont été réalisées dans le but de comprendre la structure de BNT, la compréhension globale de celle-ci et en particulier la compréhension de ses différentes transitions de phase en fonction de la température reste toujours discutée [62–65]. Des études récentes menées par diffraction de neutrons et par diffraction des rayons X à haute résolution ont permis de préciser que le BNT, à température ambiante appartient au groupe d'espace ferroélectrique $R3c$ et qu'il possède une structure rhomboédrique [64,65]. La Figure I.14-a présente la structure de la maille multiple hexagonale du BNT de paramètres de mailles $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$.

Cette maille rhomboédrique peut également être représentée par un réseau pérovskite pseudo-cubique (avec un facteur de Goldschmidt $t=0,99$) de paramètre de maille : $a_p = 3,887 \text{ \AA}$ et $\alpha_p = 89,829^\circ$. Cette maille pérovskite pseudo-cubique présente deux différences par rapport à la structure pérovskite prototype :

- Les octaèdres d'oxygène présentent une rotation de $8,24^\circ$ autour de l'axe $[111]$ de la structure prototype [62]. La rotation des octaèdres est symbolisée par la flèche sur la Figure I.14-a.
- Les cations A et B ne sont pas situés respectivement aux centres des cavités cuboctaédriques et octaédriques, mais sont déplacés selon la direction $[001]_H$ (ou suivant $[111]$ de la maille pérovskite) comme le montre la Figure I.14-b. Ce déplacement confère au BNT son caractère polaire et les propriétés qui en découlent.

En fonction de la température, le BNT subit plusieurs transitions de phase structurale et se présente sous plusieurs formes polymorphiques : rhomboédrique, tétragonale et cubique.

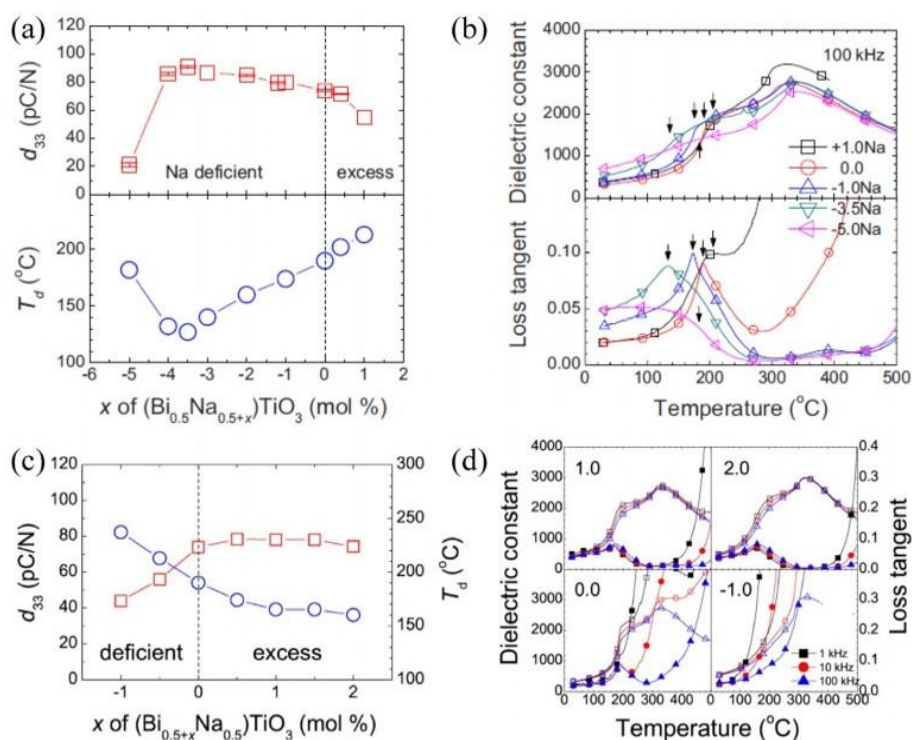


Figure I.15- Influence de la composition du Na (a et b) et Bi (c et d) sur les propriétés piézoélectriques d_{33} , température de dépolarisation T_d , permittivité et pertes électriques [66,67].

Concernant les propriétés électriques du BNT, il a été observé une forte dépendance de la stœchiométrie. Par conséquent, un contrôle rigoureux de la composition est nécessaire pour obtenir les propriétés diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique attendues.

Plusieurs études ont été réalisées pour mettre en évidence l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés piézoélectriques [46,66–69]. Il a été démontré que de petites déviations de la composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ au niveau du site A ou du site B entraîne une dégradation importante des propriétés électriques du matériau. Par exemple, un déficit de Na ou un excès de Bi, augmente la résistivité et les propriétés piézoélectriques d_{33} mais réduit la température de dépolérisation T_d . D'un autre côté un excès de Na ou un déficit de Bi abaisse la résistivité et le d_{33} mais améliore T_d comme on peut le voir sur la Figure I.15-a et c. Il est bien clair aussi que les pertes diélectriques des compositions déficitaires de Na ou excédentaires de Bi sont faibles entre 300 et 500°C, tandis que pour celles avec un excès de Na ou un déficit de Bi augmentent brusquement à partir de 200°C ce qui montre que la stœchiométrie influence la conductivité des céramiques de BNT (Figure I.15-b et d).

III. 3. Synthèse des couches minces de BNT

Depuis sa découverte en 1961, le BNT a été largement étudié sous forme massive. Ses propriétés structurales et électriques à l'état massif sont maintenant relativement connues. Cependant, sous forme de couches minces, la synthèse de BNT ainsi que l'analyse de ses diverses caractérisations sont toujours en cours de développement.

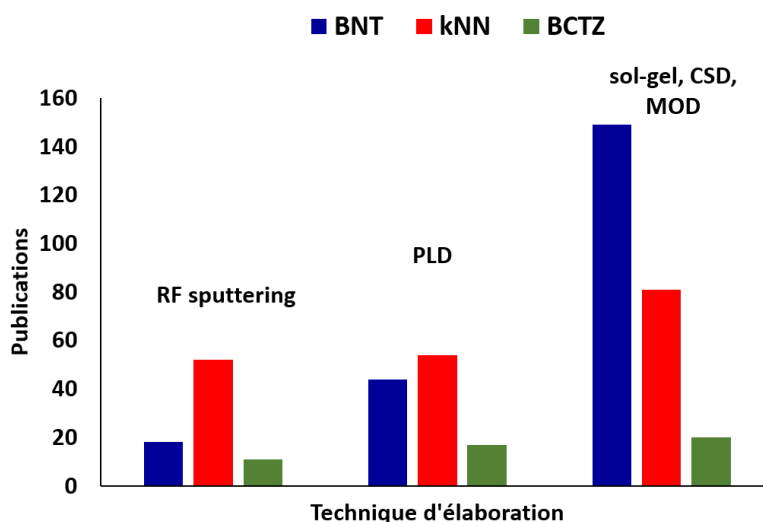


Figure I.16- distribution de nombre de publications en fonction de la technique d'élaboration.

Le BNT et ses dérivés ont été synthétisés par différentes techniques. La Figure I.16 montre la distribution des publications pour les trois familles sans plomb (BNT, KNN, BCTZ) en fonction de la technique utilisée (PLD « ablation laser », pulvérisation cathodique et sol-gel).

Une grande partie des films de BNT (~70%) ont été synthétisés par voie chimique (sol-gel, MOD « *metal-organic decomposition* », CSD « *chemical solution deposition* »). Ceci est en adéquation avec la littérature des autres couches minces. La PLD, quant à elle, représente environ 20% du total des techniques utilisées pour le BNT. Enfin, la pulvérisation cathodique est la technique la moins utilisée dans la synthèse de couches de BNT (moins de 10 % de publications sur le total de publications sur le BNT). Pourtant, pour d'autres matériaux et notamment le PZT, on constate dans la littérature que la pulvérisation cathodique est une des plus répandue.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons succinctement ces trois techniques de dépôts ainsi que les principaux travaux réalisés à ce jour pour obtenir des couches minces éco-acceptables. Les propriétés structurales et les performances électriques des films ainsi obtenues sont discutées.

i. Le BNT par sol-gel :

La technique sol-gel, présentée sur la Figure I.17, est intéressante pour sa facilité de contrôle de la composition, son faible coût, et sa capacité à produire des films sur de grandes surfaces. Par conséquent cette technique est particulièrement adaptée à la production à l'échelle industrielle. Néanmoins, avec cette technique, on obtient souvent des films poreux résultant de l'évaporation des solvants lors de l'étape de pyrolyse. De même, il demeure difficile de contrôler l'orientation cristallographique des films.

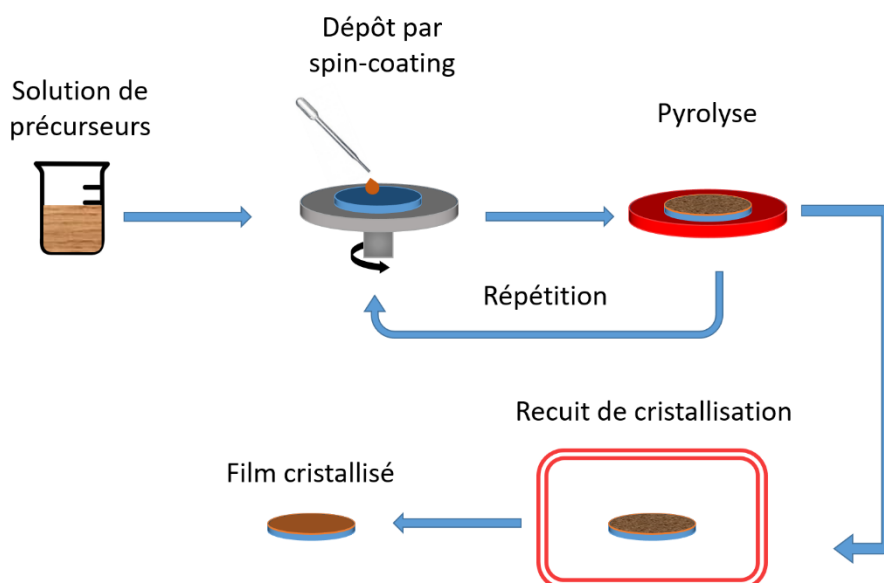


Figure I.17- schéma représentatif du principe de dépôt par voie sol gel.

Pour ce qui concerne le BNT pur, la synthèse est réalisée le plus souvent à partir de précurseurs de nitrate ou d'acétate de Na et de Bi associés à des alcoxydes de Ti [70–75]. Ces précurseurs sont dissouts dans des solvants comme l'acide acétique et le 2-methoxyethanol pour former la solution finale de BNT. Cette solution est ensuite déposée sur différents substrats (par spin-coating, dip-coating ...). Deux procédés thermiques sont alors appliqués :

- Un premier se fait à des températures peu élevées (200-300°C) pour évaporer les solvants et densifier les précurseurs, cette étape est appelée la pyrolyse.
- Un deuxième recuit, souvent un recuit rapide par « RTA » (rapid thermal annealing), permettant la cristallisation du film dans la phase pérovskite.

Notons que pour atteindre les épaisseurs souhaitées, les films sont souvent préparés par répétition de la séquence dépôt/pyrolyse.

Les températures du recuit de cristallisation utilisées dans la synthèse des films de BNT varient entre 650°C et 750°C [52,70,72,76,77]. A ces températures élevées, et en raison de la forte volatilité des éléments Na et Bi, un écart de la composition entre le film et la solution de départ est souvent constaté. La volatilisation de ces éléments conduit à la formation de phases secondaires qui dégradent les propriétés électriques [53,74,76,78–80].

Pour éviter ce problème, les proportions de précurseurs de Na et de Bi sont ajustés [52,70,74,76,77,81–83]. Notons que ces proportions sont propres à chaque auteur et dépend de la nature des précurseurs et des conditions de dépôts utilisées. A titre d'exemple, Kang *et al.* ont synthétisé des films de BNT à partir de solutions contenant à la fois un excès de Na et un excès de Bi. A une température de recuit de 700°C, cette étude a montré qu'un excès de Na de 20 ou 25%mol ainsi qu'un excès de Bi de 10%mol sont nécessaires pour obtenir une phase pérovskite sans phases secondaires [76]. Une autre solution consiste à réduire la température de cristallisation pour diminuer la volatilisation des éléments : en modifiant la nature des précurseurs dans la solution de BNT Yang *et al.* ont pu obtenir à 500°C des films cristallisés en BNT pérovskite sans la formation des phases secondaires [83].

Le Tableau I-4 regroupe l'ensemble des travaux réalisés sur des films minces de BNT pur et les principaux travaux sur ses dérivés synthétisés par la voie sol-gel. Ce tableau compare les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de différents films. La majorité de ces films ont été déposés sur Si/SiO₂/Ti/Pt (111), et les films ainsi obtenus sont souvent polycristallins. Différents types de substrats ont été utilisés : Si/LNO(111) [84], FTO [85] et

l'ITO [86]. Les valeurs de la permittivité diélectrique varient de 171 à 585 avec des pertes variant de 0,02 et 0,18. Cette forte disparité des résultats qui s'observe également sur les propriétés ferroélectriques provient en partie des différents traitements thermiques (notamment la pyrolyse) qui engendre des films dont la densité varie fortement avec les conditions d'élaboration. Par exemple, pour des films de même épaisseur (300 nm), Kang *et al.* ont rapporté des valeurs de P_r et E_c respectivement de $4,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $51 \text{ kV}/\text{cm}$ pour un champ électrique maximum appliqué de $400 \text{ kV}/\text{cm}$ [76], tandis que Tang *et al.* ont obtenu des valeurs respectives de $20,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $112 \text{ kV}/\text{cm}$ alors que le champ électrique maximum appliqué est ici deux fois plus faible ($200 \text{ kV}/\text{cm}$) [70]. Outre les problèmes de densité, la disparité des résultats est également attribuée à la conductivité du BNT fortement dépendante de la volatilité des éléments Na et Bi et donc de la composition finale du BNT.

Puisque la technique sol-gel offre la possibilité d'agir facilement sur la composition, plusieurs études de dopage (Mn, Fe ...) ont été réalisées [52,87–89], ainsi que des études visant à former de solutions solides à base de BNT [58,90,91].

Matériau	Substrat	Orientation	Epaisseur (nm)	ϵ	$\tan \delta$	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pm/V)	Références
$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	(111)	300	171	0,024	20,9	112	-	Tang <i>et al.</i> [70]
	Si(100)	polycristallin	750	-	-	-	-	-	Kim <i>et al.</i> [80]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	300	375	0,087	0,45	15	-	Yang <i>et al.</i> [72]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	520	277	0,022	8,3	190	24,8 *	Yu <i>et al.</i> [51]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	-	-	-	-	-	-	Remondière <i>et al.</i> [92]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	240	-	-	-	-	-	Remondière <i>et al.</i> [71]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	600	277	0,02	8,3	200	-	Yu <i>et al.</i> [73]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	240	-	-	-	-	-	Remondière <i>et al.</i> [79]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	450	420	0,035	10	130	-	Xu <i>et al.</i> [78]
	FTO	polycristallin	240	-	-	-	-	-	Zhang <i>et al.</i> [85]
	Si(100)	polycristallin	750	-	-	-	-	-	Kim <i>et al.</i> [93]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	600	-	-	5	50	67 *	Maiwa <i>et al.</i> [94]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	200	340	0,18	9	50	-	Ding <i>et al.</i> [95]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	1000	680	0,04	17,5	96,7	-	Ji <i>et al.</i> [96]
	ITO	polycristallin	-	-	-	-	-	-	Zheng <i>et al.</i> [86]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	300	550	0,03	4,6	51	-	Kang <i>et al.</i> [76]
	Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si	polycristallin	500	-	-	14,25	80	39 *	Sakamoto <i>et al.</i> [52]
	LNO/Si(100)	polycristallin	1500	550	0,04	19,9	110	-	Zhao <i>et al.</i> [84]
	Al ₂ O ₃	polycristallin	-	-	-	-	-	-	Ojha <i>et al.</i> [97]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	340	420	0,07	12	120	-	Dargham <i>et al.</i> [53]
Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	-	585	0,023	20	110	-	Lahmar <i>et al.</i> [98]	
Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	-	-	-	-	-	-	Christensen <i>et al.</i> [74]	
Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	750	-	-	15	101	-	Zhao <i>et al.</i> [99]	
Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	350	425	0,07	9	90	47 *	Dargham <i>et al.</i> [75]	
BNT dopé Mn	Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si	polycristallin	500	-	-	18	215	41-53*	Sakamoto <i>et al.</i> [52]
BNT dopé Pr	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	400	772	0,05	18,3	94	-	Zhou <i>et al.</i> [100]
BNT dopé Fe	LNO(100)/Si	(100)	300	485	-	27,6	100	19,6***	Sui <i>et al.</i> [101]
BNT dopé Er	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	400	1166	0,05	22	110	-	Zhou <i>et al.</i> [77]
BNT-BKT	Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si	polycristallin	270	620	0,04	12	50	75**	Jeon <i>et al.</i> [58]
BNT-BT	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	230	504	0,05	12	51	94***	Zhang <i>et al.</i> [102]
BNT-BT-ST	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	-	630	0,03	-	-	140***	Li <i>et al.</i> [103]

Tableau I-4- Propriétés structurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de couches minces de BNT et ses dérivés synthétisés par voie sol-gel. Le coefficient piézoélectrique d_{33} est mesuré par différentes techniques : * interféromètre à faisceau simple, ** interféromètre à double faisceaux et * microscopie à force piézoélectrique PFM**

ii. BNT par ablation laser:

La seconde technique de dépôt la plus rencontrée dans les articles dédiés au BNT en couche mince est l'ablation laser (ou PLD). Cette technique, présentée sur la Figure I.18, est une technique de dépôt sous vide qui est utilisée pour déposer des films de haute qualité cristalline. Dans cette technique, un faisceau laser impulsionnel de haute énergie est utilisé pour irradier la surface d'une cible massive qui contient les éléments à déposer. Lors du processus d'irradiation, un gradient thermique intense se forme localement et les particules sont brutalement éjectées de la cible et forment une plume d'éjection. Les particules éjectées se déplacent à haute vitesse dans une direction globalement perpendiculaire à la surface de la cible, avant de rencontrer le substrat où elles se condensent. Ce dernier est souvent chauffé à la température de cristallisation du matériau à déposer. L'ensemble de ces conditions de dépôts favorise souvent une croissance épitaxiale du film si, bien entendu, les paramètres de maille du substrat le permettent. Cette technique présente néanmoins quelques inconvénients. Citons par exemple :

- La directivité des éléments éjectés de la cible à l'impact du laser. Cette directivité, notamment l'angle d'ouverture, est également propre à chaque élément. Ceci rend difficile l'obtention d'une composition et d'une épaisseur uniforme sur des substrats de grandes surfaces
- Le taux de ré-évaporation à la surface du substrat porté en permanence à haute température. Ce taux est bien sûr propre à chaque élément.

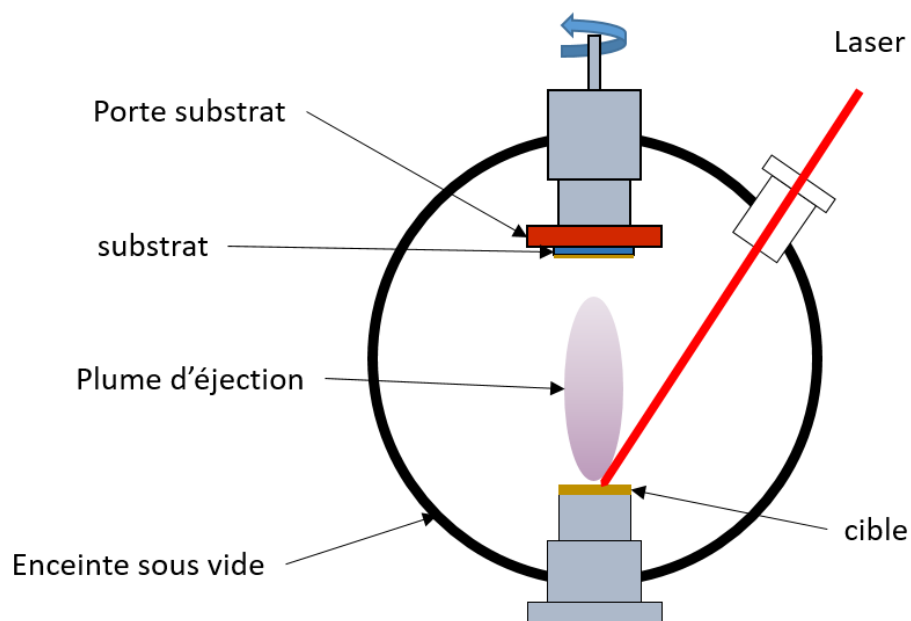


Figure I.18- schéma représentatif du principe de l'ablation laser (PLD).

Duclère *et al.* ont déposé du BNT sur un substrat de Pt(111)/Al₂O₃. Le film ainsi obtenu montre une orientation préférentielle suivant la direction (111) avec la présence de phases secondaires malgré l'ajout de Bi et de Na dans la cible (20 %mol d'excès pour chaque élément). Ce film possède une polarisation rémanente P_r de 15,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ associé à champ coercitif de 126 kV/cm [104]. Pour éviter la formation des phases secondaires, une étude menée par Bousquet *et al.* montre l'impact de la composition de la cible sur les propriétés structurales et électriques des films [105]. Un excès de 10%mol de Na et 5%mol de Bi dans la cible induit une augmentation de la permittivité avec des pertes diélectriques plus faibles et une amélioration des propriétés ferroélectriques ($\epsilon \sim 410$, $\tan \delta = 0,06$, $P_r = 11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $E_c = 68 \text{ kV}/\text{cm}$). Dernièrement, Song *et al.* ont reporté une croissance épitaxiale d'une structure LSCO/BNT/LSCO sur un substrat de SrTiO₃ (100) [106]. Ce film présente les meilleures propriétés électriques obtenues sur un film de BNT par PLD : une permittivité élevée de 559 et une polarisation rémanente de 15,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ associée à un champ coercitif relativement faible $E_c = 47 \text{ kV}/\text{cm}$. Les mesures par PFM des propriétés piézoélectriques locales de ce film donnent un d_{33} de 145 pm/V.

Afin d'améliorer ses propriétés, des solutions solides à base de BNT ont été synthétisés par PLD, en particulier BNT-BT et BNT-BKT. Cheng *et al.* ont obtenu, à partir d'une cibles de BNT et d'une cible de BT, un gradient de composition (1-x)BNT-xBT avec x variant de 0 à 44% leurs permettant de mettre en évidence la formation d'une zone MPB au voisinage de $x \sim 9\%$ [107].

Plusieurs autres travaux par PLD ont été réalisés pour étudier l'influence des paramètres de dépôts (la pression partielle d'oxygène, la température de substrat, la fluence et la fréquence du laser...) sur l'évolution des propriétés structurales et microstructurales des films. Lu *et al.* ont montré qu'une forte pression en oxygène (environ 30 Pa) et une température de substrat supérieure à 600°C favorise la cristallisation en phase pérovskite. Scarisoreanu *et al.* ont étudié l'influence de la température de substrat sur la structure du BNT-BT, ils ont observé que ces variations de température décalent la zone MPB vers les zones rhomboédrique ou tétragonale [108].

Les propriétés électriques de tous les films de BNT purs ainsi que les principaux résultats concernant les dérivés du BNT synthétisés par PLD sont présentés dans le Tableau I-5.

Matériau	Substrat	Orientation	Épaisseur (nm)	ϵ	$\tan \delta$	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pm/V)	e_{31} (C/m ²)	Références
(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃	Pt/c-Al ₂ O ₃ (111)	polycristallin	370	-	-	15,9	126	-	-	Duclère <i>et al.</i> [104]
	Pt/MgO(100)	polycristallin	610	-	-	12,6	94	-	-	Bousquet <i>et al.</i> [109]
	MgO(100)	-	-	-	-	-	-	-	-	Bousquet <i>et al.</i> [110]
	Pt/SrTiO ₃ (110)	polycristallin	450	410	0,07	11	68	-	-	Bousquet <i>et al.</i> [105]
	BT/Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	-	700	0,1	-	-	-	-	Daryapurkar <i>et al.</i> [111]
	Pt/SrTiO ₃ (111)	polycristallin	450	-	-	11	68	-	-	Carbone <i>et al.</i> [112]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	400	735	0,07	21,4	187	-	-	Daryapurkar <i>et al.</i> [113]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	200	700	0,02	20	160	-	-	Daryapurkar <i>et al.</i> [114]
	SrRuO ₃ /STO(100)	-	300	-	-	-	-	-	-	Kitanaka <i>et al.</i> [115]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	-	-	-	-	-	-	-	Miriyala <i>et al.</i> [116]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	-	-	-	-	-	25****	-	Miriyala <i>et al.</i> [117]
	SrTiO ₃ (001)	(100)	-	-	-	-	-	-	-	Dorywalski <i>et al.</i> [118]
	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	polycristallin	-	400	0,2	-	-	31****	-	Miriyala <i>et al.</i> [119]
	LSCO ₃ /SrTiO ₃ (001)	(100)	250	559	0,19	15,6	47	145****	-	Song <i>et al.</i> [106]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	1300	-	-	-	-	-	-	Pattipaka <i>et al.</i> [120]
LSCO ₃ /SrTiO ₃ (001)	(110)	400	-	-	35	-	-	-	Song <i>et al.</i> [121]	
BNT-BT	CRO/LSAT(100)	(100)	380	-	-	29,5	74	70****	-	Wang <i>et al.</i> [122]
BNKLT	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	350	-	-	13,9	102	64****	-	Wang <i>et al.</i> [123]
BNKLT+Mn	SRO/STO(100)	-	-	660	0,07	23	-	-	-	hejazi <i>et al.</i> [124]
BNT-BKT-BT	SRO/STO(100)	(100)	350	750	0,15	30	95	-	-2,25	Abzari <i>et al.</i> [57]

Tableau I-5- Propriétés structurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de couches minces de BNT et de ses dérivés synthétisées par PLD.
**** Le coefficient piézoélectrique d_{33} est mesuré par microscopie à force piézoélectrique PFM

iii. BNT par pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique, présentée schématiquement sur la Figure I.19, consiste à ioniser un gaz chimiquement neutre dont la pression est réduite (en général de l'argon) grâce à un champ électrique intense appliqué entre deux électrodes (l'anode et la cathode). Le système veille ensuite à maintenir cet état de plasma avec un maximum de stabilité tout au long du dépôt. Dès leur ionisation, les ions Ar^+ du plasma sont dirigés vers la cible avec une énergie cinétique conséquente. Les éléments de la cible impactés par les ions Ar^+ se retrouvent alors pulvérisés en direction du substrat où ils se condensent pour former la couche mince.

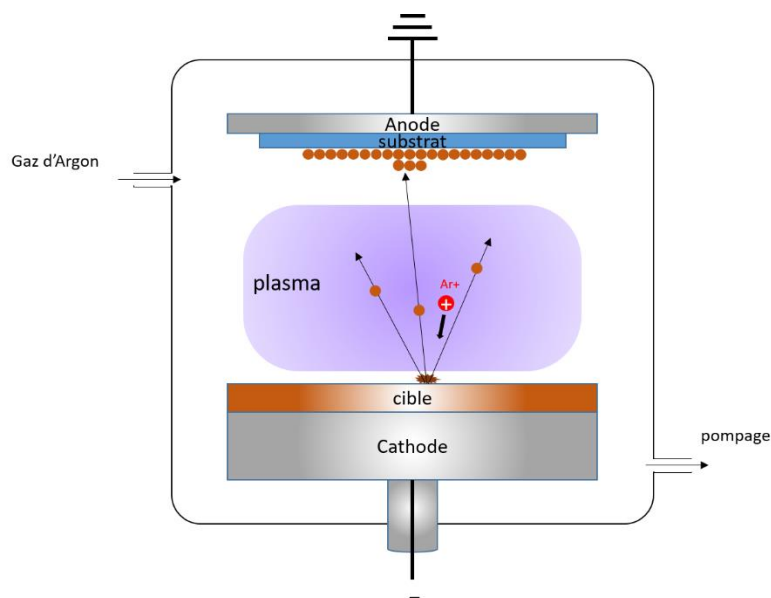


Figure I.19- schéma représentatif de la technique de pulvérisation cathodique.

Il existe deux voies possibles pour la croissance des films par pulvérisation cathodique :

- La première est la voie dite « ex-situ » où le film est déposé à température ambiante. Dans ce cas le film est amorphe à la fin du dépôt et donc un recuit de cristallisation est nécessaire. Ce recuit est réalisé directement après dépôt dans le réacteur et sous atmosphère et pression contrôlée ou à l'aide d'un four conventionnel ou encore à l'aide d'un four à recuit rapide de type RTA (*Rapid Thermal Annealing*).
- La deuxième voie dite « in-situ » ne nécessite qu'une seule étape puisqu'elle consiste à déposer le film sur un substrat porté à la température de cristallisation du matériau.

La qualité du film déposé dépend de plusieurs paramètres tels que la composition du gaz utilisé, la pression, la puissance de travail et la température du substrat. Cette technique permet des

dépôts sur de grandes surfaces avec des vitesses de dépôt relativement élevées par rapport aux autres techniques de dépôt physique en phase vapeur. Cependant si les éléments pulvérisés ne sont pas voisins en termes de taille et de rendement de pulvérisation, la composition des films devient difficile à contrôler. Le principe de cette technique sera davantage détaillé au chapitre II.

La pulvérisation cathodique RF-magnétron a été parmi les techniques les plus employées pour les dépôts des films céramiques comme le PZT [13,14]. Les films de PZT obtenus par cette technique présentent d'ailleurs les meilleures performances pour les applications piézoélectriques. Ceci montre le potentiel et le rôle important de cette technique dans le développement des couches minces piézoélectriques. Mais comme le montre la Figure I.16, et contrairement à ce qui était attendu en débutant cette recherche bibliographique, cette technique n'a été que très peu exploitée pour la synthèse du BNT (nous avons comptabilisé 4 articles sur le BNT pur et 13 articles sur le BNT-BT issus souvent de mêmes équipes de recherche). La pulvérisation est une technique de dépôt très utilisée en microélectronique et ce nombre limité de publications est surprenant, peut être le témoignage de difficultés.

En 2000, Watanabe *et al.* ont synthétisé pour la première fois un film de BNT pur sur un substrat de MgO (100) [125]. Ils ont étudié l'influence de la composition de la cible et la température de substrat sur la composition et la cristallisation du film. Ils ont montré qu'à 500°C une cible de composition de $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,75})\text{TiO}_3$ permet d'obtenir un film stœchiométrique de composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$, cristallisé sans aucune phase secondaire avec une permittivité relative mesurée à 620.

Zhou *et al.* ont reporté un film de BNT déposé sur Pt(111)/Ti/SiO₂/Si (sans préciser la température du substrat) caractérisé par un cycle d'hystérésis « arrondi » suggérant un caractère diélectrique à pertes avec $P_r = 11,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et $E_c = 37,9 \text{ kV}/\text{cm}$ [126]. Une étude ultérieure de la même équipe a attribué ses pertes diélectriques aux lacunes d'oxygènes piégées au niveau des joints de grains ce qui augmente la conductivité du film [127]. Quignon *et al.* ont reporté un film orienté (110) d'une épaisseur de 750 nm déposé sur Pt(111)/TiO_x/SiO₂/Si avec de bonnes propriétés piézoélectriques ($d_{33} = 80 \text{ pm}/\text{V}$) [54].

D'autres travaux ont été réalisés sur la solution solide BNT-BT [128–130], en particulier par le groupe Panasonic Corp. (Japon) qui a développé dernièrement des films avec des propriétés piézoélectriques plus importantes que celles du PZT. Tanaka *et al.* ont déposé sur des substrats monocristallins Pt/MgO(100),(111) et (110) des films de BNT-BT épitaxiés d'épaisseur 3 μm

[59]. Les coefficients piézoélectriques transverses e_{31} des films orienté (100), (111) et (110) sont respectivement -18,1, -15 et -20,6 C/m². Bien que ces valeurs soient supérieures à celles des films de PZT, les substrats utilisés sont trop chers pour être utilisés dans les applications grand public. Récemment, la même équipe a reporté un film de BNT-BT (100) déposé sur un substrat de LNO/Ir/Si [131]. Le film obtenu présente une large réponse piézoélectrique $e_{31} = -12,5$ C/m² et une température de dépolarisation élevée 300°C (contre 100°C en bulk).

Le Tableau I-6 suivant récapitule toutes les propriétés des couches de BNT et de ses dérivés réalisés par pulvérisation cathodique.

Matériau	Substrat	Orientation	Épaisseur (nm)	ϵ	$\tan \delta$	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pm/V)	e_{31} (C/m ²)	Références
$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$	Pt/MgO(100)	polycristallin	500	620	-	2,3	20	-	-	Watanabe <i>et al.</i> [125]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	170	470	0,05	11,9	37,9	-	-	Zhou <i>et al.</i> [126]
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	60	-	-	12,55	130	-	-	Wu <i>et al.</i> [132]
	Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si	(110)	750	520	0,032	12	125	80 *	-	Quignon <i>et al.</i> [54]
0,93BNT-0,07BT	Pt(100)/MgO(100)	(100)	3000	1350	-	17	25	-	-14,4	Harigai <i>et al.</i> [56]
0,91BNT-0,09BT	Pt(110)/MgO(110)	(110)	500	-	-	20	25	-	-	Adachi <i>et al.</i> [133]
0,95BNT-0,05BT	Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	216	-	-	5,5	99	-	-	Diao <i>et al.</i> [134]
0,95BNT-0,05BT	Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si	polycristallin	478	-	-	13,8	139	-	-	Lin <i>et al.</i> [129]
0,91BNT-0,09BT	Pt(110)/MgO(110)	(110)	3000	1200	-	20	25	-	-20,6	Tanaka <i>et al.</i> [59]
0,91BNT-0,09BT	LNO(100)/Ir/Si	(100)	3000	230	-	30	75	-	-4,8	Tanaka <i>et al.</i> [135]
0,95BNT-0,05BT	Feuilles de Ni	polycristallin	-	-	-	-	-	-	-	Cheng <i>et al.</i> [130]
0,93BNT-0,07BT	LNO(100)/Ir/Si	(100)	2000	726	-	13,3	-	-	-12,5	Tanaka <i>et al.</i> [131]

Tableau I-6-Propriétés structurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de couches minces de BNT et ses dérivés synthétisés par voie pulvérisation cathodique.

*** Le coefficient piézoélectrique d_{33} est mesuré par interféromètre à simple faisceau**

IV. Conclusion

Ce premier chapitre rappelle en première partie l'histoire de la piézoélectricité, les généralités de ce phénomène et les diverses applications qui en découlent. Dans ces applications, les matériaux piézoélectriques sous formes d'oxydes cristallisant dans la structure pérovskite présentent de bonnes performances piézoélectriques notamment des coefficients piézoélectriques d_{33} et e_{31} élevés nécessaires pour des applications dans le domaine des actionneurs et capteurs. Parmi ces matériaux, le PZT une solution solide qui, dans des proportions particulières présentent des propriétés piézoélectriques remarquables qui ont fait de lui un matériau référence dans les applications piézoélectriques. Cependant, le PZT contient du plomb et les mesures sanitaires et environnementales appliquées aujourd'hui nécessitent la suppression du plomb de ces matériaux piézoélectriques.

C'est dans ce contexte que des nouveaux matériaux « sans plomb » ont émergé depuis les années 2000 pour trouver une alternative au PZT. L'étude bibliographique réalisée dans ce chapitre met en lumière trois familles des matériaux piézoélectriques sans plomb : la famille BT, la famille KNN et la famille BNT. Ces matériaux ont été découverts en même temps que le PZT mais ils n'ont pas connu un fort développement pour la raison simple que les propriétés piézoélectriques étaient moins bonnes que celles du PZT. Mais avec l'arrivée des nouvelles normes européennes au début des années 2000, ces matériaux ont été revisités et leurs propriétés piézoélectriques ont été relativement améliorées. A l'issue de cette étude bibliographique, on réalise la compétition entre ces familles de matériaux sans plomb pour remplacer le PZT mais aujourd'hui aucun d'entre elles n'a atteint une maturité suffisante pour surpasser le PZT sur l'ensemble des applications piézoélectriques. Chacune de ces familles présentent un grand potentiel mais leurs performances sont fortement dépendantes de la température ce qui limite leur gamme d'utilisation. Pour des applications à haute température, on trouve la famille KNN qui peut un être un candidat dans les deux types d'applications capteurs ou actionneurs. Tandis que pour des applications à température ambiante, la famille BT présente de bonnes performances pour les deux applications. La famille BNT quant à elle présente aussi de bonnes performances pour les applications actionneurs à température ambiante.

A partir de ce constat, il a été choisi de travailler avec le BNT, dont les propriétés pourraient satisfaire les objectifs souhaités du projet. Un état de l'art sur la synthèse de ce matériau sous forme de couches minces permet d'établir plusieurs remarques. De cette étude, on constate que

les couches minces de BNT ont été principalement synthétisées par voie chimique (sol-gel, MOD et CSD). Cette technique est la plus facile à mettre en œuvre et permet d'agir facilement sur la composition des films déposés. Ceci explique la forte utilisation de cette technique dans la synthèse de la plupart de ces matériaux et leurs dopages. Après la voie chimique, la PLD est la technique la plus utilisée. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, pourtant connue pour son potentiel dans la synthèse des couches minces (comme le PZT et KNN) et une technologie couramment utilisée dans l'industrie de la microélectronique, seulement quelques articles ont été publiés concernant l'élaboration de BNT par cette technique.

Compte tenu de cette étude bibliographique, il est clair que la synthèse des couches de BNT est encore en cours d'étude et d'optimisation. La suite de ce manuscrit est dédiée à la synthèse de BNT par la pulvérisation cathodique. Nous présenterons donc dans le chapitre suivant la synthèse et les différentes caractérisations physico-chimiques du BNT sous forme de couches minces et les différentes difficultés rencontrées dans la synthèse de ce matériau.

**Chapitre II : Synthèse de couches
minces de BNT par pulvérisation
cathodique : difficultés et limitations**

I. Introduction

L'équipe qui m'a accueillie dans le cadre de cette thèse travaille depuis de nombreuses années sur la croissance de matériaux fonctionnels par pulvérisation cathodique et c'est donc tout naturellement que nous nous sommes engagés dans la synthèse du BNT par cette technique. Comme nous l'avons précisé au premier chapitre, malgré une littérature abondante concernant la synthèse de couches minces de BNT, peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse de BNT par pulvérisation cathodique. Ainsi, ce chapitre a pour objectif d'apporter des données supplémentaires sur la croissance par pulvérisation cathodique de films de BNT et de mieux appréhender cette technique de dépôt sur le comportement des éléments constitutifs du BNT en particulier le Bi et le Na.

Dans une première partie, le principe de la pulvérisation cathodique et les différentes étapes du processus de dépôt sont rappelés. Une étude comparative des paramètres de dépôt du BNT, données issues de la littérature, est présentée dans le but de définir un point de départ de notre étude, c'est-à-dire les conditions de dépôt initiales qui vont nous permettre en les modifiant et en les adaptant à notre réacteur et à nos cibles d'optimiser la croissance du BNT. Ensuite, les différentes techniques d'analyses mises en œuvre pour qualifier les films de BNT sont précisées et brièvement décrites.

Dans une deuxième partie, la préparation de la cible et le dépôt de l'électrode inférieure sont décrites. Ensuite, une démarche dans le but de définir les paramètres de dépôt de couches de BNT a été fixée. Dans ce cadre, des études concernant l'influence de la composition de la cible et la pression du travail sont menées. Les difficultés rencontrées et les différents phénomènes observés sont présentés et nous essayons d'apporter quelques explications sur le comportement des éléments Na et Bi sur les propriétés du film.

II. La pulvérisation cathodique

Dans le cadre de cette thèse, les dépôts de films de BNT ont été réalisés dans le bâti de pulvérisation cathodique MP600 conçu par la société Plassys (Figure II.1-a). Ce bâti est doté de 3 cathodes individuelles (indexées A, B et C) et un système de co-pulvérisation constitué de 3 cathodes inclinées (indexées 1, 2 et 3). Ces cathodes d'un diamètre de 3 pouces sont équipées

d'un système magnétron et disposent toutes d'un générateur radio fréquence dédié. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire permettant d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} mbar. Il est aussi alimenté par 3 lignes de gaz Ar, N₂ et O₂ pilotés par des débitmètres massiques. Enfin, le dépôt dans ce réacteur peut être réalisé sur un porte substrat équipé d'une résistance électrique pour chauffer le substrat offrant des températures de substrat allant jusqu'à 650°C.

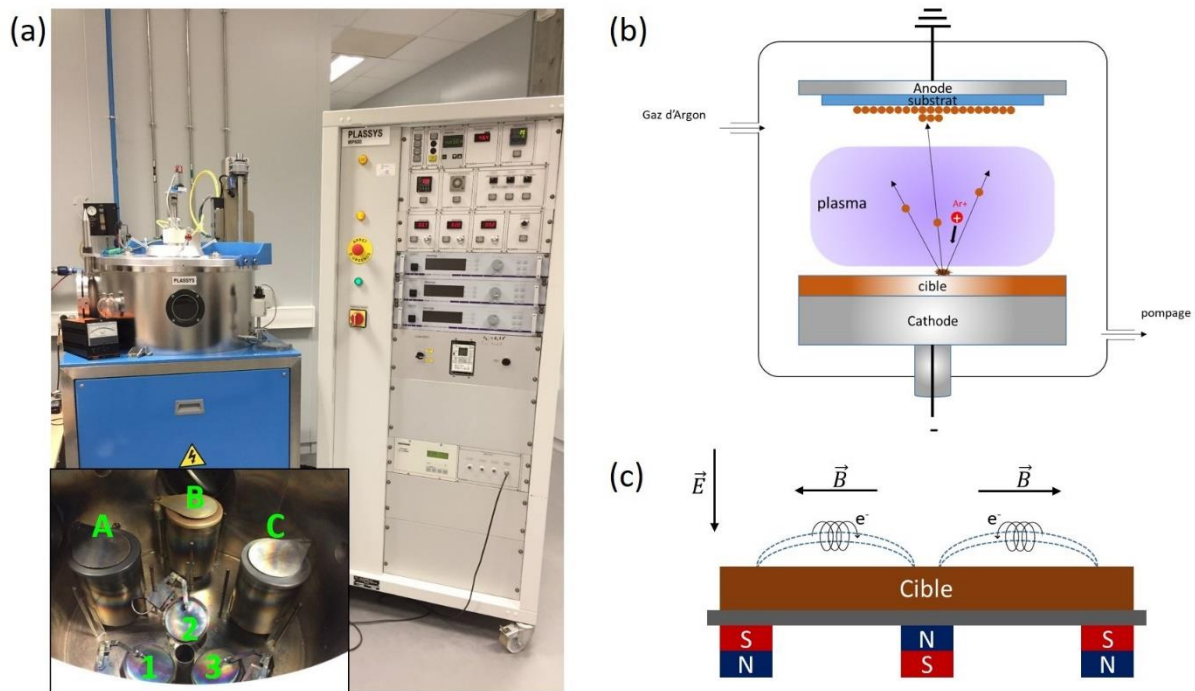


Figure II.1-a) Une photo du bâti de pulvérisation Plassys MP600 utilisé pour le dépôt de films minces de BNT avec une vue de l'intérieur du réacteur. **b)** Schéma de principe décrivant la pulvérisation. **c)** Schéma d'une cathode magnétron qui montre la trajectoire des électrons autour les lignes de champs.

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt en phase vapeur (PVD *Physical Vapour Deposition*) dont le principe est présenté sur la Figure II.1-b. Le matériau à déposer constitue ce qu'on appelle « une cible ». Cette cible, souvent sous forme métallique ou céramique, est fixée à une électrode « la cathode » (en position basse dans notre système). Le porte substrat est quant à lui fixé sur une seconde électrode « l'anode » disposée parallèlement à la cible et située à quelques centimètres de cette dernière. L'application d'une haute tension entre les deux électrodes au sein d'une atmosphère raréfiée, généralement un gaz d'argon (Ar), permet d'obtenir une décharge électrique provoquant l'amorçage d'un plasma d'argon. D'une manière générale, le plasma est composé d'électrons, d'ions, d'atomes neutres et de photons. Suite à la phase d'amorçage, le plasma s'auto-entretient grâce aux électrons libres qui entrent

régulièrement en collisions avec les atomes d'argon et leurs transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour les ioniser. Ensuite, sous l'effet du champ électrique appliqué, les espèces positives du plasma « les cations » accélèrent vers la cathode et entrent en collision avec la cible ce qui provoque la « pulvérisation » de cette dernière. Chaque atome pulvérisé traverse ensuite le plasma pour finalement se condenser sur le substrat.

Lorsqu'il s'agit de déposer des matériaux conducteurs, une tension continue peut être utilisée pour amorcer le plasma et pulvériser la cible, on parle dans ce cas de pulvérisation DC. Par contre, pour des matériaux isolants, l'utilisation d'une tension continue entraînerait l'accumulation de charges sur la surface de la cible qui se traduirait très rapidement par un arrêt de la pulvérisation et le plasma finit alors par s'éteindre. Afin d'éliminer ces charges accumulées à la surface de la cible, une tension alternative à une fréquence normalisée à 13,56 MHz est utilisée. On parle alors de pulvérisation cathodique radiofréquence (RF). Cette tension alternative permet de neutraliser les charges accumulées à la surface de la cible et ceci grâce à la différence de mobilité entre les cations et les électrons. A cette fréquence, les cations, beaucoup plus lourds que les électrons, sont considérés immobiles. Ainsi à chaque changement de signe de la tension, seul le flux électronique change de sens ce qui permet de décharger la cible. La continuité de la pulvérisation est ainsi assurée. La pulvérisation RF est l'approche la plus utilisée pour pulvériser des matériaux isolants.

En plaçant des aimants dans la cathode recevant la cible, un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique est alors créé : c'est le système magnétron (voir Figure II.1-c). Sous l'effet du champ magnétique, les électrons décrivent des trajectoires spiroïdales autour des lignes de champ. Les électrons sont alors confinés au voisinage de la cible ce qui augmente la densité électronique et provoque davantage de collisions entre les espèces du plasma et par conséquent l'ionisation des atomes d'argon. L'augmentation de ce taux d'ionisation donne lieu à un plasma plus intense et des vitesses de dépôts plus élevées. Outre des vitesses de dépôt plus élevées, cette technique offre l'avantage de travailler à plus basse pression.

Il est également possible de réaliser la pulvérisation sous environnement réactif (souvent un mélange d'un gaz rare Ar avec un autre gaz réactif comme O₂ ou N₂) afin de déposer des films dont la composition va dépendre des espèces réactives injectées dans le plasma. Pour des dépôts de films d'oxydes on favorisera le mélange Ar/O₂ et Ar/N₂ pour les nitrures. C'est ce qu'on appelle la pulvérisation réactive. L'ajout des gaz réactifs a des conséquences sur les propriétés

du dépôt, en particulier une baisse de vitesse de dépôt est observée avec l'augmentation du taux du gaz réactif dans le plasma.

Une autre approche peut être aussi utilisée, elle consiste à pulvériser simultanément plusieurs cibles ; c'est la co-pulvérisation. L'utilisation de différentes cibles permet de synthétiser des matériaux dont la composition est complexe. Elle permet de contrôler plus facilement les compositions chimiques en adaptant les puissances électriques appliquées à chaque cathode.

Quel que soit le mode de fonctionnement utilisé : DC, RF, magnétron ou réactive, les dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique se déroulent toujours selon un cycle constitué de trois étapes principales :

1. L'Ejection de particules de la cible.
2. Le transfert des particules pulvérisées à travers le plasma.
3. La condensation des particules pulvérisées sur le substrat et la croissance du film.

Ces trois étapes sont contrôlées par plusieurs paramètres. Ces paramètres et leurs impacts sur les propriétés du dépôt sont présentés dans le Tableau II-1. Outre la nature du gaz et la composition de la cible qui influence directement la composition chimique du film, on peut citer notamment : la puissance électrique qui détermine l'énergie des ions du plasma mais aussi celle des particules pulvérisées, la pression de travail qui impacte l'énergie des particules pulvérisées et leurs trajectoires... Tous ces paramètres de dépôt vont déterminer les propriétés des films déposés comme la composition du film, la structure, la microstructure, l'adhérence entre film/substrat...

Paramètre	cible	puissance	gaz	pression	Température du substrat	Distance cible-substrat
Impact	-Composition	-vitesse de dépôt -Energie et direction des espèces -composition	-Composition	-Vitesse de dépôt - énergie et distribution des espèces pulvérisées -Composition	-composition -cristallinité	-composition -homogénéité

Tableau II-1- influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du dépôt.

Pour mieux comprendre comment intervient chaque paramètre dans le mécanisme de dépôt, nous décrivons brièvement ci-dessous les différentes étapes du processus.

II. 1. Ejection de particules de la cible

Le phénomène d'éjection ou pulvérisation est le résultat de l'interaction entre les ions du plasma et les atomes à la surface de la cible par un transfert de quantité de mouvement entre ces derniers. Sous l'effet du champ électrique, les ions du plasma, de charge positive, sont accélérés vers la cible polarisée négativement. Selon l'énergie de ces ions incidents, il est alors possible de distinguer différents types d'interaction ions-cible (Figure II.2).

L'ion accéléré peut rebondir élastiquement sur la surface si son énergie est faible (1), voire même pénétrer dans la cible si son énergie est trop importante ce qu'on appelle l'implantation (2). Dans un troisième cas, il peut aussi provoquer, par un transfert de la quantité de mouvement, une cascade de collisions conduisant à l'éjection d'un ou de plusieurs atomes de surface (3). Il peut également provoquer l'émission d'électrons secondaires qui à leur tour vont participer à l'ionisation des atomes du gaz. Ainsi, les espèces pulvérisées peuvent être de différentes natures. En général, les particules pulvérisées sont des atomes ou groupes d'atomes considérés neutres. Mais en réalité, environ 10% des espèces pulvérisées sont des ions.

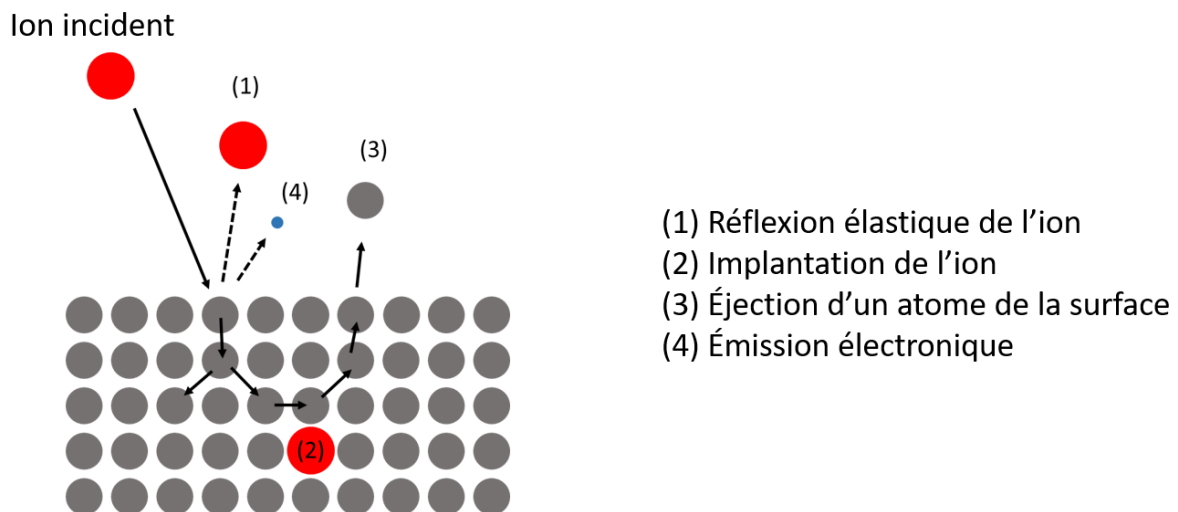


Figure II.2- mécanisme d'interactions entre les ions et la surface de la cible.

Selon le nombre des particules éjectées lors du mécanisme de pulvérisation, il est possible de définir ce qu'on appelle un rendement de pulvérisation. Ce rendement est défini comme le rapport entre le nombre d'atomes éjectés et le nombre d'ions incidents. Le rendement de pulvérisation dépend d'une part de la nature et de l'énergie des ions incidents (Figure II.3-a) [136] et d'autre part de la nature des éléments constituant la cible et la nature des liaisons établies entre eux [137] (Figure II.3-b). Ce paramètre prend un caractère primordial pour la

pulvérisation de cibles multiéléments ou chaque élément possède un rendement de pulvérisation complètement différents des autres. Dans ce cas, le résultat est la croissance d'un film dont la composition est très éloignée de celle de la cible. Les éléments de haut rendement seront préférentiellement pulvérisés menant à un enrichissement de cet élément dans le film. Dans notre cas, la cible sera constituée de Bi, Na, Ti et O. Les rendements de pulvérisation de ces éléments ne sont pas connus en particulier pour le Bi et Na. La Figure II.3-b représente l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction du numéro atomique des éléments et leur position dans le tableau de Mendeleïev [137]. Sur cette figure, les courbes regroupent les différents éléments qui appartiennent à la même ligne dans le tableau périodique. Pour une ligne donnée, il est clair que le rendement de pulvérisation augmente avec l'augmentation du numéro atomique. En se basant sur cette représentation, il est toujours possible d'estimer les rendements de pulvérisations de nos éléments pour les comparer. Il nous a donc été possible d'ajouter ces deux éléments Bi et Na sur la figure. Ainsi, il est clair que le Bi peut avoir un rendement de pulvérisation très élevé par rapport aux éléments Na et Ti qui ont des rendements de pulvérisations voisins. On peut donc s'attendre à un enrichissement de Bi dans le film déposé. Il s'agit ici d'une estimation qui bien souvent est cependant vérifiée.

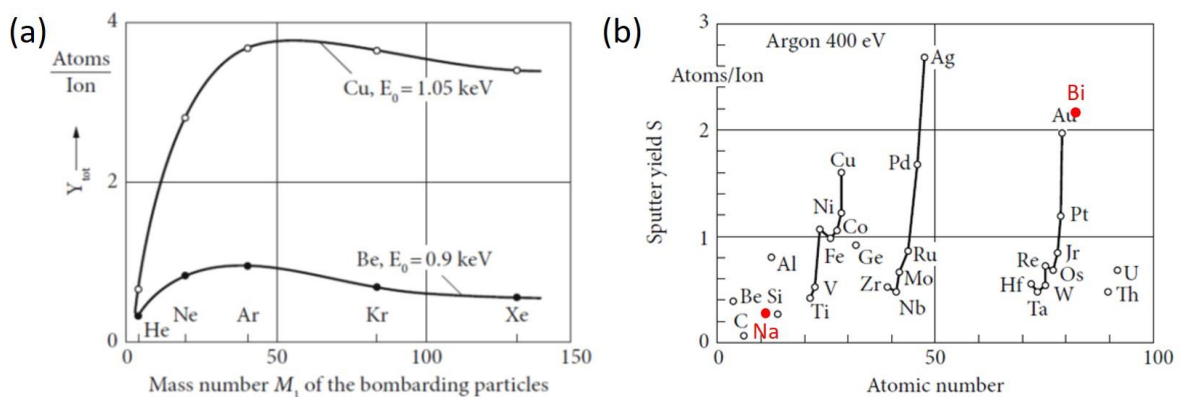


Figure II.3-a)rendement de pulvérisation de Be et Cu en fonction de la nature des ions utilisés [136]. b) Variation du rendement de pulvérisation avec le nombre atomique des éléments [137]. Les éléments Na et Bi ont été placés d'une manière approximative en se basant sur leur numéro atomique et leur position dans le tableau périodique.

La directivité des particules pulvérisées est également une grandeur importante du phénomène de pulvérisation cathodique. Elle définit la distribution angulaire des particules pulvérisées lors de l'éjection de la cible. Cette propriété dépend en particulier de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions incidents. La Figure II.4-a montre l'évolution de la distribution angulaire théorique du titane en fonction de l'énergie des ions incidents [138]. À de faibles énergies, des

atomes sont pulvérisés selon une large plage angulaire tandis qu'à plus hautes énergies, la distribution angulaire a tendance à devenir plus sélective. Cette distribution angulaire dépend aussi de la masse des atomes à pulvériser comme schématisé sur la Figure II.4-b. Un atome lourd a tendance à être éjecté avec un cône d'émission plus large par rapport à un atome léger [139].

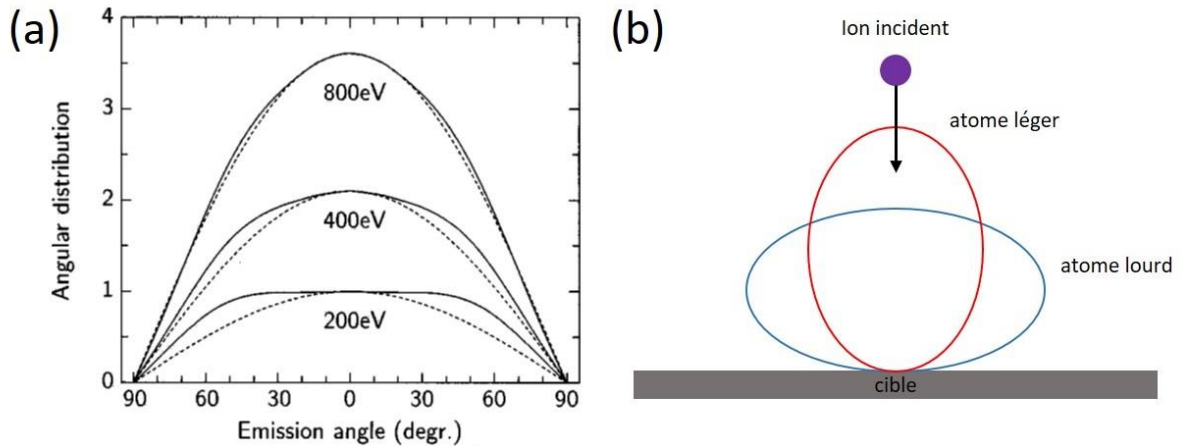


Figure II.4- évolution de la distribution angulaire des atomes pulvérisés en fonction de a) l'angle d'émission des ions incidents avec différentes énergies [138] et b) la masse de atomes à pulvériser [139].

Dans le cas des cibles composées de plusieurs éléments comme dans notre cas, à chaque élément correspond une directivité propre et ceci peut conduire à une inhomogénéité de la composition du film déposé sur le substrat. Toutefois, il est important de noter que ce caractère angulaire associé à l'éjection des atomes pulvérisés sera ensuite fortement modifié par les collisions que ces atomes vont subir lors du transfert dans le plasma pour atteindre le substrat. En d'autres termes, la distribution angulaire des atomes pulvérisés est fortement impactée par le passage dans le plasma.

II. 2. Le transfert des particules pulvérisées

Avant d'atteindre le substrat, les particules pulvérisées traversent le plasma composé essentiellement d'atomes et d'ions d'argon. En fonction de leur énergie, de la pression et de la distance que les particules doivent parcourir entre la cible et le substrat, ces particules sont soumises à de nombreuses collisions, à la suite de quoi, leurs énergies et leurs trajectoires se retrouvent modifiées. La probabilité de collisions est souvent exprimée en fonction du rapport entre le libre parcours moyen (λ_{moy}) et la distance cible-substrat ($d_{\text{c-s}}$). Le libre parcours moyen

représente la distance moyenne parcourue par les particules entre deux collisions successives. Il dépend en particulier de l'énergie, de la pression, de la masse et de la taille des particules qui entrent en collision. Il diminue avec la diminution de l'énergie et l'augmentation de la pression et de la taille des particules.

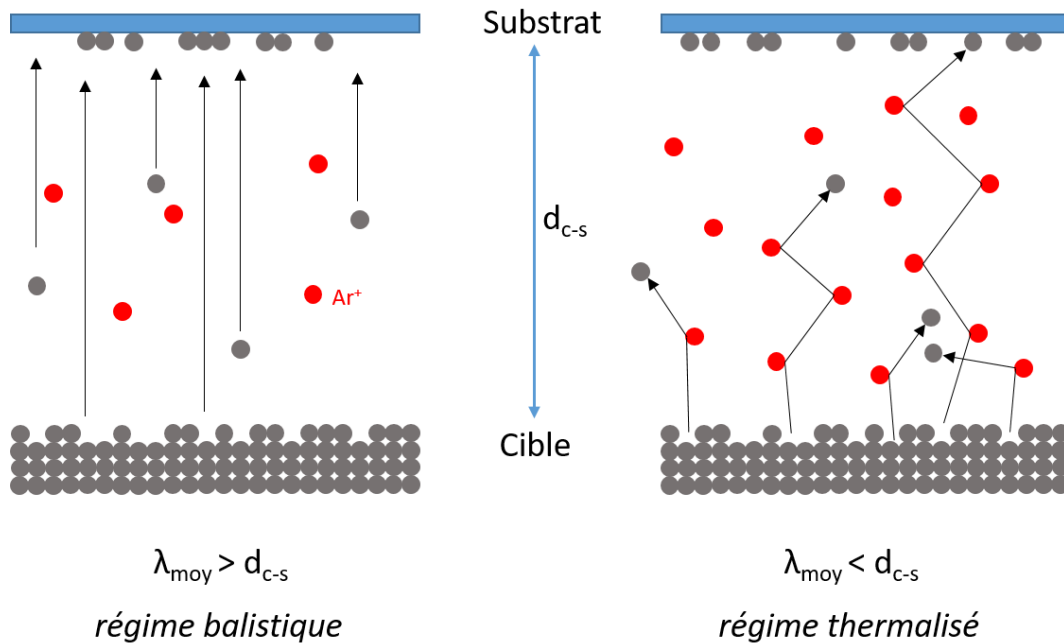


Figure II.5- schéma des régimes balistique et thermalisé durant la phase du transfert.

Selon le rapport entre le libre parcours moyen (λ_{moy}) et la distance cible-substrat ($d_{\text{c-s}}$), deux régimes peuvent être observés :

- Si $\lambda_{\text{moy}} > d_{\text{c-s}}$, les particules pulvérisées ne subissent pas de collisions et gardent leurs énergies et leurs directions d'éjection initiales. On parle alors du régime balistique. Ce mécanisme permet d'obtenir des vitesses de dépôts élevées et d'améliorer la densité des couches. Il ne permet cependant aucun contrôle de la composition dans le cas de matériaux multiéléments.
- Si $\lambda_{\text{moy}} < d_{\text{c-s}}$, dans ce cas les particules sont soumises à un certain nombre de collisions et perdent une grande partie de leurs énergies. On parle de régime thermalisé. Comparé au régime balistique, les espèces pulvérisées se dispersent davantage ce qui conduit nécessairement des vitesses de dépôts plus faibles et plus homogènes en composition. C'est souvent ce régime qui est recherché pour contrôler la composition des films.

En conclusion, ces deux paramètres λ_{moy} et $d_{\text{c-s}}$ permettent de comprendre et de contrôler les énergies ainsi que les directions des espèces qui arrivent à la surface du substrat.

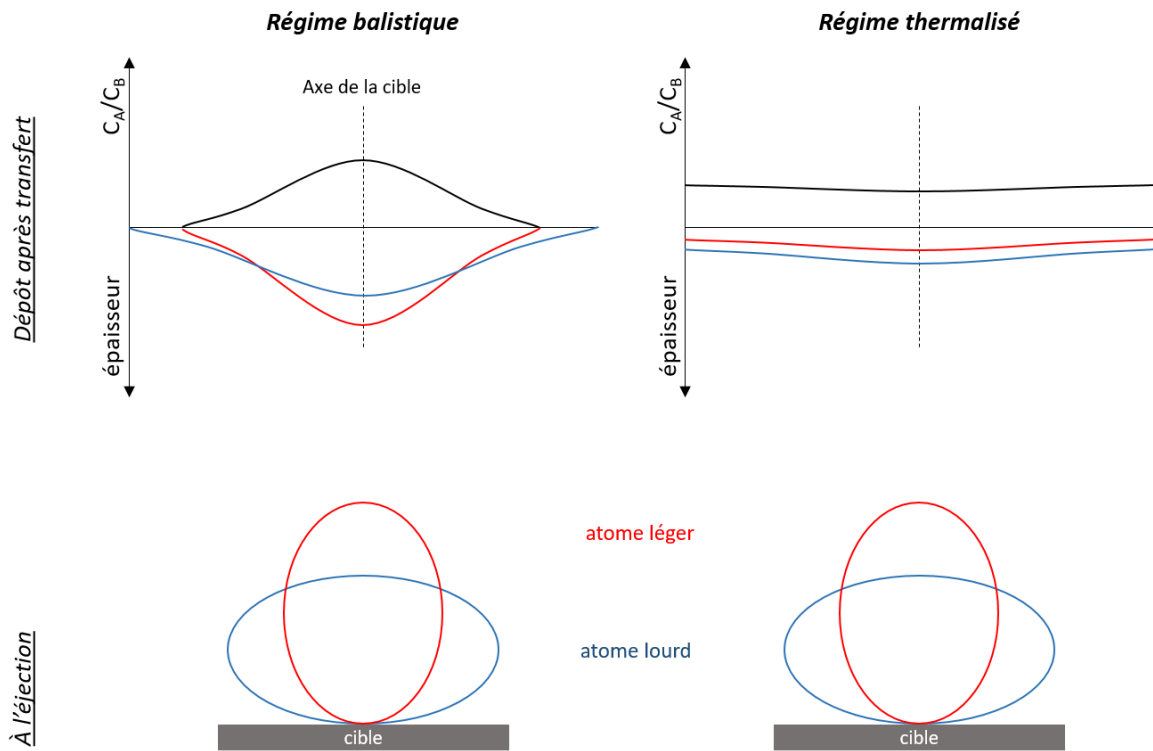


Figure II.6- évolution schématique des épaisseurs équivalentes déposées et de la composition du film déposé à partir d'une cible composée en régime balistique et régime thermalisé [139].

La Figure II.6 montre, dans le cas des matériaux multiéléments, la distribution angulaire des éléments éjectés ainsi que leurs distributions dans le dépôt après des transferts suivant les deux régimes balistique et thermalisé. Elle représente aussi le rapport entre la composition de chaque élément (C_A/C_B) qui peut nous renseigner sur l'homogénéité du dépôt. Dans un régime balistique, les éléments pulvérisés gardent leurs directions d'éjection initiales schématisées en bas de la figure. Cela conduit à une inhomogénéité de la composition dans le film imposé par la directivité de chaque élément éjecté comme le montre la Figure II.6-a. Tandis qu'un régime thermalisé permet de compenser partiellement les effets liés à la directivité propre à chaque élément de la cible. Il en résulte généralement une diminution des variations d'épaisseur et une homogénéisation de la composition du dépôt.

II. 3. Condensation sur le substrat et croissance du film

Lorsque les particules arrivent à la surface du substrat, plusieurs évènements peuvent se produire. Les différents mécanismes correspondants sont illustrés sur la Figure II.7. Tout d'abord, selon son énergie cinétique, soit l'atome incident rebondit, soit il se dépose sur la surface en perdant une partie de son énergie. Une fois déposé, l'atome diffuse à la surface sur des distances plus ou moins grandes selon la température du substrat et l'énergie de l'atome. Au cours de cette diffusion, il peut encore désorber ou alors contribuer à former des sites de nucléation. Dans ce dernier cas l'atome se retrouve définitivement lié à la surface et la croissance du film commence. Le rapport entre le nombre d'atomes incidents et le nombre d'atomes qui se maintiennent à la surface correspond au « coefficient de collage ». Ce coefficient reflète essentiellement le phénomène de désorption/re-évaporation. Il dépend essentiellement de la température du substrat et de sa nature ainsi que de la nature des éléments déposés. Dans le cas d'une cible composée, les coefficients de collage de chaque élément peuvent être très différents. Cette donnée est donc un facteur supplémentaire à prendre en compte, lorsque les films sont déposés en chauffant le substrat, dans l'étude du transfert de la composition de la cible vers le film.

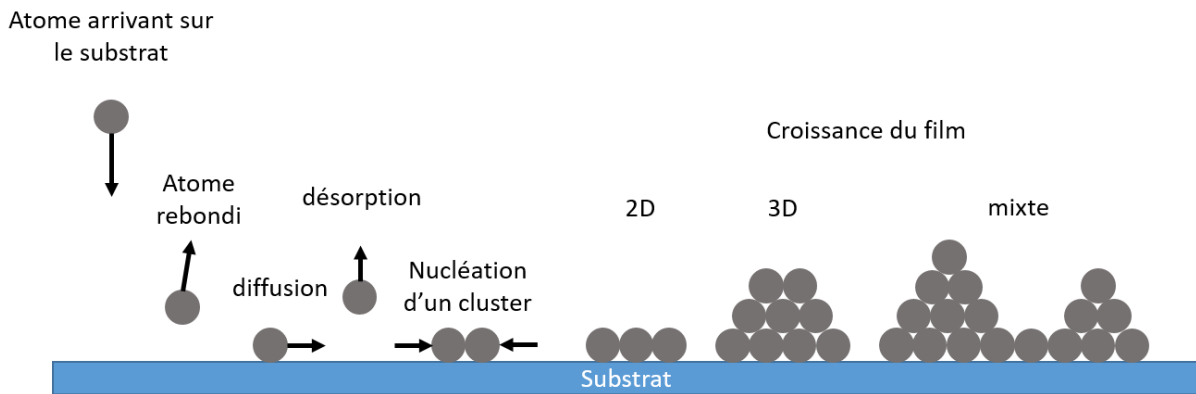


Figure II.7- représentation schématique des mécanismes qui interviennent pendant la croissance du film.

Lors de la formation du film, on peut distinguer à l'échelle microscopique différents modes de croissance : la croissance Franck-van der Merwe ou bidimensionnel (2D) selon laquelle la croissance s'effectue couche par couche, la croissance Volmer-Weber ou tridimensionnelle (3D) où la croissance se fait en îlots, et la croissance Stranski-Krastanov ou mixte qui est une combinaison de deux modes de croissance précédents.

Il existe également différents mécanismes de croissance à l'échelle macroscopique définis par la microstructure du film. En variant l'énergie des atomes pulvérisés et la mobilité de ces derniers sur le substrat, différentes microstructures peuvent être obtenues. Plusieurs travaux ont permis d'établir des relations entre ces paramètres et la microstructure des films déposés [140–143]. Le modèle le plus connu est celui de Thornton représenté par un diagramme qui regroupe les différentes zones microstructurales en fonction du rapport de température T/T_m (où T est la température du substrat et T_m est la température de fusion du matériau à déposer) et la pression de travail [140]. Ce diagramme a été récemment modifié par Anders qui a remplacé les axes T/T_m et P par T^* et E^* . Ces deux nouveaux paramètres prennent en compte l'énergie des atomes qui arrivent à la surface [143]. L'auteur a ajouté également un axe vertical t^* qui représente l'épaisseur du film. L'épaisseur du film diminue avec l'augmentation de l'énergie des particules ou la température du substrat qui accélèrent les phénomènes de désorption. Elle peut également être négative afin d'inclure dans cette représentation la zone associée au régime de gravure ionique. Ces deux diagrammes sont représentés sur la Figure II.8.

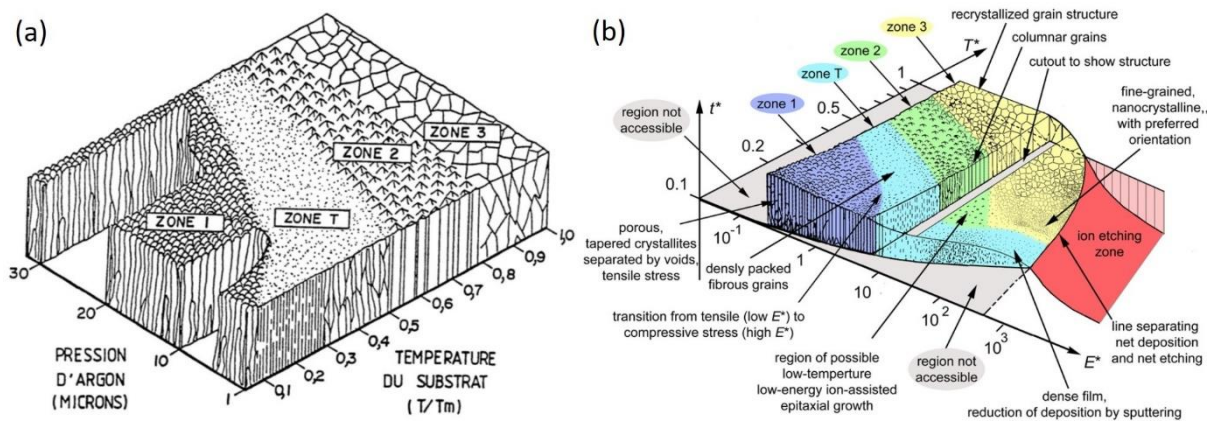


Figure II.8- a) diagramme de zone de microstructure établi par Thornton. b) le diagramme modifié par Anders et représenté en fonction de T^* , E^* et t^* .

Ces diagrammes ont été établis avec des matériaux métalliques monoatomiques et demeurent une représentation qualitative du lien entre les paramètres de dépôt et la microstructure des films déposés. Dans le cas des matériaux multiéléments, la situation est plus complexe, des variations de pressions et de température de substrat entraînent souvent des variations de compositions du matériau déposé. La variation de composition peut impacter les mécanismes de croissances et ainsi la microstructure des films déposés ce qui rend ces diagrammes souvent non applicables pour les matériaux complexes.

III. Moyens expérimentaux utilisés dans cette étude

Les propriétés des films de BNT dépendent de plusieurs paramètres : la composition, la structure cristalline, la microstructure, le substrat sur lequel est déposé le film... Plusieurs caractérisations sont ainsi nécessaires pour déterminer la qualité d'une couche mince.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans un projet collaboratif de recherche associant plusieurs laboratoires. Cela a permis l'accès à des moyens expérimentaux conséquents. Les outils de caractérisations physicochimiques jouent bien sûr un rôle crucial dans le bon déroulement de ce type d'étude. Afin de qualifier les propriétés structurales et microstructurales de nos films, nous avons utilisé des méthodes classiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), etc... Les analyses MEB ainsi qu'une partie des analyses XRD ont été réalisées dans notre laboratoire. Les analyses de thermo-diffraction ont été réalisées à l'UCCS à Lille par M. F. Blanchard. Les analyses AFM ont été réalisées à l'UCCS à Lens. Des analyses et images TEM (*Transmission Electron Microscopy*) ont été réalisées par M. A. Addad à l'aide du microscope TECNAI de l'UMET. Pour réaliser ces analyses une étape de préparation des lames minces était nécessaire. Ces lames ont été réalisées sur nos films de BNT par gravure FIB (Focus Ion Beam) à l'IEMN par M. D. Troadec.

Concernant les analyses chimiques des films, nous avons eu l'occasion d'utiliser les techniques EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) et WDS (*Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*) disponibles à l'UMET à Lille. Les analyses WDS ont été réalisées par Mme. S. Bellayer de l'UMET en utilisant une microsonde de Castaing dotée de 4 spectromètres WDS.

Dans ce qui suit, nous présentons un rappel succinct des principes de ces techniques d'analyses utilisées dans le cadre de cette thèse :

❖ Caractérisations structurale et microstructurale :

La diffraction de rayons X (XRD) est considérée comme une technique principale dans la caractérisation structurale des couches minces. Elle permet de caractériser les phases cristallines en présence dans l'échantillon. Elle peut nous renseigner sur la qualité de la cristallisation du film, la présence des phases secondaires, l'orientation cristalline... Dans le cadre de cette thèse, les analyses par XRD ont été réalisées à l'aide de deux diffractomètres différents. Pour la plupart des analyses XRD nous avons utilisé notre diffractomètre Siemens D5000. Tandis que

les analyses de thermo-diffraction ont été réalisées au moyen du diffractomètre Rigaku Smartlab. Ce système dispose d'un porte échantillon chauffant en nitrure d'aluminium permettant de suivre l'évolution structurale de l'échantillon analysé en fonction de la température depuis l'ambiante jusqu'à 1100°C sous air. Dans notre étude, les analyses de thermo-diffraction ont été réalisées avec une montée en température de 5°C/min et un palier de 5 min tous les 25°C ; temps nécessaire au relevé d'un diffractogramme.

Concernant les caractérisations microstructurales, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM) ont été réalisées. Le principe de ces deux techniques repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons à haute tension pour irradier l'échantillon en test et en réaliser des images de fort grossissement. Les analyses MEB (en électrons secondaires ou rétrodiffusés) permettent d'avoir des informations de la surface de l'échantillon et nous a permis de caractériser la morphologie et la microstructure de nos films. Tandis que la technique MET offre une résolution spatiale de l'ordre de l'angström, elle est donc dédiée à l'étude des objets de dimension nanométrique. Elle permet d'avoir des informations locales sur la nanostructure du matériau voir même à l'échelle atomique, observer les défauts cristallins, la qualité des interfaces dans les couches minces, comprendre la nature des domaines ferroélectriques dans les matériaux ferroélectrique... La microscopie à force atomique (AFM) a été aussi utilisée pour caractériser la surface des couches minces. La technique AFM exploite l'interaction d'une pointe nanométrique et les atomes la surface pour en réaliser une image topographique de la surface.

❖ Analyses de la composition :

Pour les analyses chimiques de la composition, les deux techniques EDS et WDS ont été utilisées. L'EDS couplé au MEB nous a été librement accessible, nous l'avons donc favorisé pour toutes les analyses qualitatives. Tandis que le WDS, étant une technique plus sophistiquée, nous l'avons gardé pour des analyses quantitatives grâce à sa meilleure précision par rapport à l'EDS. Ces techniques d'analyse de la composition sont classiques et couramment utilisées, il n'en reste pas moins qu'il est toujours bien utile de rappeler les résultats attendus et leurs précisions vue que le BNT nécessite un contrôle rigoureux de la composition.

Ces deux techniques reposent sur un principe de fonctionnement similaire. Il s'agit dans les deux cas d'accélérer un faisceau d'électrons en direction de l'échantillon à analyser. Les électrons diffusent ensuite dans l'échantillon sous test et constituent un volume d'interaction appelé « poire de diffusion ». Les multiples interactions se produisant au sein de la poire de

diffusion provoquent parfois l'excitation d'un atome. Lorsque la désexcitation fait intervenir les couches internes de cet atome, un photon appartenant au domaine des rayons X est émis puis collecté par les spectromètres EDS ou WDS. Ainsi, l'analyse cumulée des photons émis par la poire de diffusion permet d'obtenir des informations sur la nature chimique des espèces présentes dans l'échantillon.

C'est donc le mode de détection des photons qui différencie principalement les deux types d'analyse. En EDS, l'analyse est globale ; les photons de différentes énergies sont récoltés en même temps pour obtenir un spectre d'émission X en fonction de l'énergie. Cette technique permet de réaliser des analyses rapides, elle est souvent dédiée aux analyses qualitatives. En WDS, l'analyse est séquentielle ; le système de détection est basé sur un dispositif de mesures de rayons X en fonction de la longueur d'onde. Cette technique offre une résolution spectrale qui permet notamment de réduire les interférences entre les raies d'émission, elle est souvent préférée pour les analyses quantitatives.

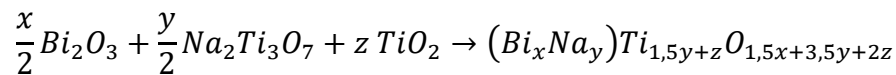
Néanmoins, l'analyse quantitative est possible dans les deux cas. Elle nécessite cependant, en plus de la mesure EDS ou WDS, l'utilisation de logiciels spécialisés et de disposer des étalons correspondant à chaque élément susceptible d'être présents dans l'échantillon sous test. Ainsi, en partant d'une mesure WDS, cette procédure expérimentale permet d'évaluer la composition de l'échantillon avec une incertitude de mesure de l'ordre de quelques %. Cependant, cette technique possède des limitations en particulier dans la détection des éléments légers entre le bore et le fluor. Ces éléments émettent des photons de faibles énergies qui sont facilement absorbés par les autres atomes ce qui rend compliqué le dosage de ces éléments. La plupart du temps, la teneur de ces éléments est calculée par différence ou par stœchiométrie ; dans notre cas l'oxygène sera défini par stœchiométrie.

Concernant les couches minces, un autre facteur limitant intervient. Naturellement, plus la tension d'accélération du faisceau d'électrons est élevée, plus le volume de la poire d'interaction augmente et la mesure est précise. Mais si la profondeur de la poire dépasse l'épaisseur du film, l'analyse est erronée. Pour que tous les constituants du film soient suffisamment excités sans pour autant atteindre le substrat un compromis entre la tension d'accélération et l'épaisseur du film doit être trouvé. Dans notre cas, des tests ont permis d'établir qu'une tension d'accélération de 10 kV correspond à une profondeur de la poire d'environ 500 nm. Les analyses de composition par EDS et WDS ont donc été réalisées à partir de couches minces de BNT ayant une épaisseur minimale de 500 nm.

IV. Fabrication de la cible

Les dépôts par pulvérisation cathodique sont souvent réalisés à partir de cibles métalliques ou céramiques. Dans notre équipe, des cibles composées des oxydes de base et pressées à froid ont été utilisées dans la synthèse de différents types de matériaux comme le PZT, PMN-PT, BST... Cette technique permet de réduire les étapes de fabrication de la cible. Elle permet en particulier d'éviter l'étape de frittage qui se fait souvent à des températures supérieures à 1000°C et entraîne une variation de composition de la cible quand cette dernière contient des éléments volatiles (comme le Na et Bi dans notre cas). Par ailleurs, elle permet d'agir facilement sur la composition de la cible car il se peut aussi que la composition de cette dernière ne soit pas transférée correctement vers le film pendant le dépôt comme nous l'avons décrit auparavant. Ceci nécessitera parfois un ajustement de la composition au niveau de la cible. C'est un énorme avantage de pouvoir fabriquer les cibles et ne pas être dépendant d'un fournisseur qui ne garantit pas la composition de la cible et qui parfois n'accepte pas de la modifier.

Les cibles de BNT utilisées dans le cadre de ce travail ont été réalisées à partir des oxydes Bi_2O_3 , $Na_2Ti_3O_7$ et TiO_2 (d'une granulométrie identique de 325 mesh et d'une pureté de 99,9%) selon l'équation suivante :



Notre technique de fabrication de cibles consiste dans un premier temps à mélanger les poudres dans les proportions souhaitées. Ce mélange se fait dans un milieu alcoolique (éthanol) à l'aide d'un broyeur planétaire pendant quelques heures. Cette étape assure une répartition uniforme et intime des différentes poudres contenues dans le mélange. Ce mélange est ensuite placé à l'étuve pour évaporer totalement le solvant (éthanol). Enfin, la poudre est pressée dans un moule de trois pouces à l'aide d'un système de compression uniaxial dans le but d'obtenir finalement une cible solide de 3 pouces de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

Après l'étape de la fabrication, la cible est positionnée sur l'une des cathodes du bâti, puis la phase de pré-pulvérisation commence. Cette phase, d'une durée de 10 heures, a pour but d'amener la cible à une composition de surface qui n'évolue plus avec le temps. En effet, au début de la pulvérisation le flux des particules pulvérisées sera plus riche en élément dont le rendement de pulvérisation est élevé. Au cours de la phase de pré-pulvérisation, la surface a donc tendance à s'appauvrir en espèces préférentiellement pulvérisées ce qui va permettre

d'atteindre un équilibre de la composition. Par équilibre on entend une composition qui n'évolue plus avec le temps mais ce n'est pas pour autant que la composition du film sera identique à celle de la cible. Rappelons que la composition du film déposé est régie par les lois d'émission et de transfert décrites précédemment. Ce n'est qu'après l'obtention de cet équilibre de la surface de la cible que les dépôts peuvent commencer. Dans ces conditions d'utilisation, la reproductibilité des dépôts est assurée.

Le Tableau II-2 récapitule les différentes cibles utilisées au début de cette étude et les masses de chaque poudre utilisée pour fabriquer 100 g composition.

Nomination	Composition	m(Bi ₂ O ₃) (g)	m(Na ₂ Ti ₃ O ₇) (g)	m(TiO ₂) (g)
50/50	(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃	55	35.6	9.4
33/66	(Bi _{0,33} Na _{0,66})TiO ₃	44	56	0
66/33	(Bi _{0,66} Na _{0,33})TiO ₃	63.3	20.5	16.2

Tableau II-2- récapitulatif de toutes les cibles utilisées dans cette thèse et leurs compositions.

V. Choix du substrat et élaboration de l'électrode inférieure

Les tableaux I-4, 5 et 6 montrent que de nombreux substrats ont été utilisés dans la littérature pour la synthèse de BNT et ses dérivés en couche mince. Le silicium est le matériau le plus utilisé du fait de sa large intégration dans tous les systèmes de la microélectronique/microsystèmes en plus de son faible coût et de son abondance dans la nature. D'autres substrats monocristallins comme le SrTiO₃ et le MgO ont été également utilisés. Leurs paramètres de maille (cubique, $a = 3,905 \text{ \AA}$ et $a = 4,213 \text{ \AA}$ respectivement) proches de celui du BNT ($a = 3.887 \text{ \AA}$) ont permis d'obtenir une croissance épitaxiale à la fois des électrodes et du film de BNT, ce qui n'est pas le cas des substrats de silicium ($a = 5,430 \text{ \AA}$). Pour notre étude nous avons choisi d'utiliser des substrats de silicium.

Dans la majorité des cas, une électrode a été déposée sur ces substrats (Figure II.9). Cette électrode a un double objectif. Elle est bien sur nécessaire pour permettre la caractérisation électrique des films qui se fait généralement avec une structure de type Métal/Isolant/Métal (MIM). D'autre part, elle offre la possibilité de diminuer l'éventuel désaccord des paramètres

de maille entre le substrat utilisé et le film à déposer. La bonne qualité cristalline (cristallisation, paramètre de maille, orientation cristalline) de cette électrode inférieure est primordiale pour une bonne croissance des films. Dans la littérature, cette électrode inférieure est souvent de nature métallique comme le Pt (cubique, $a = 3,9231 \text{ \AA}$). Les films déposés sur une électrode de platine sont souvent polycristallins même si le Pt est orienté (111). L'avantage de l'utilisation du Pt est qu'il résiste à des hautes températures (inerte chimiquement) et permet donc la croissance et la cristallisation de ces matériaux qui nécessitent bien souvent des hautes températures. D'autres types d'électrodes ont été également utilisées comme les oxydes métalliques de structure pérovskite comme le LaNiO_3 , le SrRuO_3 ... Ces électrodes permettent quant à elles un meilleur contrôle de l'orientation du film à déposer. De nombreux auteurs ont rapporté que ce type d'électrode permet en outre une amélioration des propriétés ferroélectriques, diélectriques et piézoélectriques de plusieurs types de films minces tels que le PZT, le KNN [90,144].

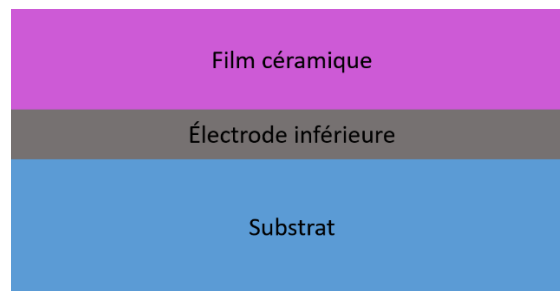


Figure II.9- Schéma de l'hétérostructure utilisée pour les dépôts de film minces piézoélectriques.

Des études sur la relation entre l'orientation cristallographique et les propriétés piézoélectriques ont été réalisées pour des systèmes de structure pérovskite rhomboédrique similaire à celle du BNT. Du *et al.* ont calculé théoriquement le d_{33} du PZT rhomboédrique dans les directions (100), (111) et polycristallin. Ils ont prédit que le d_{33} était maximal suivant la direction (100) en céramique et en couche mince [145,146]. Ces prédictions ont été confirmées expérimentalement par Taylor *et al.* qui ont montré qu'un film de PZT rhomboédrique orienté (100) conduit à un d_{33} maximal [147]. D'après ces travaux, tous les matériaux de structure pérovskite rhomboédrique sont supposés présenter un d_{33} maximum suivant une orientation (100). A notre connaissance, il n'y a pas d'études basées sur des mesures électriques à l'échelle macroscopique concernant l'effet de l'orientation sur les propriétés piézoélectriques du BNT. Par contre, Bousquet *et al.* ont sondé les propriétés piézoélectriques du BNT à l'échelle locale

par PFM, ils ont obtenu une réponse piézoélectriques maximales sur des grains orientés (100) [148].

Fort de ces données, nous avons choisi de favoriser l'orientation (100) dans le but d'avoir les propriétés piézoélectriques maximales des films de BNT. Nous avons donc choisi le LaNiO_3 (LNO) comme électrode inférieure. Le LNO a une structure pérovskite proche de celle du BNT et en plus la croissance d'électrodes de LNO orientées (100) sur des substrats de silicium par pulvérisation cathodique est maîtrisée dans notre équipe [149].

Puissance	Atmosphère	Pression	Température du substrat
100 W	Ar : O ₂ (4 :1)	7,5 mTorr	450 °C

Tableau II-3- les paramètres de dépôt des électrodes de LNO.

Les films de LNO sont déposés par pulvérisation cathodique rf magnétron à partir d'une cible céramique de diamètre 3 pouces. Les paramètres de dépôt sont présentés dans le Tableau II-3. Ensuite, les films de LNO sont recuits dans un four conventionnel à 700°C sous air. Notons que la structure du film n'est pas modifiée à l'issue de ce recuit car le film du LNO déposé à 450°C est déjà cristallisé dans la phase pérovskite mais l'intérêt de ce recuit est plutôt d'améliorer la résistivité du LNO qui atteint $4,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ [150]. La Figure II.10-a présente les diagrammes de XRD obtenues sur des films de 200 nm de LNO. Les films de LNO présentent une orientation (100) sans phases secondaires.

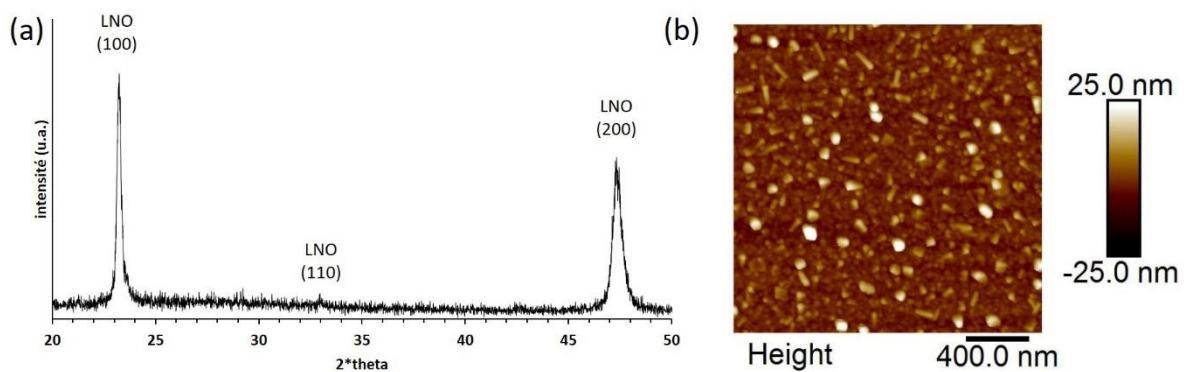


Figure II.10- a) Diffractogrammes des électrodes de LNO. b) Image topographique par AFM du film de LNO

Ces films présentent une morphologie de surface dense et homogène avec une répartition de petits grains de 20 à 30 nm de diamètre comme le montre l'image topographique obtenu par AFM représenté sur la Figure II.10-b. La rugosité RMS (Root Mean Square) de l'électrode LNO, déterminée par AFM, est de 3.2 nm. Cette rugosité est considérée relativement faible tenant compte que la rugosité du substrat utilisé est d'environ 1nm.

VI. Choix des paramètres de dépôt du BNT

Compte tenu de la description de la technique de pulvérisation cathodique présentée au début de ce chapitre, il est clair que le résultat d'un dépôt est conditionné par un ensemble conséquent de paramètres en interdépendance. La prise en compte de tous ces paramètres de dépôt fait de la pulvérisation une technique délicate à maîtriser en particulier pour des matériaux complexes c'est-à-dire constituée de plusieurs constituants chimiques présentant des propriétés parfois très différentes. Mais c'est aussi cette liberté de faire varier tous ces paramètres qui a accordé une grande attention à cette technique qui permet un ultime contrôle de toutes les propriétés des films déposés.

Auteur	Composition de la cible (Taille de cible)	Densité de puissance (W/cm²)	Gaz	Pression (mTorr)	d_{c-s} (mm)	T_{substrat} (°C)	Recuit (°C)
Watanabe et al. [151]	Bi _{0.5} Na _{0.75} TiO ₃ (90 mm)	1.5	Ar : O ₂ 9 : 1	3	55	> 450	-
Zhou et al. [126]	Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ (-)	2.5	Ar	10	-	-	700
Wu et al. [132]	BNT ceramic (-)	120 W <i>(taille de cible non renseigné)</i>	Ar : O ₂ 7 : 1	10	-	650	-
Quignon et al. [54]	Na/Bi=1.8 et Na/Ti= 0.5 (3'')	2.2	Ar	10	80	T amb	675
Diao et al. [152]	0.95BNT-0.05BT +1% wt Bi (2'')	4.9	Ar : O ₂	10	-	500	800
Tanaka et al. [56,131,133]	(1-x)BNT-xBNT (0.05<x<0.15) +0.2% at Mn	-	Ar:O ₂	6	-	700	-
Yao et al. [128]	BNT-BT-NN +5% wt Bi et Na (60 mm)	0.23	Ar : O ₂	7	-	T amb	675

Tableau II-4- tableau récapitulatif des paramètres de dépôt de BNT utilisés dans la littérature.

Le Tableau II-4 rassemble l'ensemble des paramètres de dépôt utilisés dans la littérature concernant la synthèse de BNT par pulvérisation cathodique. Ces sont les seules que nous avons trouvées, rappelons que le nombre d'article sur la synthèse de BNT par pulvérisation est très limité comme nous l'avons précisé ultérieurement dans le chapitre I. A la lecture de ce tableau, on voit que différentes compositions de cibles ont été utilisées : cibles stœchiométriques, cibles riches en sodium, cibles riches en Bismuth ou encore des cibles enrichies à la fois en Bismuth et sodium. Les densités de puissances utilisées sont très hétérogènes et varient entre 0.2 et 5 W/cm². Concernant la nature du gaz utilisé, de l'oxygène est très souvent ajouté dans le plasma d'argon avec des proportions d'environ 10% d'oxygène. La pression de travail est quant à elle très proche dans tous ces travaux (autour de 10 mTorr). Ces dépôts ont été réalisés avec des températures de substrat très différentes, allant de la température ambiante jusqu'à 700°C. Ainsi, un post recuit est indispensable dans la plupart de ces travaux (entre 675 et 800°C).

Comme nous pouvons le constater ces conditions sont très variables d'un auteur à un autre et nous pouvons faire le constat que la croissance du BNT est fortement associée au réacteur utilisé, comme c'est souvent le cas pour tous les matériaux complexes. Notons enfin que pour un matériau donné, les paramètres de dépôt peuvent varier d'un bâti à un autre en fonction de sa géométrie et des paramètres réels du dépôt conditionné par l'état de la calibration de l'instrumentation du système (pression, température, puissance...). Fort de ces éléments, il est clair que c'est l'expérimentateur en fonction de son équipement et de la cible utilisée qui doit trouver « son point de fonctionnement ». Par point de fonctionnement on entend les paramètres de dépôt qui vont lui permettre de contrôler la composition du film et d'atteindre un film à la composition souhaitée. C'est un des premiers objectifs à franchir.

Parmi cette étude bibliographique, les travaux de M. S. Quignon (en 2012) ont été réalisés lors d'une thèse effectuée il y a quelques années au sein de notre équipe [153]. Lors de ces travaux, réalisés sur le même équipement (Plassys MP600), des études ont été réalisées pour établir un point de fonctionnement qui permet de déposer du BNT sur des substrats Pt/TiO_x/SiO₂/Si. Des films de BNT cristallisés dans la phase pérovskite ont été obtenus à l'aide des conditions de dépôt décrites dans le Tableau II-5.

Composition de la cible	Na/Bi=1,8 et Na/Ti=0,5
d_{c-s}	80 mm
Gaz	Ar

Pression	10 mTorr
Puissance rf	100 W
T_{substrat}	Sans chauffage
Substrat	Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si
Recuit	675°C sous O ₂ (à 30 mTorr)

Tableau II-5- Paramètres de dépôt utilisés comme un point de départ dans notre travail.

Fort de l'ensemble de ces données il nous apparait cruciale de démarrer la synthèse du BNT par des essais préliminaires ne faisant intervenir qu'un minimum de paramètres de dépôt, et ce, sur la base d'une cible de BNT stœchiométrique en utilisant les paramètres de dépôt présentés dans le Tableau II-5. Ce point de départ va nous permettre ensuite d'ajuster les conditions de dépôt en fonction de l'état du bâti aujourd'hui et de son instrumentation. En effet depuis 2012 de nombreuses interventions ont été effectuées sur le réacteur et cela peut se traduire par une modification du point de fonctionnement. Différents tests préliminaires nous ont permis de fixer, pour toute la suite de l'étude, certains de ces paramètres de dépôt comme :

- La distance cible-substrat de 80 mm : Cette distance est considérée suffisante comparativement au libre parcours des particules dans la gamme de pressions utilisées qui permet de travailler dans un régime thermalisé assurant une meilleure dispersion des atomes pulvérisés.
- La puissance de 100W : cette puissance assure une pulvérisation efficace sans dégrader la cible. En effet des dépôts à des puissances inférieures se traduisent par une chute de la vitesse de dépôt ainsi qu'un dépôt à des puissances supérieures induit une dégradation de la cible et réduit sa durée de vie. Dans ces conditions, la durée de vie d'une cible est typiquement de 100 H d'utilisation.
- Le gaz Ar pure : notre cible est supposée stœchiométrique en oxygène il est donc préférable dans un premier temps d'éviter de travailler en atmosphère réactive. Il est toutefois possible d'introduire ensuite de l'oxygène si on dispose de données démontrant leur utilité.

Les autres paramètres sont quant à eux susceptibles d'évolution au fur et à mesure de cette étude. Il s'agit de la composition de la cible, de la pression, de la température du substrat et d'un recuit éventuel. L'ensemble des paramètres de dépôt sera étudié et optimisé si nécessaire au fur et à mesure de l'avancement des travaux mais les paramètres sont tellement nombreux

que l'on ne peut se permettre de tous les modifier simultanément. Il est impératif de définir une « stratégie » en fonction des paramètres les plus impactants.

VII. Influence de la composition de la cible sur les propriétés du film

Comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre, l'obtention d'un film de BNT avec de bonnes propriétés piézoélectriques nécessite un contrôle rigoureux de la stœchiométrie. En tenant compte de cette possibilité de fabriquer nous-même nos cibles, les dépôts de BNT sont organisés selon le protocole représenté schématiquement sur la Figure II.11.

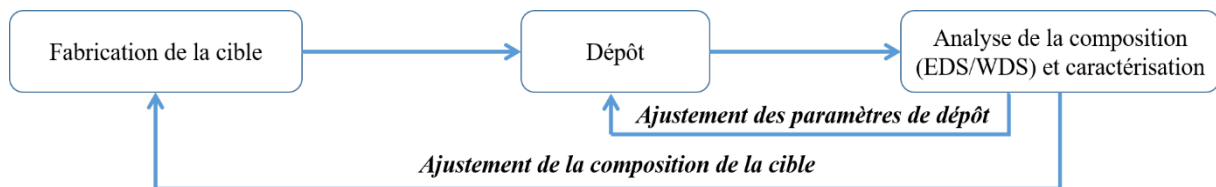


Figure II.11- Protocole suivi pour contrôler la composition du film.

Cette stratégie consiste, dans un premier temps, à fabriquer la cible avec la composition souhaitée $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$. Plusieurs dépôts sont alors réalisés avec les paramètres du dépôt précisés précédemment et la composition des films obtenus est ensuite analysée par EDS/WDS. Si la composition du film présente un écart par rapport à celle de la cible, deux voies peuvent être envisagées pour la corriger. La première voie consiste à ajuster directement la composition de la cible en fonction de celle obtenue dans le film. Dans le même esprit, la seconde vise à agir sur la composition du film par l'ajustement des paramètres de dépôt.

Dans le cas de matériaux complexes, comme dans notre cas composé de quatre éléments, aux propriétés différentes, les paramètres du dépôt ont bien souvent un impact relativement faible, exceptée la pression et la température de dépôt. Pour ces raisons, la première approche qui vise à ajuster la composition du film par le biais de celle de la cible est privilégiée et discutée dans ce chapitre.

VII. 1. Cas de la cible 50/50

Pour démarrer, nous avons donc décidé de partir d'une cible de composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$. Cette cible est appelée 50/50 ; le premier chiffre présente le rapport Bi/Ti et le deuxième celui du rapport Na/Ti en pourcentage. A partir de cette cible stœchiométrique, les films ont été déposés en utilisant les paramètres de dépôt définis précédemment dans le Tableau II-5. Ces films ont été déposés sur des substrats de LNO/SiO₂/Si sans chauffer le porte substrat. Cette approche est appelée dépôt ex-situ.

Dans un premier temps, sur un porte substrat de 4 pouces de diamètre positionné en face de la cible de manière que son centre soit dans l'axe du centre de la cathode, nous avons fixé deux substrats (de dimensions 1x1 cm) de LNO/SiO₂/Si. Le premier substrat est fixé au centre du porte substrat (donc dans l'axe de la cathode) alors que le deuxième est placé à une distance R/2 du centre de porte substrat (avec R le rayon du porte substrat qui vaut 5 cm), comme le montre la Figure II.12-a. Les films de BNT ont été déposés sur les deux échantillons pendant 3 heures. Les épaisseurs de ces films ont été ensuite mesurées à l'aide d'un profilomètre. Le film déposé au centre présente une épaisseur supérieure (630 nm) à celui déposé à R/2 (520 nm). Cette variation d'épaisseur est typique dans les dépôts par pulvérisation cathodique où les éléments se déposent selon une distribution gaussienne comme nous l'avons décrit au paragraphe II. Cette variation d'épaisseur peut être réduite par optimisation de la phase de transfert dans le plasma ou par une combinaison rotation-désaxement du porte substrat.

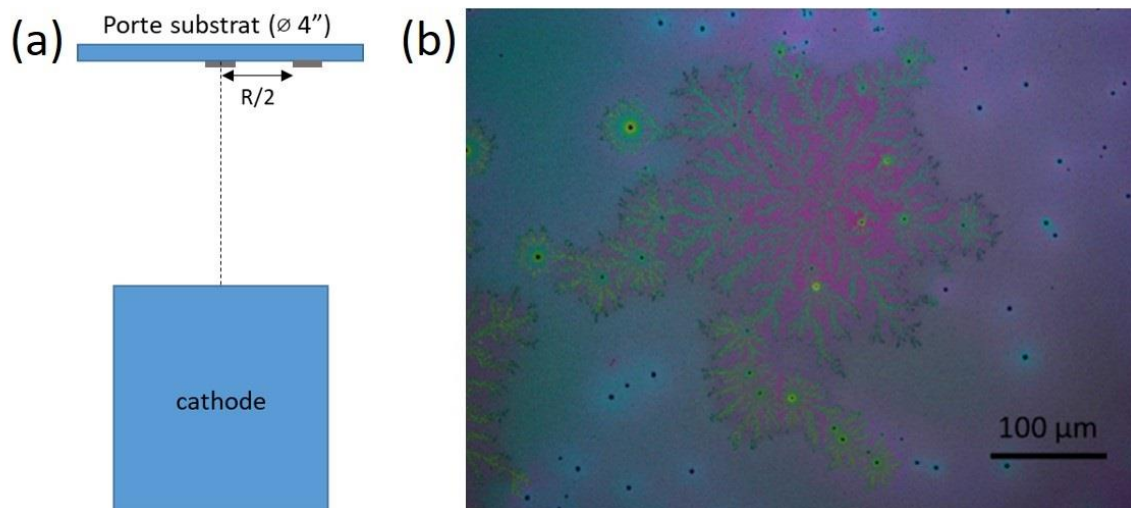


Figure II.12- a) schéma représentatif de la manière dont les échantillons ont été disposés au centre et à R/2 du porte substrat. b) une image prise au microscope optique montrant les microstructures observées sur ces films après le recuit.

Après le dépôt, les films sont amorphes et un recuit a été effectué dans un four conventionnel à 675°C pendant 1 heure sous air. Ces paramètres de recuit et notamment la température est issue des résultats de la thèse de M. Quignon et des conditions couramment utilisées dans la littérature. Nous aurons l'occasion, lorsque nous aurons contrôlé la composition des films de mener une étude dédiée du recuit optimal du BNT. La Figure II.12-b montre l'état de la surface des deux films après recuit. À la sortie du four, nous avons observé la formation de nombreux défauts. Ces défauts sont différents de ceux qui sont couramment constatés dans la littérature, après recuit. Il faut bien noter aussi que ces défauts sont présents sur les 2 échantillons mais avec une densité plus forte sur le film déposé au centre du porte substrat.

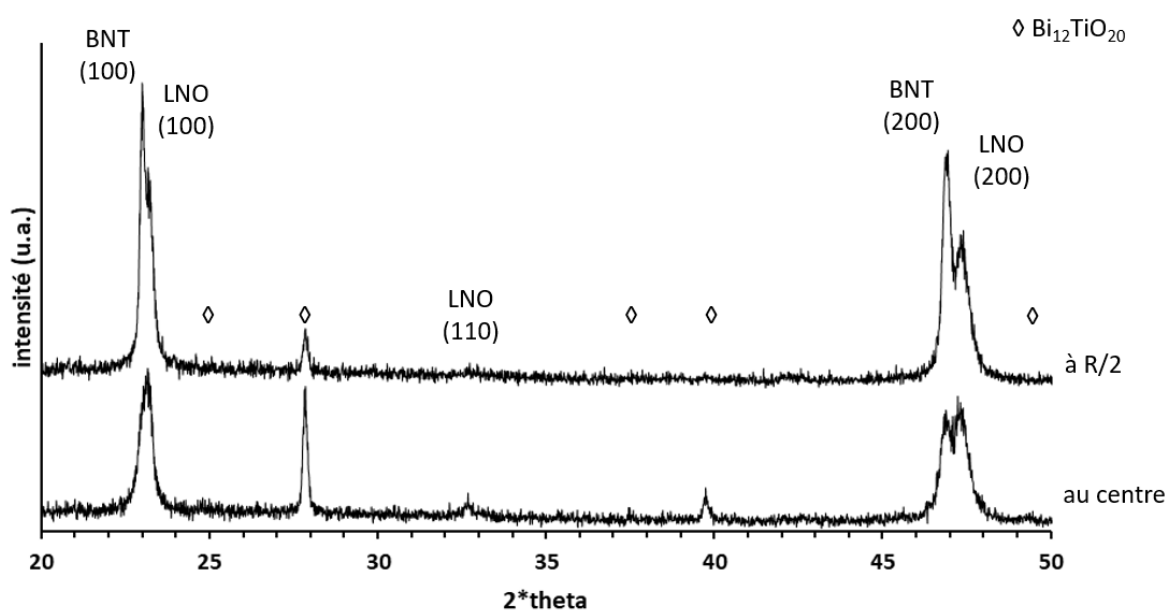


Figure II.13- Diagramme de diffraction de rayons X des films déposés au centre et à R/2 du porte substrat.

Les diagrammes de diffraction de rayons X révèlent une cristallisation du BNT selon une orientation préférentielle (100) dans les deux cas. Cette orientation (100) est favorisée, comme nous l'avons précisé ultérieurement, grâce à la compatibilité des paramètres de mailles entre le LNO et le BNT. De plus, les pics identifiés sur la figure à l'aide de marqueurs en forme de losange (◇) correspondent à une phase riche en Bismuth ; il s'agit de la phase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Dans le cas du film déposé à R/2, les pics de BNT sont plus intenses que ceux du film déposé au centre, et ce, malgré une épaisseur plus faible. La phase secondaire de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ est également moins intense dans ce cas.

Pour résumer, un film déposé d'une cible 50/50 associé aux conditions de dépôt et de recuit conduit à une cristallisation du BNT dans la phase pérovskite mais également à la formation d'une phase secondaire riche en Bi. La quantité de ces deux phases n'est pas identique dans les deux échantillons, ceci suggère une différence de composition entre les deux échantillons mais également une différence par rapport à la composition stœchiométrique de la cible.

L'étape suivante, conformément à notre protocole schématisé sur la Figure II.11, consiste à évaluer la composition des deux films, une première analyse EDS a donc été réalisée. Les résultats EDS sont présentés dans le Tableau II-6, ils montrent une différence de composition entre les 2 films et un écart par rapport à la composition de la cible. Le rapport Na/Ti est le même pour les deux films tandis que le rapport Bi/Ti est plus important au centre qu'à R/2. Autrement dit, les atomes Na et Ti semblent être bien dispersés dans le plasma ce qui donne une distribution spatiale homogène de ces 2 éléments donnant le même rapport Na/Ti entre le centre et R/2. Par contre, le Bi, étant l'atome le plus lourd, semble être moins dispersé dans le plasma conduisant à la différence de teneur en Bi observée entre le film au centre et celui à R/2. Ce résultat est en accord avec les lois d'émissions et le transfert des espèces dans le plasma expliquées dans le paragraphe II. En outre, cet excès de Bi au centre par rapport à R/2 peut expliquer la forte cristallisation de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dans cet échantillon. Plus on s'éloigne du centre, plus le rapport Bi/Ti diminue et se rapproche de la composition stœchiométrique du BNT ce qui explique l'amélioration de la cristallisation du BNT et la diminution de la quantité de phases secondaires riches en Bi dans le film à R/2.

	Bi	Na	Ti	O	Bi/Ti	Na/Ti
Cible	10	10	20	60	0,5	0,5
Au centre	15,5	6	18,2	60,3	0,85	0,33
À R/2	13,9	6,7	19,9	59,5	0,7	0,34

Tableau II-6- Résultats des analyses EDS obtenus sur les films déposés au centre et à R/2 de la cible 50/50.

Pour suivre l'évolution structurale de nos films pendant le recuit et déterminer les températures de cristallisation du BNT et de la formation des éventuelles phases secondaires, nous avons mené une étude par thermo-diffraction de rayons X. Les analyses ont été réalisées avec une montée en température de 5°C/min et un palier de 5 min tous les 25°C ; temps nécessaire au relevé d'un diffractogramme.

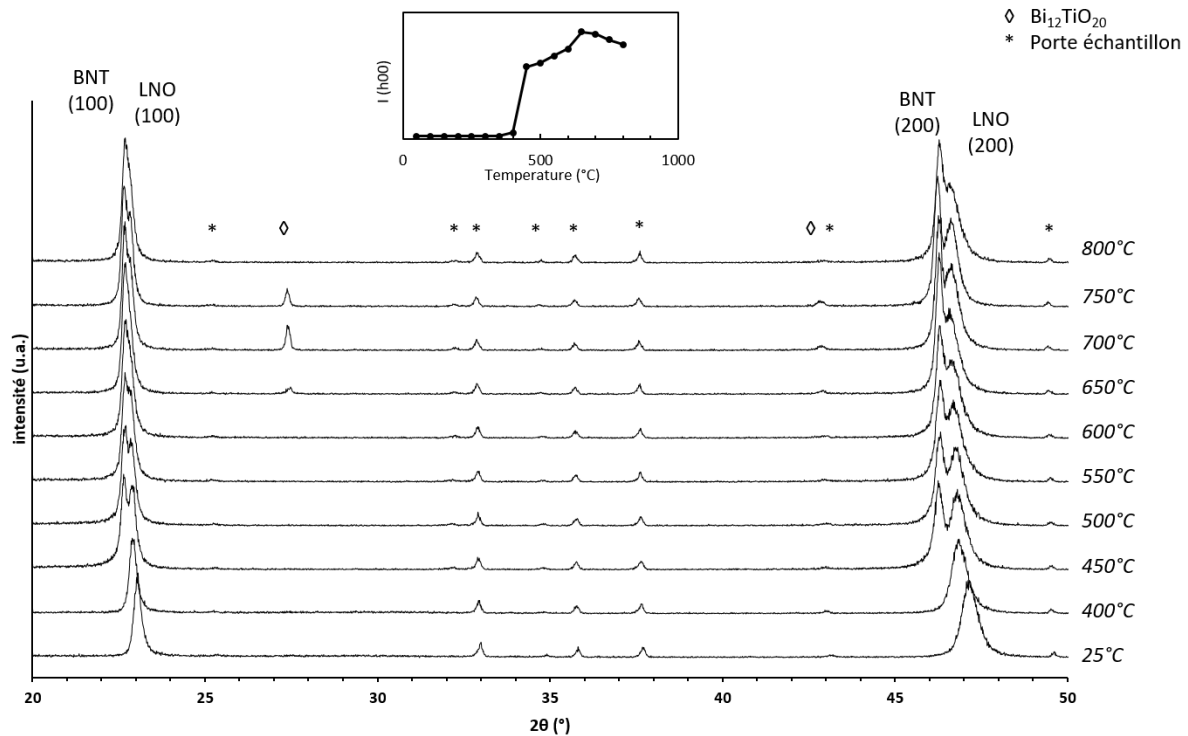


Figure II.14- *Thermodiffractogrammes de rayons X montrant l'évolution du film en fonction de la température de recuit.*

La Figure II.14 montre les thermodiffractogrammes de rayons X obtenus sur un film déposé à R/2. Elle montre les diffractogrammes mesurés à la température ambiante puis entre 400 et 800°C tous les 50°C. Ceux obtenus à des températures comprises entre l'ambiante et 400°C sont identiques et ne sont pas présentés pour des raisons de clarté. D'après cette figure, il est clair que jusqu'à 400°C, le BNT déposé est amorphe. Seuls les pics (100) et (200) du LNO et les pics caractéristiques du porte substrat (identifiés sur la figure par les astérisques *) sont présents. Par ailleurs, nous observons un décalage progressif des pics du LNO vers les faibles angles. Ce décalage est lié à la dilatation thermique de la couche du LNO. À 450°C, nous observons la formation des deux pics (100) et (200) du BNT dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la température. Sur la Figure II.14, nous avons également représenté l'évolution de la somme des intensités des pics ($h00$) du BNT en fonction de la température du recuit. Cette courbe montre que la cristallisation du BNT débute entre 400 et 450°C pour atteindre un maximum de cristallisation à 650°C. Au-delà de cette température, on constate une dégradation progressive de la cristallisation du BNT. En plus de la cristallisation de la phase pérovskite du BNT, les diffractogrammes montrent la formation de la phase secondaire riche en Bi ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). Cette phase commence à cristalliser à 650°C et se maintient jusqu'à 750°C

puis elle a tendance à disparaître à 800°C. La disparition de cette phase à cette température est due à une transition de phase vers la phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ comme nous allons le constater un peu plus loin dans ce chapitre. Il faut bien préciser que la formation de cette phase secondaire n'impacte pas la phase du BNT déjà cristallisée. Cette phase n'apparaît pas sur nos spectres en raison de faible quantité et des limites de détection du diffractomètre utilisée.

Comme on pouvait s'y attendre, un excès de Bi dans le dépôt est évident étant donnée la formation des phases riches en Bi. L'explication est associée au rendement de pulvérisation plus élevé du bismuth. Afin de s'affranchir de ces premiers résultats nous avons décidé d'étudier l'effet de la composition de la cible sur celle du film en maintenant constant les paramètres de dépôt. Nous avons donc décidé de préparer deux nouvelles cibles de BNT avec des compositions complètement différentes afin de bien mettre en évidence les relations entre les compositions cible/film. Les compositions de ces deux cibles sont les suivantes :

- Une cible pauvre en bismuth (ou riche en sodium) : $\text{Bi}_{0,33}\text{Na}_{0,66}\text{TiO}_x$ dite « **cible 33/66** »
- Une cible riche en bismuth (ou pauvre en sodium) : $\text{Bi}_{0,66}\text{Na}_{0,33}\text{TiO}_x$ dite « **cible 66/33** »

Le choix de la composition de la cible 33/66 est basé sur les résultats EDS dans le but de compenser l'écart observé entre la cible et le film déposé à R/2. Tandis que la composition de la cible 66/33 a été choisie d'une façon symétrique à celle de la cible 33/66 dans le but de cumuler de l'information sur les relations entre les compositions cible/substrat.

VII. 2. Cas de la cible 33/66 (enrichie en sodium)

Les mesures de composition réalisées précédemment par EDS mettent en évidence un écart de composition entre la cible et le film. Pour compenser l'excès de Bi et le déficit en Na, une nouvelle cible avec les rapports $\text{Bi}/\text{Ti} = 0,33$ et $\text{Na}/\text{Ti} = 0,66$ a été réalisée. Avec cette nouvelle « cible 33/66 » de composition $\text{Bi}_{0,33}\text{Na}_{0,66}\text{TiO}_x$ nous devrions obtenir un film stœchiométrique en particulier à la position R/2. En suivant le même protocole expérimental que précédemment et en utilisant les mêmes conditions de dépôt, de nouveaux films de BNT ont été réalisés.

Le protocole prévu a été rapidement interrompu puisque dès la sortie du bâti, au moment de l'exposition à l'air, nous avons observé une évolution visuelle, immédiate et rapide de la surface du film (encore amorphe à ce stade). Cette dégradation de la surface nous a fait penser à une réaction ou une oxydation d'un élément constituant le BNT. Ce comportement n'ayant jamais

été observé auparavant avec d'autres matériaux synthétisés dans l'équipe (PZT, BST, etc...), notre attention s'est naturellement orientée vers les éléments Bi et Na.

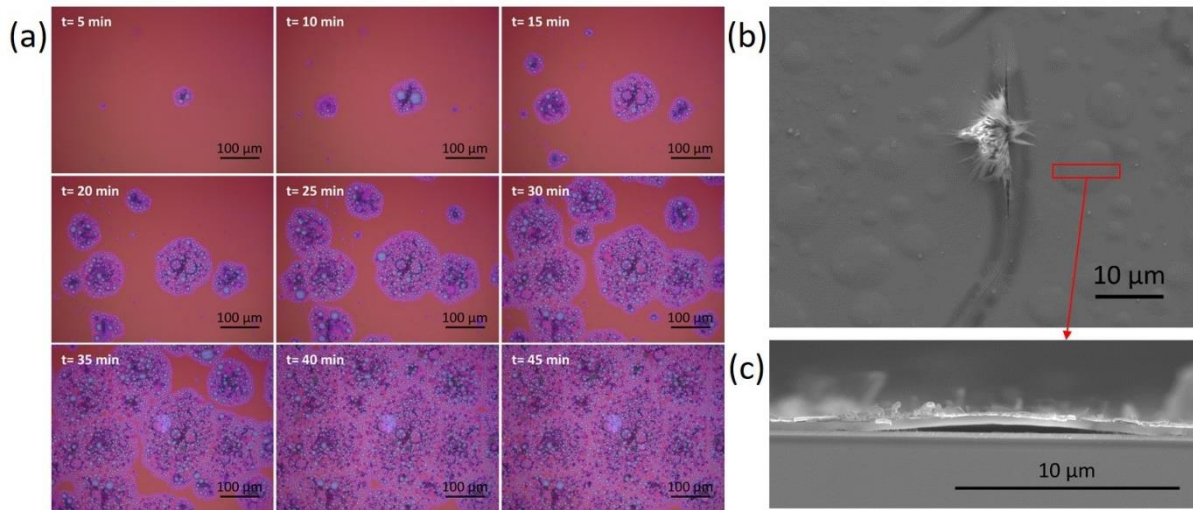


Figure II.15-a) Images optiques qui montrent l'évolution de la surface du film en fonction du temps du film de BNT obtenus à partir de la cible 33/66. B) Image MEB d'une zone dégradée qui montrent des défauts et les bulles formées sur le film. C) une image de la tranche d'un film qui montre la cavité vide obtenus sous la bulle.

La Figure II.15-a montre l'évolution du film en fonction du temps. Cette évolution se manifeste par la formation des petites bulles qui gonflent et finissent parfois par percer le film. Au bout de quelques minutes, ces défauts couvrent quasiment toute la surface de l'échantillon. Les images MEB présentées sur les Figure II.15-b et c montrent les défauts (bulles, craquelures, ...) formés suite à cette évolution du film. L'image MEB relative à la tranche de l'échantillon (Figure II.15-c) montre un film dense avec la formation d'une cavité vide entre le film et l'électrode de LNO qui peut entraîner le décollement du film. De plus, l'effet ne semble pas impacter le film en volume, il s'agit plutôt d'un délaminage observé entre le film de BNT et son substrat ; la couche du LNO quant à elle reste intacte. Enfin on constate sur la Figure II.15-b qu'une substance semble s'être échappée de la cavité fissurée puis instantanément solidifiée au contact de l'air. Afin de déterminer la nature de cette substance, des cartographies EDS ont été réalisées et les résultats sont présentés sur la Figure II.16. Ces analyses révèlent clairement la présence de sodium et d'oxygène et une composition de Na_2O de ce défaut.

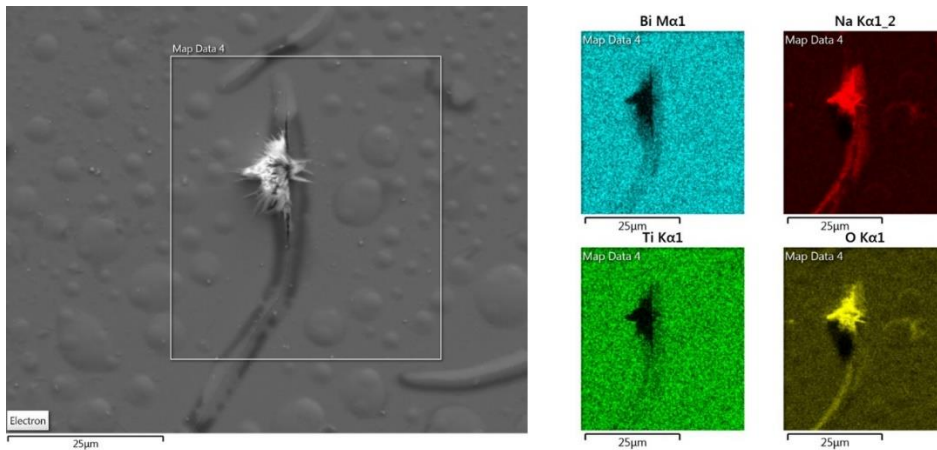


Figure II.16- Image MEB montrant les défauts et les cartographie EDS des éléments présents dans le film.

Dans un premier temps, nous avons supposé que le sodium, après exposition à l'air, diffuse à la surface du film à l'état amorphe pour réagir avec l'oxygène et l'humidité de l'air. Afin de limiter cette réaction, nous avons réalisé des recuits sous vide (à 650°C) pour éviter le contact des films amorphes avec l'air. Le but de ce recuit est de piéger le sodium dans la structure cristalline. Malheureusement, la dégradation du film se produit également pendant le recuit sous vide (une dégradation déjà présente sur le film juste à la sortie du réacteur) et qui se poursuit après la remise à l'air. Néanmoins, il faut noter qu'après ce recuit et malgré les comportements qui viennent d'être décrits, le film de BNT est cristallisé en phase pérovskite avec une orientation préférentielle (100) sans aucune phase secondaire comme le montre le diffractogramme sur la Figure II.17. C'est tout de même très étonnant : le film est complètement dégradé mais la phase pérovskite pure est présente.

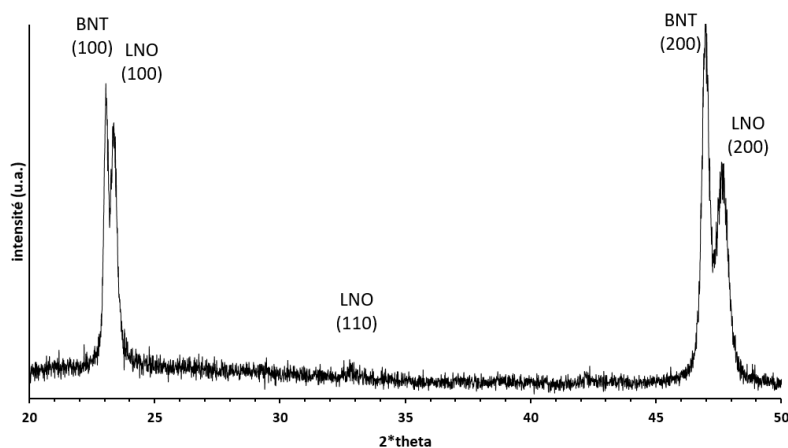


Figure II.17- Diagramme de diffraction de rayons X du film de BNT déposé à partir de la cible 33/66 sur R/2 recuit sous vide à 650°C.

Deuxièmement, nous avons supposé que le film déposé présente un manque d'oxygène et qu'une partie du sodium présent dans le film ne parvient pas à s'oxyder. Quelques essais de dépôt en environnement Ar/O₂ ont été réalisés pour apporter de l'oxygène au sodium afin de le stabiliser pendant le dépôt. Suite à l'ajout de l'oxygène dans le plasma, deux effets peuvent se produire ; le film peut se dégrader pendant le dépôt à cause de cette réaction de sodium avec l'oxygène ou le sodium va avoir suffisamment d'oxygène pour se stabiliser dans le film. Contrairement à ce qu'on attendait, le film déposé était en parfait état à la sortie du réacteur, mais à l'exposition à l'air le film commence à se dégrader. Nous avons observé que cette dégradation devient de plus en plus rapide quand le taux d'oxygène augmente dans le plasma jusqu'à un délaminage complet du film quand le taux d'oxygène devient important (Figure II.18). Ceci montre que même si on apporte suffisamment de l'oxygène au film le problème de la dégradation persiste et donc ce problème n'est pas lié à un manque d'oxygène ou d'une simple réaction chimique de sodium avec l'oxygène.

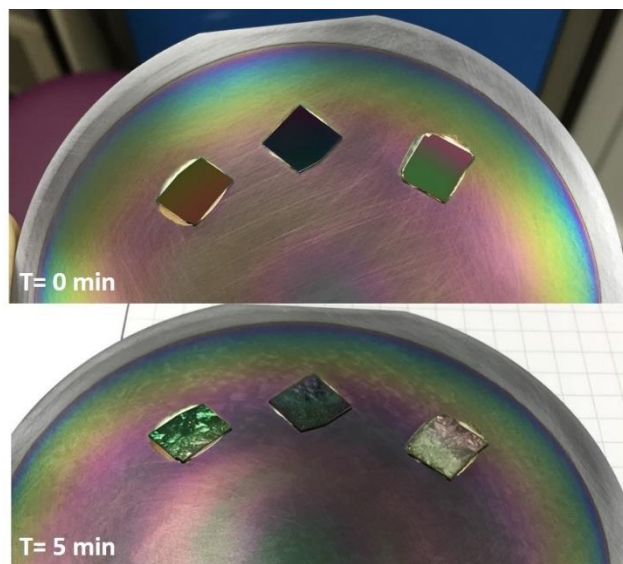


Figure II.18- Image montrant l'évolution des film déposés sous Ar + O₂ jusqu'à 5 min après la sortie du bâti.

Ensuite, une tentative visant à contourner expérimentalement ce problème a été examinée. Etant donné que le film se décolle, à cause de défauts qui se forment à l'interface film/substrat, nous avons soupçonné que cette dégradation pouvait également provenir de la réaction du sodium avec l'humidité résiduelle présente à la surface du substrat avant le dépôt. Par conséquent, nous avons essayé de chauffer modérément le film avant mais aussi pendant le dépôt afin de supprimer cette possible humidité résiduelle. Dans un premier temps, le substrat a été chauffé

à une température de 200°C pendant 30 min avant le dépôt. Puis le substrat a été refroidi jusqu'à la température ambiante afin de permettre le démarrage du dépôt dans des conditions thermiques habituelles. Suite à ce dépôt, nous n'avons observé aucune modification et la dégradation du film persiste malgré le chauffage. Ce test préliminaire devait être effectué, mais il était fortement probable, dans ce scénario, que l'humidité présente dans le réacteur se redépose sur le substrat durant ou après le refroidissement. Nous avons donc décidé de maintenir la température du substrat à 200°C pendant le dépôt. Dans ce cas, après le dépôt, la dégradation est toujours présente avec la même intensité. Cependant, un comportement complètement inattendu a été observé. Nous avons constaté une réduction importante de l'épaisseur du film d'environ 20% comparée à celle obtenue dans le cas d'un film déposé sans chauffage (150°C). Notons que cette température est faible par rapport à la température de cristallisation du BNT (400-450°C) et il ne peut donc pas s'agir d'une densification de la couche liée à la cristallisation. Cet effet de température du substrat sur les propriétés du film sera d'avantage développé et discuté dans le chapitre suivant.

Enfin, d'autres paramètres comme la puissance et la pression ont été aussi étudiés, mais toutes nos tentatives ont échoué et nous n'avons pas réussi à trouver une solution pour éviter cette réaction. En outre, des dépôts sur différents types de substrats ont été aussi réalisés. Nous avons observé que la cinétique de la réaction dépend de la nature du substrat utilisé. La réaction est immédiate, rapide et violente (dégradation de tout le film) avec des substrats LNO/ SiO₂/Si et Pt/TiO_x/SiO₂/Si, tandis qu'avec des substrats Si, SiO₂/Si, Si₃N₄/Si verre et Saphir la réaction était plus faible et plus lente. Cela démontre que la réaction existe quel que soit le substrat mais que peut être la nature du substrat et notamment s'il est conducteur ou isolant impacte cette réaction.

Ce problème de dégradation du film lié au sodium n'a jamais été signalé dans la littérature du BNT en couches minces. Cependant, il a été signalé pour d'autres matériaux à base de sodium sous forme de couches minces comme par exemple, le Mo dopé Na [154], le Na_xCoO₂ [155] et le NASICON [156]. Les auteurs de ces travaux ont signalé une dégradation de la surface du film avec la formation de défauts en lien avec la présence Na₂O. Ce qui est particulièrement intéressant est que ces matériaux ont également été préparés par pulvérisation cathodique. De plus, ce problème n'a jamais été rencontré avec d'autre technique de synthèse. Il semble donc qu'il existe une relation entre la pulvérisation et cette dégradation due au sodium. Parmi les travaux cités précédemment, un modèle a été proposé pour expliquer cette réaction tout en

faisant le lien avec la pulvérisation. Ce modèle proposé par Horwatt *et al.* est basé sur la diffusion des ions Na^+ dans le film vers l'interface film/substrat [156]. La Figure II.19 illustre le mécanisme de diffusion des ions Na^+ et la dégradation qui en résulte. Ce modèle suggère que les ions de sodium pulvérisés qui arrivent à la surface du film en cours de croissance sont influencés par le champs électrique établie entre le plasma de potentiel électrique élevé et le substrat de potentiel électrique plus faible. Ainsi, en raison de la forte mobilité du sodium, les ions Na^+ peuvent migrer vers l'interface film-substrat où ils s'accumulent. Ensuite, compte tenu de la faible pression de travail dans l'enceinte, le sodium accumulé à l'interface est susceptible de passer de l'état solide à l'état gazeux. La formation du sodium gazeux à l'interface film substrat entraîne ensuite la délamination du film. Parfois lorsque la pression du gaz piégé est suffisante, le film peut se percer ou se fissurer. Dans ce cas le gaz réagit avec l'oxygène de l'air pour former les défauts de Na_2O que nous avons également observé (Figure II.16).

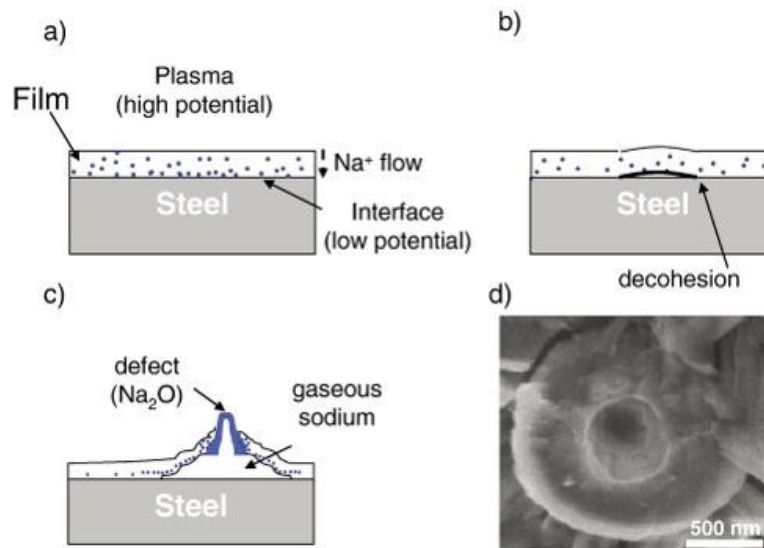


Figure II.19- modèle proposé pour la formation des défauts Na_2O : a) migration des ions de Na^+ vers le substrat de potentiel électrique faible, b) accumulation et délamination du film, c) remontée et oxydation du sodium pour former le défaut de Na_2O . d) Image MEB d'un défaut obtenu [156].

Ce modèle permet d'expliquer le délaminage du film et la formation des bulles observés sur le film (Figure II.15-c) ainsi que la formation des défauts de Na_2O dans notre cas. Nous avons effectivement observé un changement de couleur du plasma par rapport à celle obtenue avec la cible 50/50. Une couleur orange du plasma est obtenue avec la cible enrichie en sodium contre un plasma violet pour la cible 50/50. Cette couleur orange est caractéristique du sodium ce qui permet d'identifier dans notre cas la présence plus importante des ions de Na^+ dans le plasma. Rappelons aussi que nous avons observé une dépendance liée à la nature du substrat utilisé où

nous avons observé que la réaction était plus importante lorsque les substrats sont conducteurs comme dans le cas du Pt et du LNO. Notons que la nature du substrat (conducteur ou isolant) peut influencer la différence de potentiel établie entre le plasma et le substrat. Cette information vient renforcer le caractère électrique de ce mécanisme.

Ainsi, nous pouvons conclure que le problème de dégradation est lié à un caractère électrique des ions de Na et non pas à un caractère réactif du sodium. L'augmentation du taux de sodium dans la cible conduit à un taux plus important de Na ionisé dans le plasma. L'existence d'une différence de potentiel plasma-substrat se traduit ensuite par une diffusion des ions de Na^+ vers l'interface film/substrat provoquant la réaction observée. Le caractère électrique de ce mécanisme explique aussi pourquoi cette réaction n'a jamais été observée avec d'autres techniques de synthèse de couches minces comme le sol-gel ou la PLD. Ceci explique aussi pourquoi nos tentatives de réduire la réactivité du sodium par le recuit sous vide et chauffage du substrat pour éliminer l'humidité ont échoué. L'ajout de l'oxygène dans le plasma a favorisé cette dégradation, ceci peut être expliqué par la présence des ions d'oxygène dans un plasma $\text{Ar}+\text{O}_2$ et qui modifie la différence de potentiel entre le plasma et substrat. Nous avons même essayé de varier la puissance et la pression mais nous n'avons pas réussi à éliminer ce problème.

Ces résultats limitent fortement une poursuite des travaux avec cette cible. D'après la diffraction de rayons X, cette nouvelle cible permet d'obtenir un film qui cristallise en phase pérovskite pure avec cependant une dégradation qui peut aller jusqu'à la dégradation totale du film rendant ce dernier inexploitable pour la suite (pour les caractérisations électriques par exemple). N'ayant pas les outils nécessaires pour mettre en évidence les mécanismes qui se produisent pour valider les hypothèses précédentes, nous avons décidé d'abandonner cette cible et de trouver une autre solution pour corriger la composition du film (comme on va le voir dans le chapitre suivant).

VII. 3. Cas de la cible 66/33 (enrichie en bismuth)

Afin d'étudier l'influence d'une cible enrichie en Bi et appauvrie en Na sur les propriétés du film, nous avons préparé une troisième cible composée à partir des rapports $\text{Bi}/\text{Ti} = 0,66$ et $\text{Na}/\text{Ti}=0,33$. Cette composition a été choisie de façon à ce qu'elle soit symétrique par rapport à celle de la cible 33/66.

Les films de BNT ont été déposés à R/2 avec le même protocole que celui utilisé pour la cible 50/50. A la sortie du bâti, le film amorphe semble stable et aucune évolution n'a été constatée. Ceci constitue une confirmation supplémentaire que le Bi n'est pas responsable des observations précédentes. Ce film a été ensuite recuit à 650°C sous air. Les analyses XRD de ce film sont présentés sur la Figure II.20. Le diffractogramme obtenu montre une cristallisation faible de BNT. Il révèle aussi l'existence de phases secondaires : présence de plusieurs pics qui correspondent à un mélange des phases riches en Bi : $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{12}$ et une autre phase que nous n'avons pas pu identifier. La faible cristallisation de BNT peut être expliquée par le fait que l'augmentation du taux de Bi favorise la cristallisation des phases riches en Bi au détriment de la cristallisation du BNT même s'il existe les éléments nécessaires pour cristalliser en BNT.

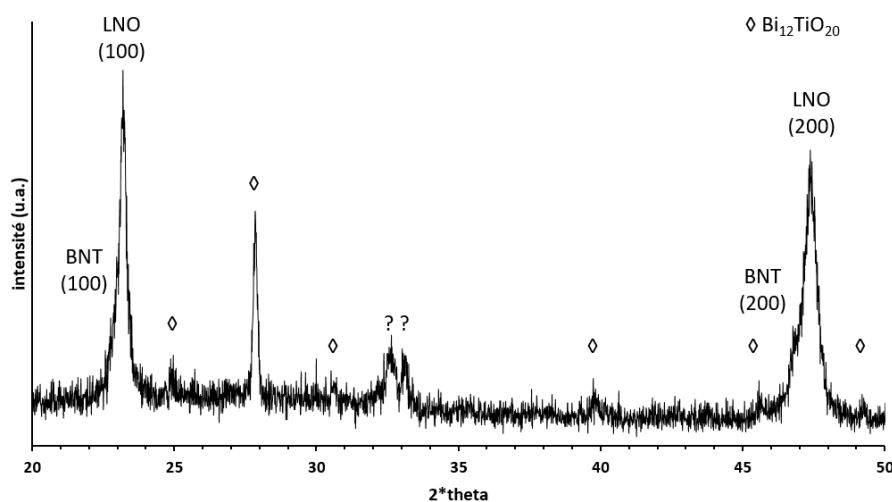


Figure II.20- Diagramme de diffraction de rayons X du film de BNT déposé à partir de la cible 66/33 sur R/2.

De plus, bien que cette fois aucune évolution n'a été constatée dès la fin du dépôt (lorsque le film est à l'état amorphe), nous avons observé après le recuit la formation d'un nouveau type de défauts à la surface du film (Figure II.21-a). Ces défauts ressemblent à ce que nous avons observé sur le film déposé à partir de la cible stœchiométrique (50/50) (Figure II.12-b) mais avec une densité beaucoup plus importante.

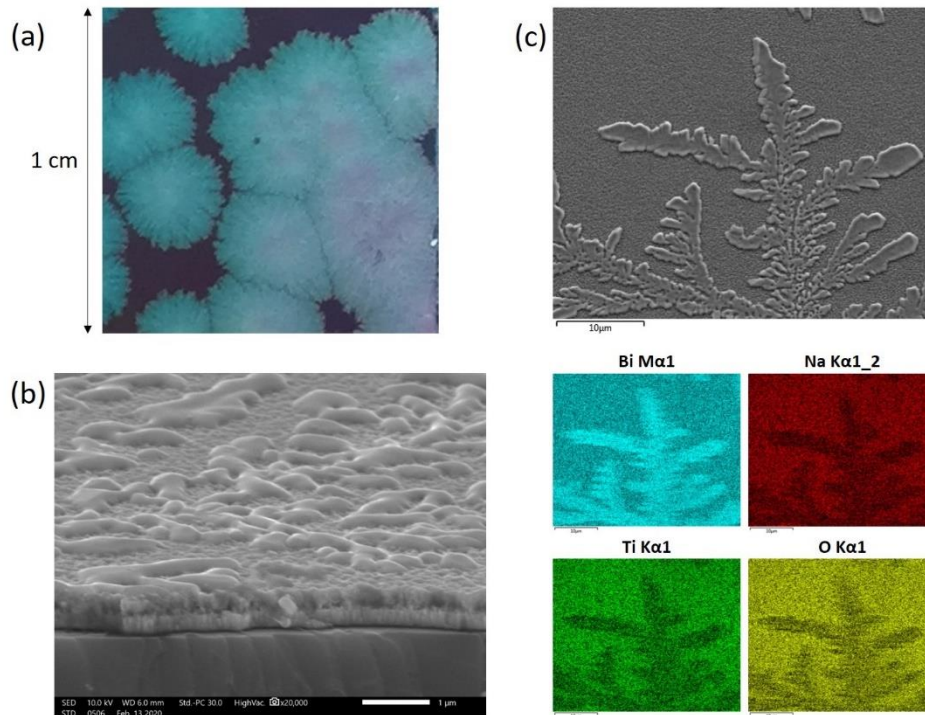


Figure II.21- a) une photo de l'échantillon après recuit montrant les défauts formés à la surface. b) image MEB de la tranche du film. c) cartographie EDS des éléments présents dans le film.

La Figure II.21-b montre une image MEB de la surface et de la section du film après recuit. Il s'agit cette fois d'un ensemble de « gouttelettes » qui se forment à la surface du film accompagné d'une porosité observée dans le film. Afin de déterminer la nature de ces défauts, une analyse EDS a été réalisée. Les cartographies EDS de ces défauts montrent qu'ils sont majoritairement constitués de Bi. La Figure II.22 montre des images MEB de la tranche d'un film de BNT a) en électrons secondaires et b) rétrodiffusés. Ces images montrent une ségrégation de Bi dans le film pour former des agglomérats de Bi (représenté par le contraste clair sur la Figure II.22-b). Ces agglomérats de Bi qui semblent être sous forme liquide (T_{fusion} de Bi = 271°C) vont ensuite diffuser vers la surface du film puis s'agglomèrent avec les autres agglomérats formant ces gouttelettes. Il semble donc que cet excès de Bi dans le film qui ne contribue pas à la cristallisation (du BNT ou des phases secondaires) diffuse à la surface du film ce qui conduit à une diminution de la densité du film et la formation de porosités comme le montre la Figure II.22-c.

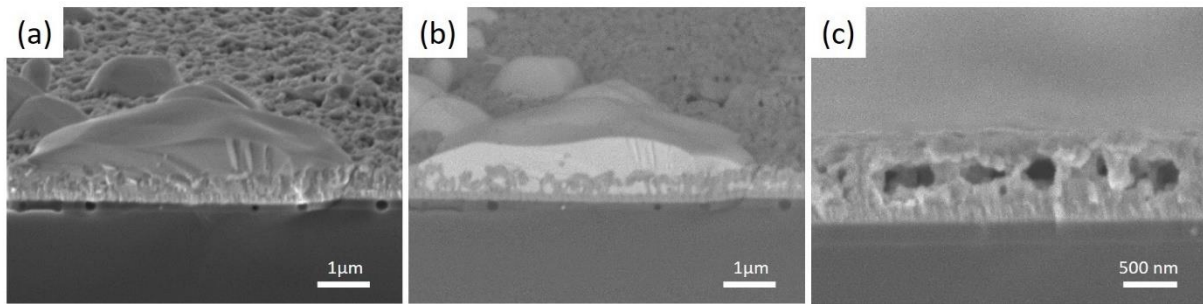


Figure II.22- Image MEB de la tranche d'un film de BNT couvert d'une gouttelette de Bi en a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés. c) Image MEB qui montre les porosités créées après la diffusion de l'excès du Bi vers la surface.

Ce phénomène a donc été observé avec les deux cibles 66/33 et 50/50 avec bien sûr une intensité plus marquée dans le cas de la cible 66/33 plus riche en Bi. De plus, dans le cas de la cible 50/50, cette diffusion de Bi était plus importante sur le film déposé au centre du fait qu'il est plus riche en Bi. Par contre ce phénomène tend à disparaître complètement lorsque la composition du film se rapproche de la composition stœchiométrique du BNT. Cette diffusion de Bi a été observée et reportée pour d'autres matériaux à base de Bi. Watts *et al.* indiquent une diffusion similaire du Bi vers la surface dans des films de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) [157]. Elle a été observée également avec d'autre type de matériaux à base de Bi comme le BiFeO_3 [158]. Dans ces deux cas, les films ont été déposés par voie chimique et la diffusion de Bi a eu lieu pendant le recuit des films. D'autres auteurs ont observé cette diffusion pendant la croissance des films. Krumme *et al.* montrent sur des films de $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ déposé par pulvérisation cathodique une diffusion de Bi à la surface du film quand il est déposé à des températures au-dessus de 500°C [159].

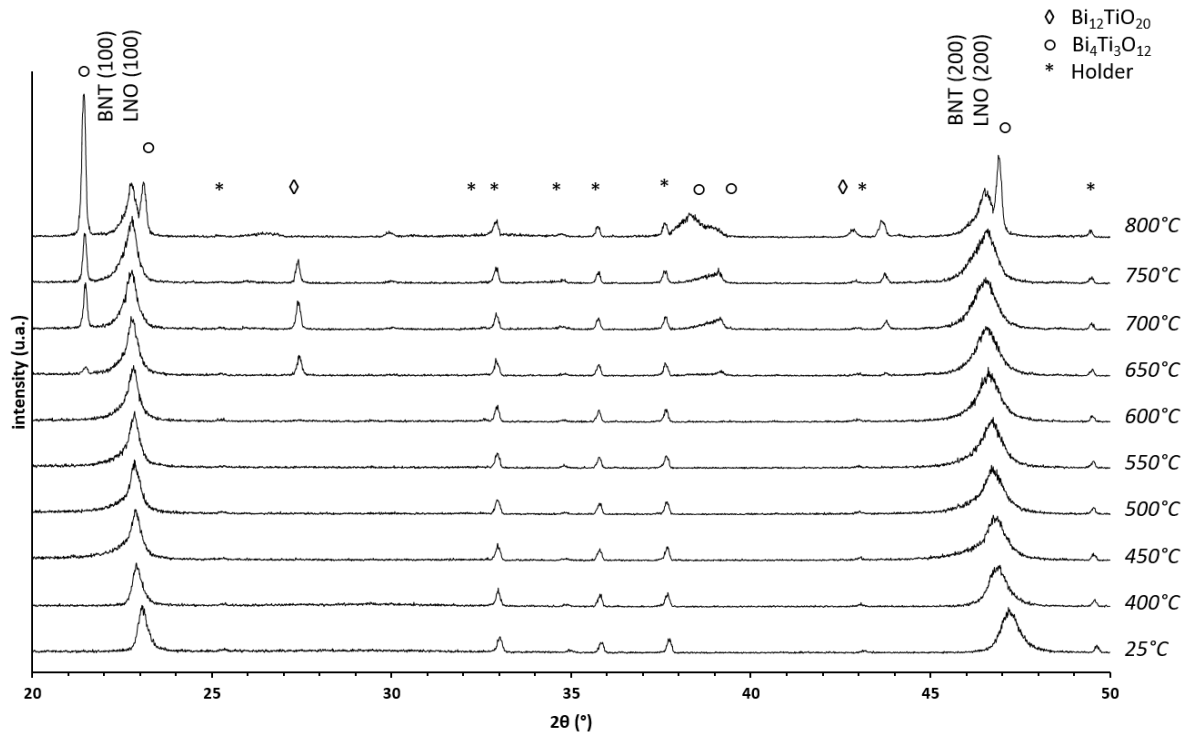


Figure II.23- Thermodiffractogrammes de rayons X montrant l'évolution du film déposé à R/2 de la cible 66/33 en fonction de la température de recuit

Nous ne pouvons conclure cette section dédiée à la cible riche en bismuth sans une étude de thermo-diffraction. La Figure II.23 présente l'évolution des diffractogrammes entre 350 et 800°C du film déposé à R/2. Tout comme pour les couches minces obtenues à partir des cibles 50/50 et 33/66, le film analysé ici est amorphe jusqu'à 400°C. Bien que cela ne soit pas très visible sur la figure, la cristallisation du BNT débute bien entre 400 et 450°C. Un examen approfondi des spectres montre qu'à 450°C un épaulement apparaît sur les pics (100) et (200) du LNO. Ces deux épaulements correspondent, comme on l'a vu précédemment, aux pics (100) et (200) du BNT. En augmentant la température, l'intensité de ces pics semble être constante. A priori, la composition du film ne permet pas une meilleure cristallisation du BNT. A 650°C, nous observons une cristallisation des phases secondaires riches en Bi : la $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ et la $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$. L'intensité des pics de ces 2 phases secondaires augmentent avec l'augmentation de la température jusqu'à 750°C. Au-delà de cette température, une transition de phase semble se produire. En effet, nous observons aux plus hautes températures, une forte augmentation de l'intensité des pics de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ au détriment de l'intensité des pics de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ qui disparaissent presque complètement au-delà de 750°C. En revanche, le BNT ayant cristallisé avant les 2 phases secondaires et atteint sa cristallisation maximale à 650°C, ne semble pas être

impactés par ce processus. A partir de ces éléments et de la diffusion de Bi à la surface, il semble que l'excès de Bi qui ne contribue pas à la cristallisation du film a tendance à migrer vers la surface du film.

VII. 4. Bilan sur l'impact de la composition de la cible

Cette étude était dédiée à l'influence de la composition de la cible, en particulier le Bi et le Na, sur les propriétés des films réalisés avec des conditions de dépôt et de recuit fixées. Elle a permis de mettre clairement en évidence les différents effets susceptibles d'apparaître si la composition du film s'écarte de la composition idéale $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. L'ensemble des observations peuvent se résumer ainsi :

- **Cible stœchiométrique (50/50)** : les films obtenus sont riches en Bi. Après recuit, on observe une cristallisation de la phase pérovskite du BNT mais également la formation des phases secondaires riches en Bi. Enfin, une faible diffusion de Bi vers la surface a été observée.
- **Cible enrichie en Bi (66/33)** : Avec un excès de Bi dans la cible, le comportement est similaire à celui observé avec la cible 50/50 : cristallisation de BNT avec de phases secondaires riches en Bi accompagnée par une diffusion de Bi vers la surface. À noter que l'excès de Bi dans la cible favorise davantage la formation des phases secondaires riches en Bi et la diffusion de Bi vers la surface.
- **Cible enrichie en Na (33/66)** : un enrichissement de Na dans la cible augmente le taux des ions Na^+ pulvérisés provoquant la dégradation des films déposés selon un processus de diffusion de ces ions vers l'interface film-substrat.

Quel que soit l'élément en excès (Bi ou Na) la phase pérovskite de BNT est présente. Simplement selon l'importance de la place prise par cet élément en excès, la phase de BNT représente une part plus ou moins importante du film et ceci influence nécessairement l'intensité des pics de BNT. De plus selon l'élément en excès (Bi ou Na) les comportements observés sont différents. En effet, l'excès de Na dans la cible conduit, après le dépôt, à une délamination du film due probablement à la diffusion des ions Na^+ à l'interface film-substrat. L'excès de Bi dans la cible provoque lors du recuit une diffusion et une accumulation de Bi à la surface du film pour former un réseau de dendrites.

Enfin, les analyses de thermo-diffraction de rayons X révèlent que la cristallisation du BNT débute toujours à une température comprise entre 400 et 450°C puis elle devient maximale à 650°C. Au-delà de 650°C, la cristallisation du BNT commence à se dégrader. Cette signature thermique ainsi que l'orientation préférentielle (100) du BNT ont été observé quelle que soit la cible utilisée. Sur la base de ces résultats, la température de recuit utilisée pour toute la suite de cette étude sera fixée à 650°C avec une vitesse de montée et descente de 3°C/min pour éviter la dégradation des films due à la différence de coefficient de dilatation entre substrat et films.

VIII. Influence de la pression à composition de cible fixée (50/50)

Dans la partie précédente, nous avons essayé d'ajuster la composition du film en suivant la voie (1) de notre protocole présenté sur la Figure II.11 qui consiste à ajuster la composition de la cible pour obtenir un film de BNT stœchiométrique. Cependant nous avons trouvé que l'ajustement de la composition du film par cette voie est quasiment impossible puisque des détériorations des films sont observées quelles que soient les cibles utilisées. En plus, nous avons observé que le film n'est pas homogène en composition puisque les compositions des films au centre et à R/2 sont différentes ce qui n'est pas en relation avec la composition de la cible mais plutôt avec le transfert des éléments de la cible vers le substrat. C'est donc la fonction de transfert qui doit être modifiée. Pour effectuer cette étude nous avons utilisé la cible 50/50.

En utilisant les paramètres de dépôts présentés dans le Tableau II-5, nous avons réalisé des dépôts de BNT d'épaisseur supérieure à 500 nm sur des poutres de 8 cm de longueur afin d'obtenir un profil de concentration (Figure II.24-a). L'objectif de ce profil est de déterminer la composition et la distribution spatiale (ou fonction de transfert) des éléments déposés à partir de la cible 50/50 sur le porte substrat. Les analyses quantitatives ont été réalisées en utilisant des standards de Bi, NaCl et Ti. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.24-b. Ces analyses WDS ont été menées sur un dépôt amorphe pour éviter la diffusion de Bi à la surface notamment au centre de la poutre ce qui peut fausser l'analyse.

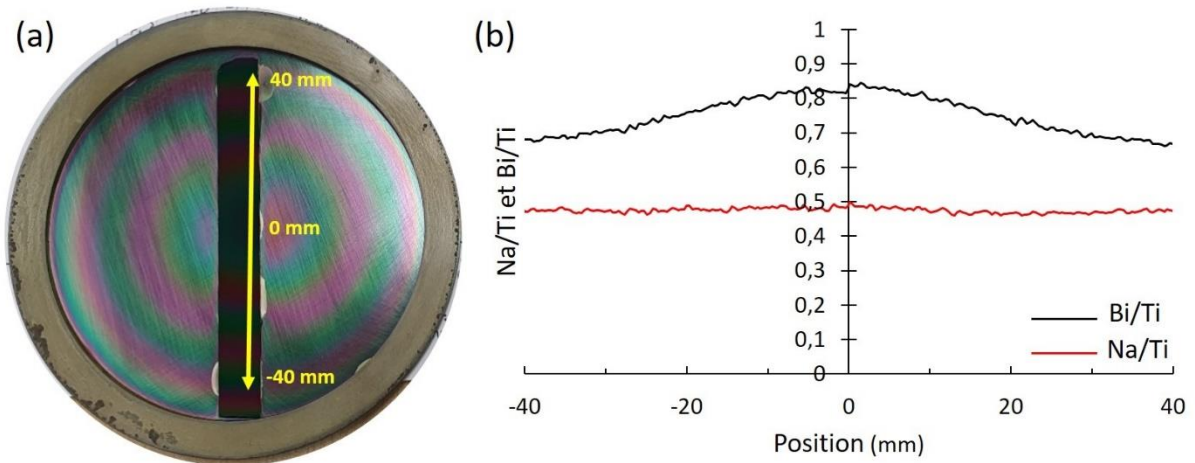


Figure II.24- a) Image montrant le dépôt de BNT sur une poutre à partir de la cible 50/50. b) profil de concentration Bi/Ti et Na/Ti obtenu par WDS sur un dépôt amorphe du BNT.

Le rapport Na/Ti est homogène tout au long de la poutre. Ceci est en accord avec les résultats EDS ; nous avons observé le même rapport Na/Ti entre les films au centre et à R/2. La valeur du rapport Na/Ti est cependant sous-estimée en EDS, pour rappel nous avons obtenu une valeur de 0.33-0.34. Précisons que pour notre première analyse EDS nous ne disposions pas encore des standards utilisés ici et que la couche n'était pas suffisamment épaisse pour éviter la contribution du substrat sur l'analyse quantitative. L'ensemble de ces raisons peut expliquer les variations de concentrations observées. L'analyse quantitative WDS montre un rapport Na/Ti d'environ 0.5 ce qui correspond à la composition de la cible. Autrement dit, les éléments Na et Ti sont correctement transférés de la cible vers le film sans perte d'élément et ils sont distribués de manière homogène sur toute la surface du porte substrat. Le rapport Bi/Ti quant à lui présente une forme gaussienne, typiquement observé en pulvérisation. Comme cela avait été mis en évidence avec les résultats EDS, le bismuth est plus concentré au centre avec un rapport Bi/Ti d'environ 0.82 (contre 0.85 par EDS). En s'éloignant du centre, la concentration de Bi diminue jusqu'à 0.67 à R/2 (contre 0.7 en EDS) pour atteindre 0.65 sur les bords de la poutre. Il est clair que quelle que soit la position sur la poutre, le rapport Bi/Ti obtenu dans le film est toujours supérieur à celui de la cible. Cet excès a été expliqué précédemment par le rendement de pulvérisation élevé du Bi par rapport à celui de Na et Ti. Concernant le profil du rapport Bi/Ti, il semble que les atomes de Bi pulvérisés sont moins dispersés quand ils traversent le plasma et conservent leurs directions d'éjection initiales. Etant un élément lourd, le Bi est plus difficile à être dévié que les éléments Na et Ti qui se répartissent davantage dans le plasma.

Ces nouvelles données WDS sont plus précises et montrent que l'écart des rapports Bi/Ti à compenser entre le film et la cible est très important. Elles mettent également en évidence la présence d'un gradient de composition notamment pour le Bi.

Afin d'homogénéiser la composition du film, nous avons décidé d'entreprendre la seconde voie de notre protocole (Figure II.11) qui consiste à étudier l'influence des conditions de dépôt tout en utilisant une cible stœchiométrique 50/50. Nous avons pris comme variable la pression car nous avons montré précédemment qu'elle impacte fortement la distribution des éléments lors de passage dans le plasma (libre parcours moyen) et que le Bi étant un élément lourd il est plus difficile à disperser. La pression semble donc le paramètre de dépôt la plus pertinent. La puissance est également une variable d'ajustement mais nous avons décidé de la maintenir à 100 W. En effet, ce paramètre ne peut impacter que faiblement la distribution du Bi dans le film. Nous nous appuyons ici sur les résultats obtenus pour le plomb (élément lourd également) dans le cadre de la croissance du PZT réalisée au sein de notre équipe [160].

Afin de mettre en évidence l'effet de la pression sur le transfert des éléments de la cible sur le substrat, nous avons réalisé des dépôts à différentes pressions : 3, 10 et 30 mTorr, les autres paramètres étant fixés aux valeurs utilisées précédemment. Ce balayage en pression devrait impacter essentiellement le Bi aussi bien à basse (3 mTorr) que haute pression (30 mTorr). Les dépôts ont été réalisés pendant 3 heures à chaque fois sur des échantillons fixés à deux positions ; au centre et à R/2. En dessous de 3 mTorr, le plasma est instable et risque de s'éteindre à tout instant. Dès 30 mTorr, nous avons observé une dégradation immédiate des films après la sortie du réacteur. Cet effet s'accroît au-delà de 30mT. Cette dégradation est accompagnée d'un changement de couleur du plasma vers l'orange. Ces observations nous rappellent les observations faites avec une cible enrichie en sodium décrites dans le paragraphe VII. 2, ce qui signifie qu'à partir de cette pression, le plasma s'enrichit très probablement d'ions Na^+ d'où la réapparition de cette dégradation des films. Nous nous sommes donc limités à une pression maximale de 30 mTorr.

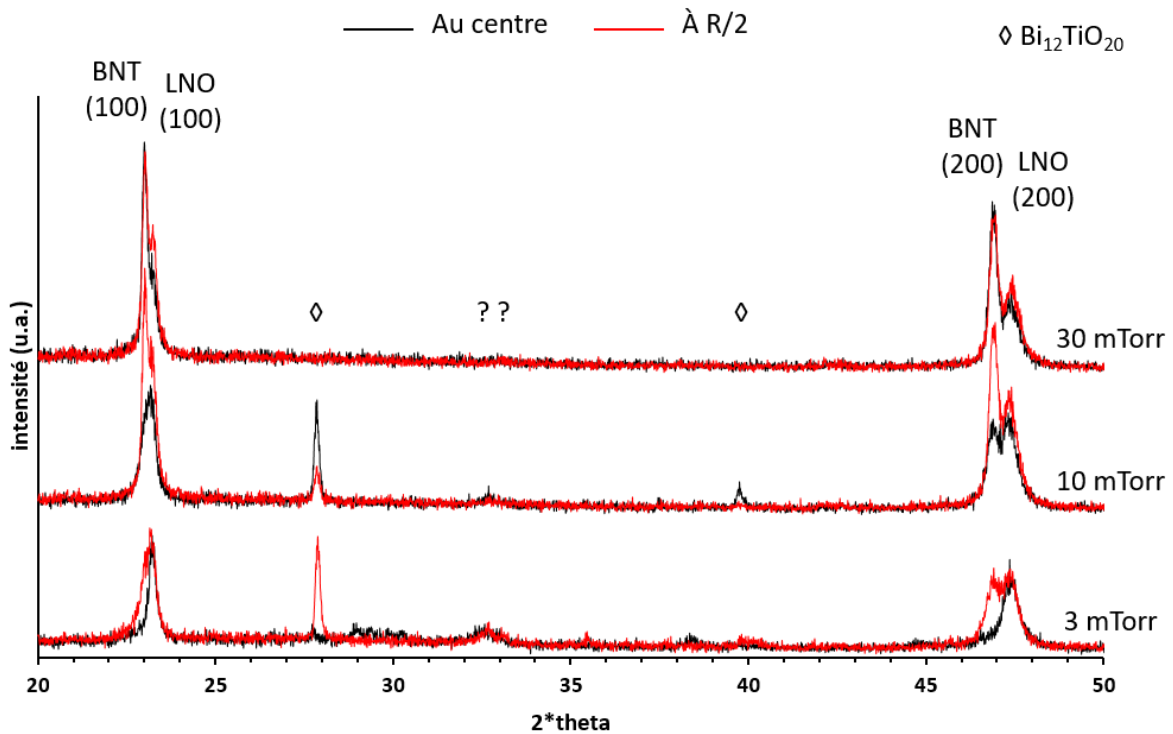


Figure II.25- Diagramme de diffraction de rayons X des films déposés au centre et à R/2 à différentes pressions de travail : 3, 10 et 30 mTorr. Les points d'interrogations représentent les pics qui n'ont pas été identifiés.

La Figure II.25 présente les diffractogrammes XRD de ces échantillons après le recuit à 650°C à l'air. A 3 mTorr, le film déposé au centre ne présente aucune cristallisation de BNT mais on détecte des pics de diffraction de faible intensité dont la nature n'a pas été identifiée. Cependant, ces pics apparaissent pour des films présentant un fort excès de bismuth puisqu'ils ont déjà été observés sur des films obtenus à partir de la cible riche en Bi (66/33). A R/2, le film présente une faible cristallisation de BNT ainsi qu'une cristallisation importante de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les prévisions sur le comportement du Bi. A cette pression le Bi éjecté de la cible a presque une trajectoire rectiligne (régime balistique) et il se retrouve en grande quantité au centre du substrat. A 10 mTorr, les films présentent un mélange de BNT et de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. On constate une meilleure cristallisation du BNT mais avec toujours des phases riches en Bi de quantité réduite par rapport à un film obtenu à 3 mTorr. A 30 mTorr, une amélioration en termes de cristallisation du BNT est observée, de plus aucune phase secondaire n'apparaît dans ce cas (ni au centre ni à R/2). Evidemment la comparaison de l'intensité des pics prend en compte l'épaisseur des films obtenus à 3, 10 et 30mT qui est bien sûr différente puisque l'épaisseur diminue avec l'augmentation de la pression. En outre, nous

constatons que la cristallisation obtenue à 30 mTorr est rigoureusement identique au centre et à R/2 ce qui montre une homogénéisation du Bi dans le dépôt. Cette homogénéisation démontre une meilleure dispersion du bismuth dans le plasma ce qui est en accord avec les lois qui régissent la phase de transfert des espèces dans le plasma où une augmentation de la pression tend à disperser les particules pulvérisées et homogénéiser le dépôt en particulier dans le cas des éléments lourds comme le bismuth.

Cependant à 30 mTorr, on détecte les défauts induits par un excès de Na. Des petites bulles se sont formées à la surface du film après la sortie du bâti. Ensuite, ces bulles ont augmenté de volume pendant le recuit conduisant à un décollage partiel du film. La Figure II.26-a montre la tranche d'un film amorphe déposé à 30 mTorr. Cette photo MEB illustre la mauvaise adhérence du film provoquée par la diffusion des ions de Na^+ vers l'interface, ce qui se traduit par des fissures ainsi qu'un décollage local du film pendant le recuit comme le montre la Figure II.26-b. La réapparition de la dégradation liée aux ions Na^+ peut être expliquée par une augmentation de la densité des ions Na^+ dans le plasma associé à l'augmentation de la pression.

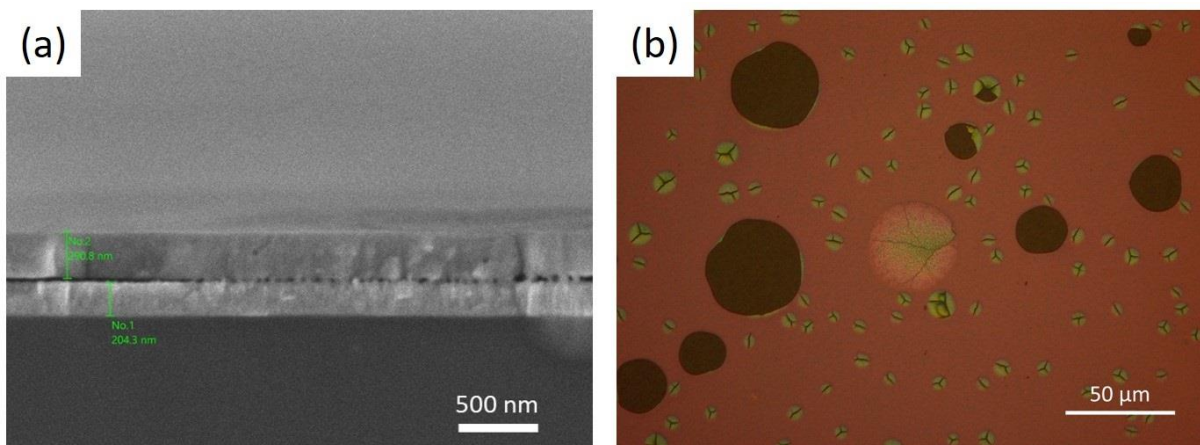


Figure II.26- a) image MEB de la tranche d'un film amorphe déposé à 30 mTorr. b) image optique de la vue de surface du film après recuit.

L'influence de la pression sur la composition du film n'a certes pas été plus poussée dans la mesure où le film se dégrade rapidement (augmentation du taux des ions Na^+) mais il apparaît clairement qu'une pression de travail de 30 mTorr permet une meilleure distribution du Bi dans le dépôt. Elle permet donc de réduire l'excès de bismuth puisque les phases secondaires riches en Bi disparaissent mais ce n'est pas pour autant que le film devient stœchiométrique ; en effet nous observons une faible diffusion de Bi à la surface du film pendant le recuit ce qui est un signe de la présence d'un léger excès de bismuth. Par contre, et malgré ces avantages observés,

à 30 mTorr les effets induits par les ions Na^+ apparaissent. Ainsi, des études complémentaires sont nécessaires pour résoudre ce problème de formation et de diffusion des ions de Na^+ (analyse de plasma, polarisation du substrat...). N'ayant pas les moyens pour faire ces études, nous avons décidé de maintenir une pression de 10 mTorr pour la suite de notre étude pour éviter toute éventuelle dégradation des films à plus haute pression.

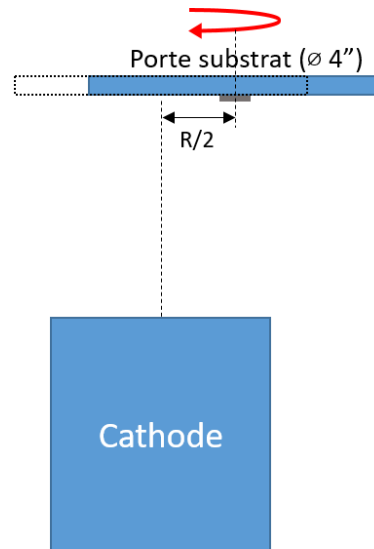


Figure II.27- Schéma représentatif de la configuration utilisé pour un dépôt hors axe.

Toutefois, une autre solution pourrait être envisageable pour contourner cette distribution inhomogène du Bi, elle consiste à déposer sur un porte substrat désaxé d'une distance de $R/2$ et la mise en rotation du porte substrat comme le montre la Figure II.27. Cette configuration permettrait d'homogénéiser à la fois l'épaisseur du film et la distribution du Bi dans le dépôt, mais ne permettra pas évidemment de réduire un éventuel excès de bismuth dans le film en fonction de la cible utilisée. Nous n'avons pas mis en œuvre cette approche, elle le sera lorsque nous aurons une meilleure maîtrise des dépôts. Nous nous focalisons plutôt sur la possibilité de réduire la quantité du Bi dans le film sans modifier ni la composition de la cible ni la pression du travail ; cette solution fera l'objet du chapitre suivant.

IX. Conclusion :

Ce chapitre porte sur la croissance de couches minces de BNT par pulvérisation cathodique rf magnétron et sur l'influence de la composition de la cible et des conditions de dépôt sur les propriétés des films déposés.

La grande difficulté dans la croissance du BNT réside dans le contrôle précis de sa composition, puisque seule la composition $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ présente un intérêt potentiel. Dans ce chapitre, notre objectif a donc été de chercher à contrôler la composition du film de BNT à partir de celle de la cible pour atteindre une composition stœchiométrique du film. Nous avons donc étudié l'influence de la composition de la cible sur les propriétés du film. Un excès de Bi a été obtenu dans les films déposés à partir d'une cible stœchiométrique. Une diminution du taux de Bi dans la cible (ou une augmentation du taux de Na) conduit à une dégradation du film provoquée par le sodium probablement due à une diffusion des ions Na^+ vers l'interface film/substrat. En revanche, une augmentation du taux de Bi (ou une diminution de Na) dans le film induit un excès de Bi dans le film qui va diffuser à la surface du film pendant le recuit. La démonstration est faite que la croissance d'un film de BNT à composition contrôlée par pulvérisation cathodique n'est pas simple et que des effets surprenants apparaissent. Ils sont associés à la présence de Bi et Na, des éléments dont nous n'avons pas de recul.

Ensuite, l'influence de la pression de travail a été étudiée à partir d'une cible 50/50. Nous avons observé qu'une augmentation de la pression de 3 à 30 mTorr permet de mieux disperser le bismuth, comme il était prévisible, dans le plasma. Néanmoins, nous avons été confrontés à la dégradation du film lié aux ions sodium qui apparaît en augmentant la pression. Nous avons donc adopté pour la suite de nos études les dépôts à 10 mTorr.

Enfin, la composition du film doit être ajusté sans modifier la composition de la cible ni la pression. Un paramètre clé qui sera étudié est la température du substrat. Nous rappelons que nous avons observé une forte chute de la vitesse de dépôt quand la température du substrat est de 200°C . Ceci ne peut être que le résultat d'un changement de la composition du film déposé. Une étude plus approfondie sur l'influence de la température sera donc détaillée dans le chapitre suivant.

**Chapitre III : Croissance et contrôle de
la composition des films de BNT : de
l'ex-situ vers l'in-situ**

I. Introduction

Les résultats décrits dans le chapitre II mettent en évidence des difficultés majeures, rarement rencontrées et discutées dans la littérature concernant le comportement du Bi et du Na dans le plasma et sur le substrat. Par ailleurs, un écart important entre la composition de la cible et la composition du film a été mis en évidence. Elle s'explique par un rendement de pulvérisation élevé du Bi par rapport aux autres éléments et le fait que le Bi est un atome lourd. En effet, nous avons observé un excès de bismuth lorsqu'une cible stœchiométrique est utilisée. On constate également une distribution inhomogène du bismuth déposé avec une quantité plus importante au centre et qui diminue en périphérie. Les tentatives d'ajustement de la composition du film, en agissant sur la composition de la cible (à conditions de dépôts fixées) ou la pression de travail, ont permis de mettre en évidence l'apparition de plusieurs effets secondaires indésirables que nous avons tentés de comprendre et notamment les différents mécanismes à l'origine de ces effets. Par contre nous n'avons pas réussi à modifier et surtout à contrôler le Bi.

Ce troisième chapitre consiste à étudier l'influence de la température du substrat sur la composition du film. Pourquoi ce choix ? il résulte de l'observation faite précédemment qui a montré une chute de l'épaisseur du film en fonction de la température du substrat. Cette variation d'épaisseur est-elle accompagnée d'une variation de composition ? Ce comportement, à basse température doit trouver une explication. Dans ce cadre, ce chapitre s'articule selon deux volets principaux.

Dans un premier temps, à partir d'une cible stœchiométrique, nous avons étudié l'influence de la température du substrat sur la vitesse de dépôt et les propriétés physicochimiques des films. Cette étude indique clairement que la température du substrat est un paramètre qui permet de contrôler efficacement la composition du film. Il a donc été possible d'établir un procédé de dépôt de BNT par la voie ex-situ : la composition du film est celle que l'on souhaite obtenir (50/50) et la structure purement pérovskite.

Ensuite et à partir de cibles enrichies en bismuth, nous avons mis à profit cette approche pour tenter de déposer des films par la voie in-situ c'est-à-dire, l'obtention de films de BNT cristallisés dans la bonne phase cristalline dès la sortie du réacteur sans l'étape de recuit post-dépôt. C'est le couple (température du substrat, %Bi en excès dans la cible) qui conditionne le

succès des dépôts in situ. Les résultats et les différentes difficultés de cette méthode sont commentés.

II. Influence de la température du substrat sur les propriétés des films : cible 50/50

Dans le paragraphe VII du chapitre II, nous avons décrit la dégradation du film provoquée par l'augmentation du taux du sodium dans la cible et les origines possibles de ce comportement. L'une des hypothèses, concernait l'humidité résiduelle présente sur le substrat. Pour vérifier cette hypothèse, des dépôts ont été effectués en chauffant modérément le substrat à 200°C avec l'idée de limiter ou supprimer la présence d'eau résiduelle. A notre grande surprise, nous avons constaté une forte variation de l'épaisseur des films par rapport à un film déposé sans chauffage, l'épaisseur mesurée est de 20% plus faible par rapport à un film déposé sans chauffage pour un même temps de dépôt. Il est bien connu qu'une réduction de la vitesse de dépôt et par conséquent une réduction de l'épaisseur des films, peut se produire quand les dépôts se font en température mais nous sommes ici à très basse température, avec un film dans un état toujours amorphe, et donc l'épaisseur du film ne doit pas être impactée. Elle est affectée pour des températures voisines de la température de cristallisation du matériau déposé. Dans ce cas on parle soit de la densification/cristallisation du film, soit de la désorption ou de l'évaporation d'un ou de plusieurs éléments déposés. Cependant dans notre cas, les dépôts ont été effectués à 200°C donc une température bien inférieure à la température de cristallisation (450°C). Enfin nous avons effectué ces dépôts à 200°C avec différentes cibles : 50/50, 66/33 et 33/66 et sur divers substrats. La variation d'épaisseur a été observée quelle que soit la configuration cible/substrat. Cette réduction d'épaisseur ne peut pas être expliquée par une ré-évaporation d'un ou de plusieurs éléments constitutifs du BNT, nous sommes bien trop bas en température. Il est bien connu que les éléments Na et Bi sont volatils mais pour des températures beaucoup plus élevées (au-delà de 700°C) ce qui ne justifie donc pas cette forte réduction d'épaisseur constatée à 200°C.

Pour tenter de comprendre l'origine de cette diminution de l'épaisseur, nous avons décidé de réaliser une étude physico-chimique des films en fonction de la température du substrat tout en maintenant constant les autres paramètres de dépôt. Compte tenu des paramètres de dépôt, l'impact du plasma sur le porte-substrat induit un échauffement du substrat à 150°C (mesurée

par le thermocouple situé à la face arrière du porte substrat) associé au bombardement permanent du porte-substrat par les espèces du plasma. Cette température de 150°C est atteinte après environ 30 min de dépôt et demeure constante tout au long du dépôt (3h). Il nous a donc été impossible d'étudier des températures plus basses. A l'opposé, pour des températures supérieures à 240°C, nous observons un effet de décollage total ou partiel du film pendant le dépôt associé à priori à la formation des porosités au niveau de l'interface film/substrat comme nous allons le voir dans ce paragraphe. Ces limitations techniques nous ont donc imposé une plage de température de dépôt comprise entre 150°C et 240°C. A noter que le porte substrat est chauffé par une résistance électrique en forme de spirale planaire située derrière le porte substrat et la température est mesurée par un thermocouple situé entre l'élément chauffant et le substrat. Evidemment ces températures peuvent être légèrement différentes de la température réelle de l'échantillon. Cependant, nous avons vérifié au cours de nos campagnes de dépôt que, dans les conditions utilisées dans nos expériences, la mesure de température est reproductible et sensible à de faibles variations. A noter que les substrats sont collés sur le porte substrat avec de la laque d'argent pour assurer un bon transfert thermique entre le porte substrat et le substrat. Après le dépôt, les films ont été recuits à 650°C sous air. Cette température a été définie suite à nos précédentes analyses de thermo-diffraction présentées dans le chapitre II qui montrent que le BNT présente une cristallisation maximale à 650°C. Le recuit a été réalisé dans un four tubulaire conventionnel avec des vitesses de montée et de descente de 3°C/min avec un palier d'une heure à 650°C pour assurer une cristallisation complète du film.

Il faut noter que cette étude a été réalisée sur la position R/2 du porte substrat puisque la perspective de notre travail est d'essayer d'homogénéiser le dépôt par un désaxement de R/2 et une mise en rotation du porte substrat comme nous l'avons préconisé dans le chapitre II.

II. 1. Évolution de la vitesse de dépôt

Cette partie s'intéresse à l'impact de la température du substrat sur la vitesse de dépôt ; les films sont déposés à partir d'une cible 50/50 sur des substrats LNO/SiO₂/Si et le temps de dépôt est fixé à 3 heures.

Après les dépôts, l'épaisseur des différents films est systématiquement relevée avant et après le recuit afin de s'assurer que l'effet discuté précédemment se produit bien durant le dépôt (à faible température) et non durant le recuit (à haute température). Ces mesures d'épaisseur sont réalisées à l'aide d'un profilomètre puis confirmées par des analyses MEB. La Figure III.1-a

montre l'évolution de l'épaisseur des films en fonction de la température du substrat. La courbe de couleur noir représente les relevés effectués avant le recuit alors que celle de couleur rouge représente les relevés effectués après le recuit. Pour chaque température, une dizaine de dépôts ont été effectués. Cela nous a permis de collecter suffisamment de données (représentées par la barre d'erreur sur Figure III.1-a) pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. En outre, ces données ont permis d'estimer la vitesse moyenne de dépôt en fonction de la température du substrat, l'évolution de cette vitesse est reportée sur la Figure III.1-b.

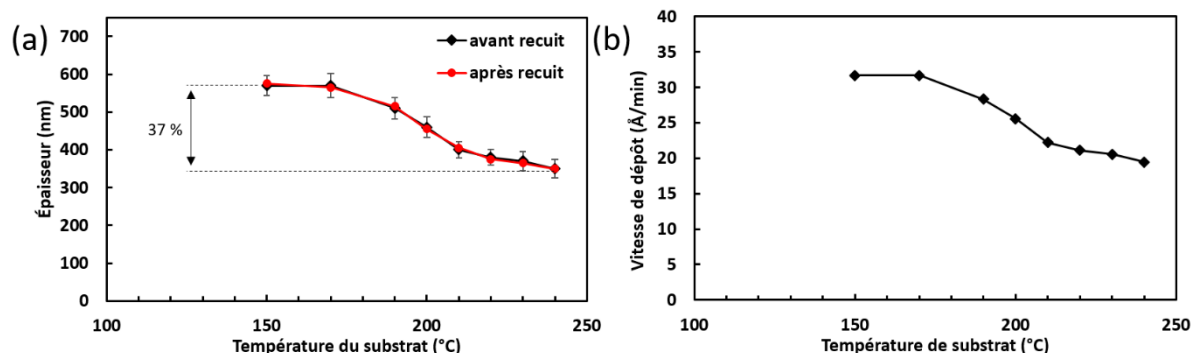


Figure III.1- Evolution de l'épaisseur des films amorphes et recuits (a) et la vitesse de dépôt (b) en fonction de la température du substrat à temps de dépôt constant de 3 heures.

Premièrement, sur la Figure III.1-a, nous constatons que l'épaisseur des films de BNT n'est pas impactée par le recuit de cristallisation. Concernant l'évolution en fonction de la température de dépôt, on constate que les films déposés à des températures de substrat comprises entre 150 et 170°C présentent la même épaisseur (570 nm) et, par conséquent, la même vitesse de dépôt de 32 Å/min. Pour des températures supérieures à 170°C, l'épaisseur passe de 570 nm à 350 nm à 240°C. Cette réduction d'épaisseur représente 37% de l'épaisseur du film déposé à froid (150°C). Ces valeurs d'épaisseurs correspondent respectivement à des vitesses de dépôt de 32 Å/min et 20 Å/min.

Les réductions de vitesses de dépôt observées sont importantes et tout à fait inattendues à des températures aussi basses. Comme précisé précédemment, les températures étudiées sont bien inférieures à la température de cristallisation du BNT (~ 425°C) ; les films sont tous amorphes à la sortie du bâti et il ne peut donc pas s'agir d'une densification du film. Notons par ailleurs que le même comportement a été observé en utilisant d'autres types de substrat (Si, SiO₂/Si et Pt/TiO_x/SiO₂/Si). Enfin, nous n'avons trouvé aucun article issu de la littérature du BNT rendant compte de ce comportement. Il était donc crucial à ce stade d'investiguer davantage sur ce point.

Dans les paragraphes qui suivent, des analyses supplémentaires sont réalisées dans le but de comprendre l'origine de ces observations.

II. 2. Évolution de la composition

Compte tenu de cette dépendance avec la température de dépôt et dans la mesure où la vitesse de dépôt est fonction des espèces arrivant sur le substrat, il est fort probable qu'un ou plusieurs éléments constitutifs du BNT soient impactés par la variation de la température du substrat. C'est pourquoi nous nous sommes engagés dans une campagne d'analyse de composition des films par WDS en fonction de la température du substrat. Une nouvelle série de dépôt a donc été réalisée d'une part pour satisfaire aux exigences techniques du WDS (notamment concernant l'épaisseur minimale des films) et d'autre part pour disposer à la fois d'échantillons amorphes et cristallisés. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure III.2).

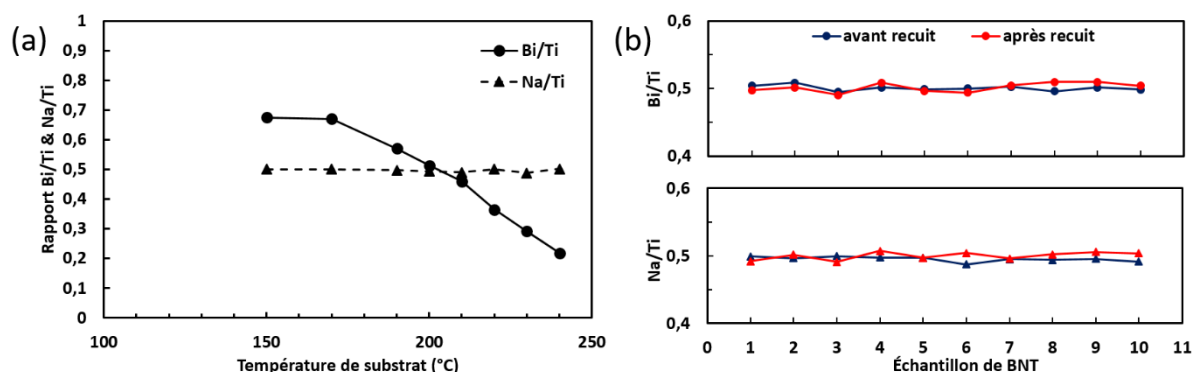


Figure III.2- a) évolution des rapports Bi/Ti et Na/Ti en fonction de la température du substrat. b) évolution de la composition des films de BNT déposés à 200°C avant et après recuit.

La Figure III.2-a présente l'évolution des rapports Na/Ti et Bi/Ti en fonction de la température du substrat. Entre 150 et 170°C, on retrouve un excès de Bi dans le film avec un rapport Bi/Ti = 0.67 alors que le rapport Na/Ti = 0.5 est en accord avec la composition stœchiométrique de la cible. Comme nous l'avons précisé précédemment, cet excès de Bi dans le film peut s'expliquer par le rendement de pulvérisation de Bi plus élevé par rapport à ceux de Na et Ti (Figure 3-b du chapitre 2). En augmentant la température du substrat, nous constatons que le rapport de Na/Ti reste constant sur toute la gamme de température étudiée. Par contre, le rapport Bi/Ti diminue fortement avec une faible augmentation de la température du substrat, il passe de 0.67 à 170°C à environ 0,5 à 200°C ; un film de BNT stœchiométrique est ainsi obtenu à

cette température. Au-delà de 200°C, le rapport Bi/Ti continue de diminuer pour former des films déficitaires en Bi, ce rapport atteint alors 0,22 à 240°C.

Comme pour la mesure des épaisseurs, l'analyse de composition des films a été réalisée avant et après le recuit. Les éléments Bi et Na sont connus pour leur forte volatilité pendant les traitements thermiques à hautes températures, il nous semblait donc nécessaire de vérifier si la stœchiométrie de nos films était impactée par le recuit. La Figure III.2-b montre l'évolution de la composition de différents films de BNT stœchiométriques déposés à 200°C avant et après recuit. Ces résultats montrent qu'aucune modification sur la composition des films n'a été observée après recuit et que la stœchiométrie de nos films est conservée après le recuit à 650°C.

D'après ces résultats, il est clair que seul le Bismuth a été impacté par la température du substrat. Par conséquent, les variations de la vitesse de croissance résultent très certainement d'une diminution de la quantité de Bi dans le film. Le seul paramètre, qui peut relier la concentration de Bi dans le film et la température du substrat, est le coefficient de collage du Bismuth. Ce paramètre semble être très sensible à la température du substrat même à basse température. Il est important de noter qu'à ces basses températures, les coefficients de collage des autres éléments (Ti et Na) ne sont pas affectés. Nous avons tenté d'étudier le comportement du bismuth seul en utilisant une cible de Bi_2O_3 . Des différents dépôts ont été réalisés à des températures allant de la température ambiante jusqu'à 350°C, mais nous n'avons pas réussi à en tirer des conclusions. En effet, les films de Bi_2O_3 déposés sont déjà cristallisés dès la sortie du réacteur même sans chauffage du substrat. Cette cristallisation favorise donc l'incorporation du bismuth dans la structure cristalline et ne permet pas de mettre en évidence le même comportement observé dans le cas du BNT où le film étant amorphe le Bi n'est engagé dans aucune liaison chimique.

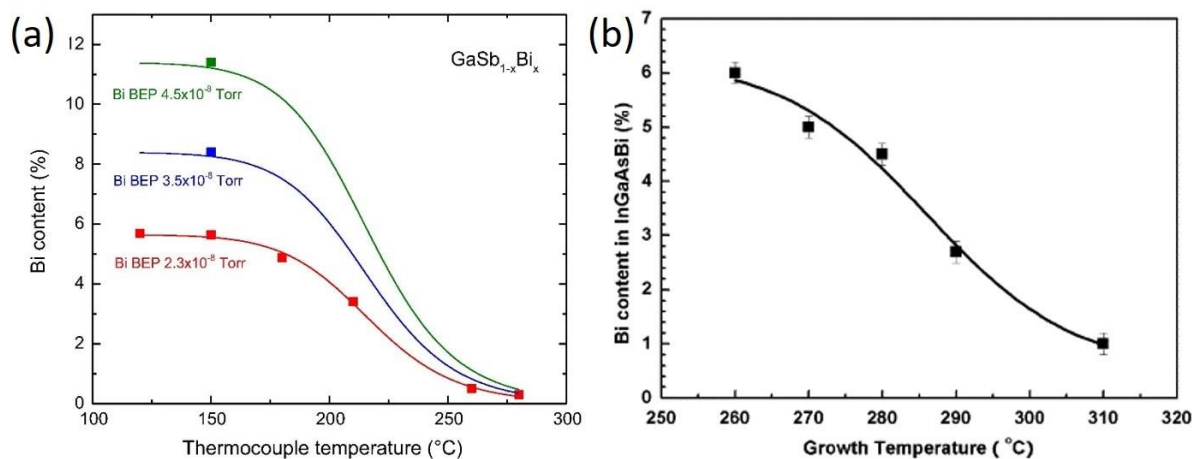


Figure III.3- Evolution de la teneur en bismuth dans les films de $GaSb_{1-x}Bi_x$ (a) et $InGaAsBi$ (b) déposés par MBE en fonction de la température du substrat [161,162].

Cette propriété du bismuth a déjà été observée avec d'autres matériaux à base de Bi comme le $BiFeO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BiSrCaCuO$ ou le $GaSbBi$ déposés par différentes techniques de dépôt comme la MBE [161–164] et la pulvérisation cathodique [165–167]. Les Figure III.3-a et b présentent les évolutions de la teneur en bismuth des films de $GaSb_{1-x}Bi_x$ et $InGaAsBi$ déposés par MBE. Ces figures montrent bien la forte dépendance de la teneur en Bi en fonction de la température même dans des gammes de température assez basses. Les auteurs indiquent que cette diminution de bismuth est associée à la désorption du bismuth qui s'amplifie avec l'augmentation de la température de substrat.

II. 3. Évolution de la cristallisation

Les films déposés à différentes températures de substrat ont été recuits à 650°C sous air dans un four conventionnel. La Figure III.4 montre les diffractogrammes XRD des différents films en fonction de la température du substrat. Les films de BNT d'épaisseurs 570 nm déposés à 150°C et jusqu'à 170°C sont cristallisés dans la phase pérovskite et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (100) avec la présence d'une phase secondaire riche en Bi ($Bi_{12}TiO_{20}$). La formation des phases riches en Bi est en accord avec les résultats WDS présentés auparavant qui montrent un excès de Bi dans ces films. En augmentant la température du substrat jusqu'à 190°C, la phase secondaire riche en Bi disparaît. Le film de 510 nm d'épaisseur présente ainsi une cristallisation pure dans la phase pérovskite et on constate une augmentation de l'intensité des pics (100) et (200). A 200°C, l'intensité des pics du BNT continue à augmenter malgré la réduction continue de l'épaisseur du film (450 nm). Cette

amélioration de la cristallisation peut s'expliquer par la composition stœchiométrique du film confirmée par WDS à cette température du substrat. De plus rappelons que le recuit n'impacte pas la composition du film (Figure III.2-b). Etant données que les quantités de Na et Ti sont les mêmes jusqu'à cette température (200°C), on pouvait s'attendre à obtenir une quantité de BNT cristallisé identique entre 150 et 200°C. Cependant, l'excès de bismuth présent dans les films déposés aux températures inférieures à 200°C favorise la formation des phases secondaires riches en Bi au détriment donc de la phase pérovskite du BNT. Ceci explique l'amélioration de la cristallisation du BNT avec l'augmentation de la température du substrat et à 200°C tout le film cristallise dans la seule et unique phase pérovskite. Pour des températures de dépôt au-dessus de 200°C, l'intensité des pics de BNT diminue à mesure que l'épaisseur du film diminue jusqu'à 240°C. A cette température (240°C), les pics de BNT semblent avoir complètement disparu. De plus, de nouveaux pics issus d'une phase secondaire riche en sodium se sont formés (probablement le $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). La dégradation de la cristallisation du BNT dans le film et la formation d'une phase secondaire riche en Na à 240°C, sont justifiées par le déficit en Bi dans ce film ($\text{Bi}/\text{Ti} = 0,2$ d'après la Figure III.2-a). Avec ce déficit, moins de BNT par rapport au film déposé à 200°C peut être cristallisé dans le film et le reste des éléments sont dans l'état amorphe (pas d'autres phases cristallisées entre 210 et 230°C) ou forment des autres phases comme le $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ quand la teneur en Bi devient très faible dans le film (à 240°C).

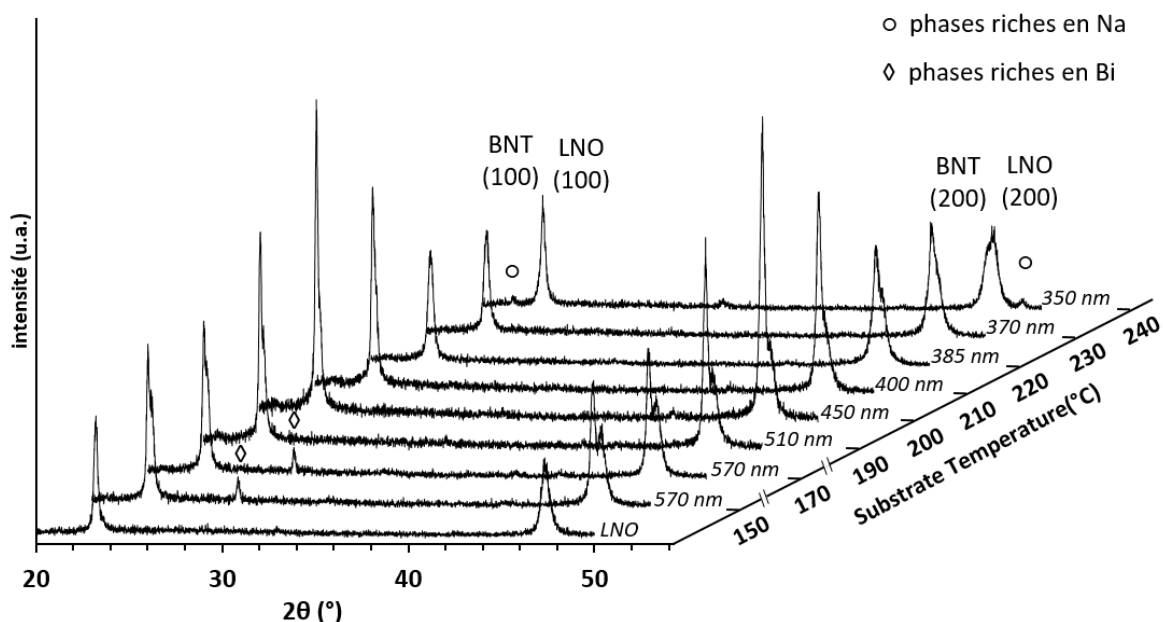


Figure III.4- évolution de cristallisation des films de BNT déposés à différentes températures après recuit à 650°C sous air.

Cette grande diversité dans la cristallisation des différents échantillons confirme que la température du substrat affecte significativement la composition des films. En effet, on observe des phases riches en Bi à la température la plus basse de la gamme étudiée, des phases riches en Na à la température la plus élevée en passant à 200°C par une phase pérovskite pure.

II. 4. Évolution de la microstructure

La microstructure et la morphologie des films sont également impactées par la température du substrat et par conséquent par la variation de composition. La Figure III.5 regroupe les images MEB obtenues après un recuit à 650°C pour chaque film déposé aux différentes températures du substrat. L'angle d'observation choisi permet de visualiser à la fois la surface et la tranche de ces films.

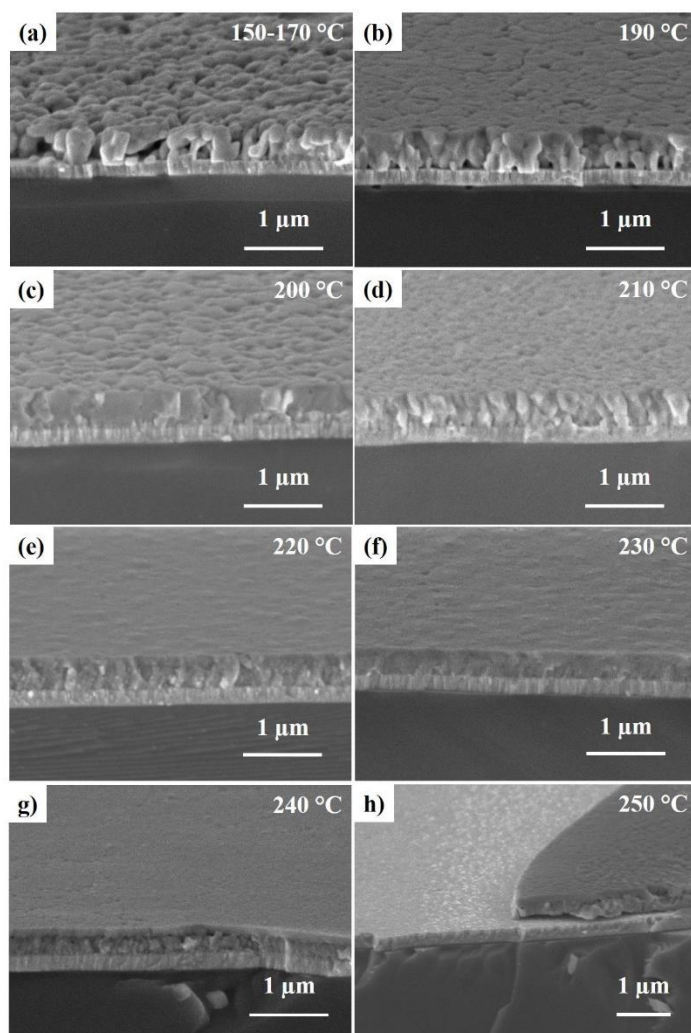


Figure III.5- les images MEB de la cross-section et de la surface des films déposés à : a) 150-170 °C, b) 190 °C, c) 200 °C, d) 210 °C, e) 220 °C, f) 230 °C, g) 240 °C et h) 250°C.

Les films déposés à des températures allant jusqu'à 170°C présentent une microstructure granulaire ainsi qu'une porosité constatée à l'interface BNT/LNO (Figure III.5-a). Ces porosités se manifestent par la formation de cavités entre les grains susceptibles de remonter parfois jusqu'à la surface de la couche mince. Bien que non représenté sur la Figure III.5-a étant donnée l'échelle actuelle du cliché MEB, le film présente en surface des agglomérats (ou gouttelettes) de Bi. Ces observations ont été décrites précédemment dans le cas d'une cible riche en bismuth (voir paragraphe VII. 3 du Chapitre II :). Dans le cas présent (cible stœchiométrique) la densité de ces agglomérats est beaucoup plus faible par rapport à une cible riche en bismuth, mais on peut supposer que le processus est le même. Ainsi au cours du recuit, une partie de Bi est consommée pour former le BNT et les phases secondaires riches en bismuth. L'excédent qui n'a pas contribué aux différentes cristallisations s'accumule aux joints de grains où des cavités se forment. Après quoi, le bismuth diffuse en surface pour former les agglomérats constatés. Pour une température de dépôt de 190°C, le film est relativement dense bien que l'on observe encore un peu de porosités à l'interface BNT/LNO qui résultent de la diffusion de l'excès de Bismuth présent dans ce film en surface. Ensuite, pour un dépôt à 200°C, le film de BNT présente une microstructure dense avec de larges grains sans aucune diffusion de bismuth à la surface. L'amélioration des propriétés cristallines et microstructurales à cette température est cohérente compte tenu de la composition stœchiométrique du film obtenue à cette température du substrat qui favorise une cristallisation complète du film dans la phase pérovskite du BNT. Le film déposé à 210°C, présente toujours une structure dense mais on observe une tendance à la diminution de la taille de grains (Figure III.5-d). A partir de 220°C, la microstructure granulaire du film a tendance à disparaître comme on peut le voir sur les Figure III.5-e et 3-f. La disparition de la microstructure coïncide avec l'absence de cristallisation constatée sur ces films (voir les diffractogrammes de la Figure III.4) qui résulte du fait que le film devient déficitaire en Bi. Ainsi, moins de BNT se cristallise dans le film et le reste est a priori en état amorphe ce qui peut expliquer l'absence d'une microstructure. A 240°C, le film présente une microstructure formée de deux couches ; une couche poreuse en contact avec le LNO et une couche plus dense en surface. Il faut bien noter que cette microstructure poreuse était présente même avant le recuit. Au-delà de 240°C, nous observons un décollement partiel ou total du film pendant le dépôt. Ce décollement pendant le dépôt se produit à chaque fois que le film devient très déficitaire en bismuth comme on va le voir dans la suite de ce chapitre et coïncide avec la formation d'une couche poreuse pendant le dépôt à l'interface film/substrat. Une hypothèse

peut être faite pour expliquer ce comportement est que ce décollage soit lié à la présence de sodium à l'état « libre » qui réagit avec son environnement et provoque ces porosités.

Notons qu'il est bien connu que la température du substrat a un grand impact sur les propriétés microstructurales du film, mais ceci est vrai quand le film déposé est déjà cristallisé. Dans notre cas, tous les films déposés entre 150°C et 240°C sont amorphes puis ils subissent le même recuit de cristallisation. Ainsi, les différentes microstructures observées ici sont principalement liées à la composition des films qui varie fortement avec la température du substrat. Pour des températures inférieures à 200°C, les films sont excédentaires en bismuth et présentent une microstructure granulaire avec des porosités causées par la diffusion du bismuth vers la surface. À 200°C, le film est stœchiométrique ce qui permet une bonne cristallisation où tous les éléments présents dans le film contribuent à la cristallisation, le film obtenu est alors bien dense. Au-delà de 200°C, le film de BNT manque de bismuth ce qui se traduit par une dégradation de la cristallisation et le film reste en grande partie amorphe (du Na et du Ti qui n'ont pu participer à la formation du BNT).

II. 5. Comparaison des dépôts réalisés à froid et à 200°C

Pour comparer les échantillons déposés à froid (sans chauffage du substrat) et à 200°C, des analyses STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) ont été réalisées. Ce microscope dispose également d'un système d'analyse qualitative EDS/TEM.

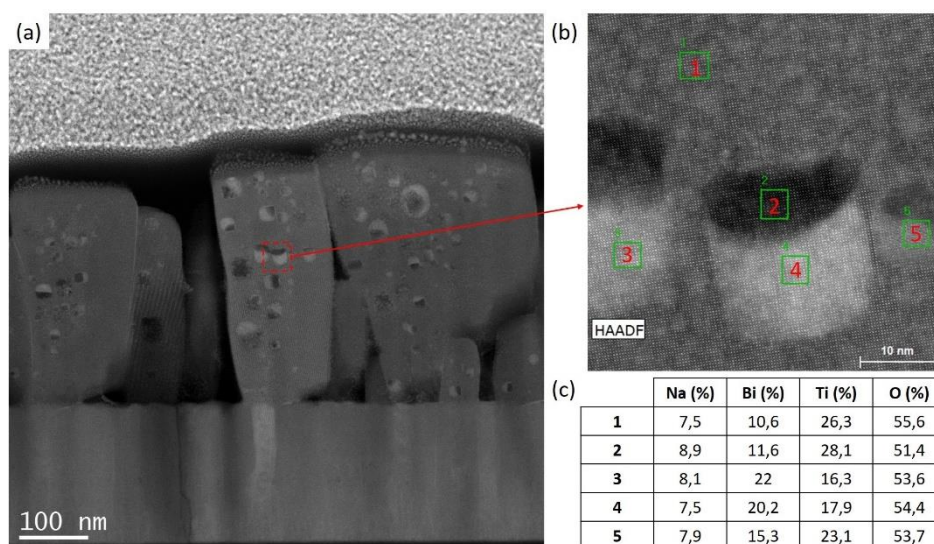


Figure III.6- a) Images STEM réalisés sur le BNT déposé à froid à la position R/2. b) image agrandie des défauts observés dans les grains où des analyses EDS ont été réalisées. c) Tableau récapitulatif des résultats EDS.

La Figure III.6-a montre l'image STEM d'un film déposé à froid. On y retrouve les cavités que nous avons décrites au paragraphe II (voir cliché MEB de la Figure III.5-a). On distingue également au sein des grains une certaine densité de « défauts » de différentes tailles (entre 10-50 nm) qui apparaissent sur l'image STEM comme des sphères blanchâtres. Pour tenter d'interpréter la nature de ces défauts une analyse EDS a été réalisée sur différentes zones afin de comparer la composition du défaut avec celle du grain (Figure III.6-b). Rappelons que cette analyse EDS est qualitative mais elle permet de réaliser une comparaison sur le même échantillon. Les analyses réalisées sur les zones 1 et 2 (le grain) montrent une composition très proche avec (~8% Na, ~11% Bi, ~27% Ti et ~55% O) tandis que celles réalisées sur les zones 3, 4 et 5 (le défaut) montrent une composition beaucoup plus riche en Bi et plus pauvre en Ti (~8% Na, ~20% Bi, ~16% Ti et ~54% O). Compte tenu de ces éléments, il est probable que ces défauts riches en bismuth correspondent aux phases secondaires « $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ » identifiées précédemment sur les diffractogrammes présentés dans la Figure III.4.

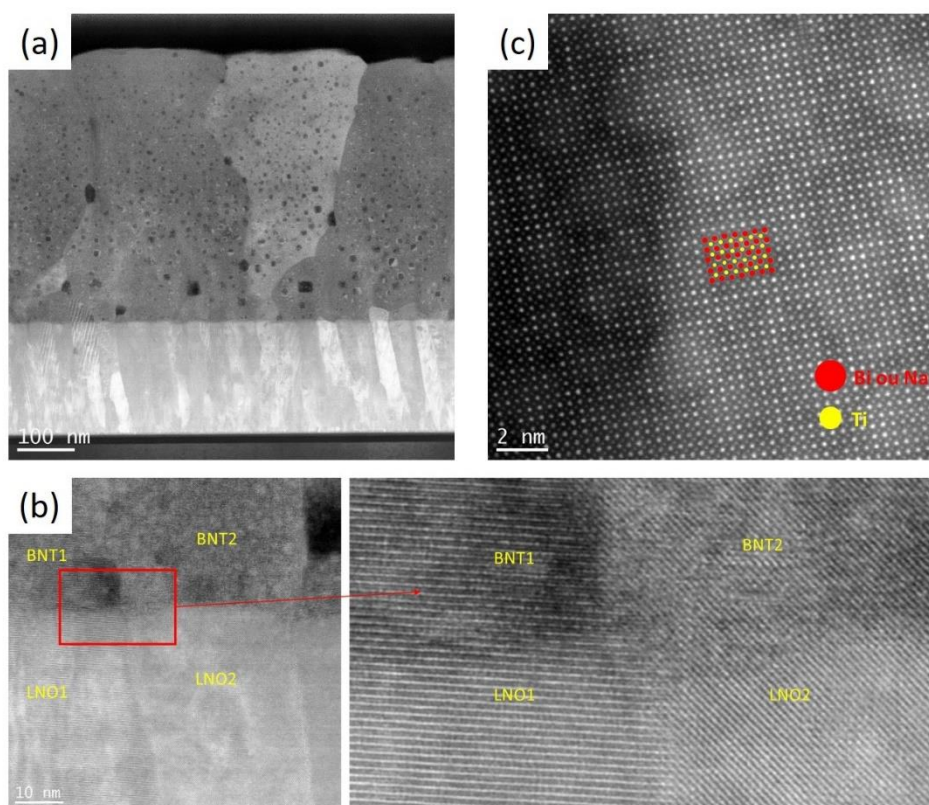


Figure III.7- a) Image STEM réalisée sur le BNT déposé à 200°C à la position R/2. b) une image agrandie montrant l'interface BNT/LNO. c) image haute résolution montrant la structure de BNT.

La Figure III.7-a montre une image STEM de l'échantillon déposé à 200°C. Contrairement à celui déposé à froid, ce film présente une microstructure dense bien que l'on distingue encore

quelques zones blanchâtres révélatrices de phases riches en Bi mais avec des quantités et des tailles bien plus faibles. Cette image montre aussi une bonne qualité de l'interface LNO/BNT c'est à dire sans aucune réaction ou formation de zone de diffusion entre les deux couches. La Figure III.7-b présente une image agrandie au niveau de l'interface qui montre une croissance comparable à celle observée lors d'une croissance épitaxiale même si dans notre situation ce n'est pas le cas. Elle montre également une interface nette à l'échelle atomique associée à la bonne adaptation des paramètres de maille entre le LNO et BNT. Nous avons aussi réalisé des images de haute résolution qui montre l'arrangement des éléments dans la structure pérovskite du BNT.

II. 6. Bilan sur l'influence de la température du substrat

Cette étude était consacrée à l'influence de la température de dépôt sur les propriétés des films déposés à partir d'une cible 50/50.

Nous avons constaté une forte dépendance de la composition vis-à-vis de la température du substrat même à des températures considérées très basses. Une forte sensibilité du coefficient de collage du Bi à basse température a été mise en évidence. Le coefficient de collage diminue progressivement à mesure que la température du substrat augmente : un film déposé à 150°C présente un excès de bismuth, cet excès disparaît pour un dépôt effectué dans les mêmes conditions mais à 200°C.

Enfin, avec l'ensemble de ces résultats, nous pouvons conclure que ces études nous ont permis de dégager les conditions de dépôt requises avec notre équipement pour obtenir des films de BNT avec une composition stœchiométrique. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau III-1.

Cible	Bi _{0,5} Na _{0,5} TiO ₃ (3'')
d_{c-s}	80 mm
gaz	Ar
Pression	10 mTorr
Puissance rf	100 W
T_{substrat}	200°C
Substrat	LNO/SiO ₂ /Si
Position	Hors axe (à R/2)

Tableau III-1- Ensemble des nouvelles conditions de dépôt permettant obtenir de films de BNT stœchiométrique.

Le film est amorphe à la sortie du réacteur et un recuit de cristallisation est donc nécessaire. Afin de déterminer la température de cristallisation optimale, nous avons réalisé une étude de thermo-diffraction sur un film stœchiométrique obtenu avec notre nouveau processus. La Figure III.8 présente l'évolution des diffractogrammes entre 350 et 800°C. Cette analyse montre que le film analysé est amorphe jusqu'à 400°C. et que la cristallisation du BNT débute entre 400 et 450°C. La cristallisation du BNT augmente avec la température pour atteindre un maximum à 650°C. Au-delà, on constate une dégradation de la cristallisation du BNT probablement liée à une éventuelle évaporation des éléments volatils (Na et Bi). Ces résultats confirment de nouveau que la température de cristallisation optimale du BNT est de 650°C, ce résultat est cohérent avec ceux obtenus précédemment dans le chapitre II.

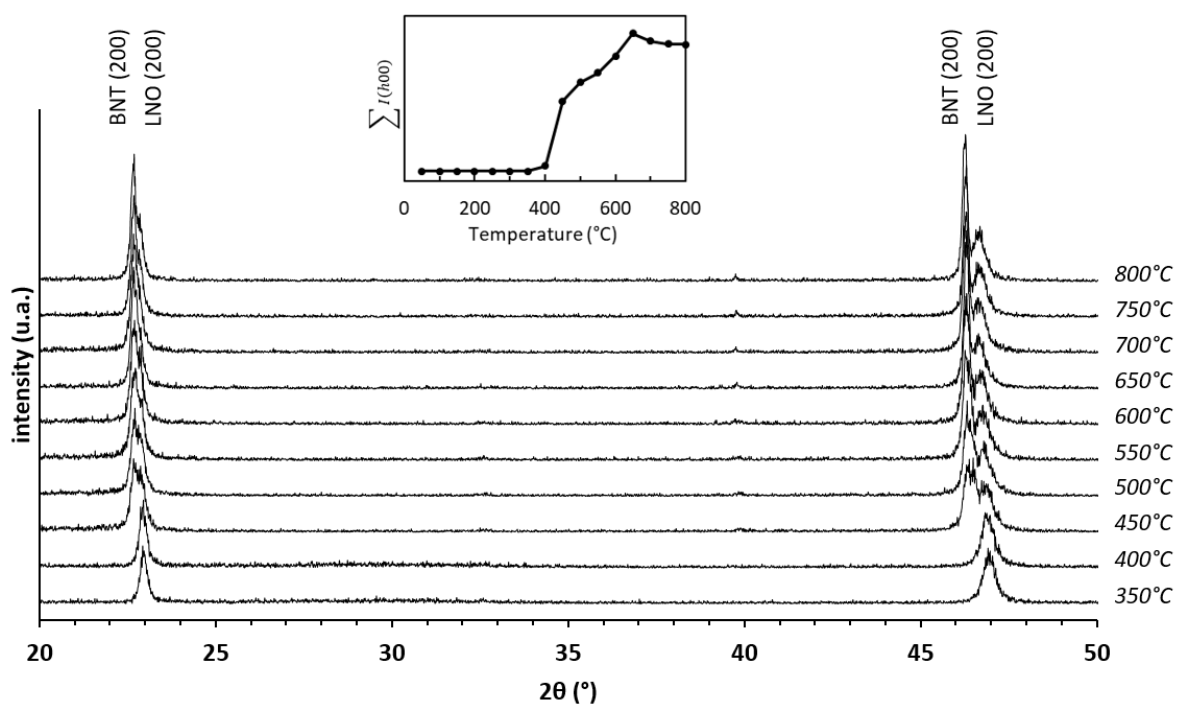


Figure III.8- Thermodiffractogrammes de rayons X montrant l'évolution structurale d'un film de BNT stœchiométrique ainsi que l'évolution de la somme des pics (h00) en fonction de la température de recuit.

Ainsi, en utilisant une cible stœchiométrique et les paramètres de dépôt présentés dans le Tableau III-1 suivi d'un recuit à 650°C constitue un processus permettant l'obtention des films de BNT stœchiométriques et cristallisés dans la phase pérovskite pure sans aucune modification de composition (comme le montre la Figure III.2-b).

Il faut noter aussi que même si ce processus permet d'obtenir des films de bonne qualité, nous n'avons pas réussi à déposer des films épais. Des fissures apparaissent dans le film après recuit à partir d'une épaisseur de 400 nm. Ces fissures deviennent plus larges avec l'augmentation de l'épaisseur (comme le montre la Figure III.9) et la densité de fissure est identique. Evidemment, cela risque d'être un réel problème dans le développement des couches pour des applications actionneurs où des fortes épaisseurs (de quelques microns) sont nécessaires pour assurer des déformations importantes. Nous montrons l'impact de ces fissures dans la suite de notre étude concernant les caractérisations électriques (chapitre suivant). Il est donc nécessaire de réaliser des études supplémentaires pour déterminer l'origine de ces fissures (contraintes résiduelles, désadaptation des coefficients de dilatation...) pour tenter de résoudre ce problème. Toutefois il est certainement possible, pour avoir des films épais, d'envisager des étapes de reprises « dépôt + recuit ». Cette approche, déjà mise en œuvre pour d'autres matériaux, pourrait être une solution.

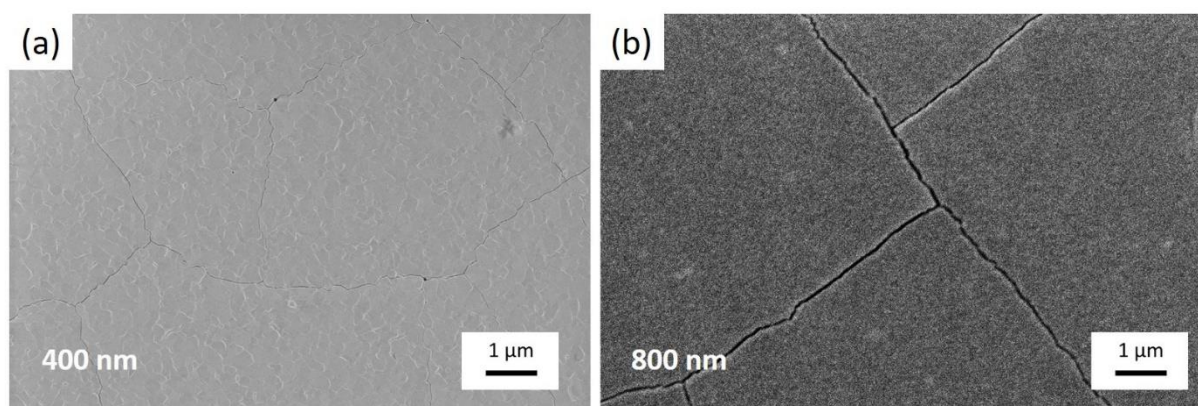


Figure III.9- Images MEB de la surface des films de BNT de a) 400 nm et b) 800 nm d'épaisseur montrant les fissures qui se forment après le recuit (Les images MEB ont été réalisées par des microscopes différents d'où la différence de qualité entre les deux images).

Il faut bien noter que la composition du film déposé dépend de l'ensemble des paramètres de dépôt et de la cible (teneur en Bi) utilisée. Par conséquent, le point de fonctionnement obtenu à 200°C est associé aux conditions de dépôt utilisées et à l'utilisation d'une cible stœchiométrique. Si l'on modifie l'une de ces conditions (par exemple la puissance, la pression...), la température de 200°C ne sera plus celle qui permet d'atteindre des films stœchiométriques... A titre d'exemple, un excès de bismuth dans un film plus important que celui obtenu avec la cible 50/50 nécessitera une température de substrat plus élevée pour atteindre une composition stœchiométrique. D'une manière générale, il faudra ajuster la

température du substrat selon les paramètres de dépôt utilisés (pression, puissance...) de manière à obtenir la bonne composition de bismuth dans le film.

Ainsi, une façon d'agir sur la concentration en Bi dans le film est de contrôler à la fois la composition en Bi de la cible et la température du substrat. À paramètres de dépôts fixes, pour chaque composition en Bi de la cible il existe très certainement une température qui permettrait d'atteindre un film stœchiométrique comme nous allons le démontrer dans le paragraphe suivant. C'est une approche qui devrait permettre la croissance in situ de films de BNT.

III. Croissance in-situ de film de BNT

Dans la partie précédente, nous avons mis au point un protocole pour déposer des films de BNT. Avec ce processus, un film de BNT stœchiométrique a été obtenu à partir d'une cible stœchiométrique pour une température de substrat de 200°C. Malgré le chauffage du substrat utilisé dans notre processus, le film déposé reste amorphe ce qui nécessite ensuite un recuit de cristallisation. Cette voie exploitée est connue par l'appellation : la pulvérisation ex-situ.

Cependant il existe une autre voie dans la croissance des couches minces par pulvérisation cathodique, ce sont les dépôts in-situ. La filière in-situ correspond à la croissance du film directement dans la structure pérovskite à la sortie du réacteur, sans la nécessité d'un post-traitement thermique, cela nécessite bien évidemment un apport d'énergie pour cristalliser le film durant le dépôt. Le substrat est donc porté à une température qui permet la cristallisation dans le réacteur d'où l'appellation in-situ. L'intérêt de cette voie est qu'elle permet l'obtention des films de haute qualité cristalline avec des orientations cristallines contrôlées, une excellente densification et dans certains cas (choix du substrat) il est possible d'obtenir des films épitaxiés. La croissance in-situ se fait généralement à des températures relativement élevées, proches de celles utilisées dans le recuit de cristallisation des films obtenues par la voie ex-situ. Cependant, dans la configuration in-situ le dépôt se fait sous vide et donc la température n'est pas forcément la même que sous air. Dans cette approche, les mécanismes de désorption/re-évaporation au niveau du substrat deviennent de plus en plus fréquents et intenses notamment pour les éléments volatils. Les coefficients de collage des éléments constitutifs du matériau à déposer deviennent de paramètres fondamentaux pour contrôler la composition des films dans la mesure où les coefficients de collage diffèrent d'un élément à un autre et les gammes de température sont

élevées. La composition de la cible doit donc être absolument ajustée de façon à compenser la perte due à la désorption des éléments arrivant sur le substrat.

Nous savons d'ores et déjà que le Bi est sensible à la température du substrat même à des basses températures. Ainsi, cette dépendance de la température a permis de contrôler le teneur en bismuth dans le film et un point de fonctionnement a été établi à 200°C pour une cible stœchiométrique. Par un point de fonctionnement d'une cible de composition donnée il faut comprendre : déterminer la bonne température du substrat permettant d'avoir un film de BNT stœchiométrique, les autres paramètres de dépôt étant maintenus constants.

Fort des observations décrites précédemment sur le comportement du bismuth en fonction de la température du substrat, il est clair que la détermination d'un point de fonctionnement va dépendre essentiellement de la quantité du bismuth qui arrive et qui repart de la surface du film et par conséquent le taux de Bi dans la cible, l'ensemble étant conditionné par la température du substrat. Une cible 50/50 nécessite un chauffage du substrat à 200°C pour éliminer l'excès du bismuth qui se trouve dans le film mais le film est amorphe. Il nous paraît donc possible de décaler ce point de fonctionnement vers les hautes températures, de manière à cristalliser le film durant le dépôt mais cela nécessite bien sûr une augmentation du taux de bismuth dans la cible. Plus la quantité du bismuth est importante dans la cible, plus il faut chauffer le substrat pour éliminer cet excès de bismuth et atteindre une composition stœchiométrique. Il faut tout de même s'assurer que les autres éléments ne sont pas impactés par la température, et si c'est le cas la perte de ces éléments peut toujours être compensée de la même façon. Cela devient alors une approche complexe.

Dans ce qui suit, une étude en fonction de la composition de la cible, plus précisément en fonction de l'excès de Bi dans la cible, et de la température du substrat est réalisée. Le but de cette étude est de trouver, quand cela est possible, le bon point de fonctionnement pour chaque composition de cible qui va être défini par la température pour laquelle le film de BNT obtenu sera stœchiométrique. Pour chaque composition de cible, nous allons donc utiliser les mêmes paramètres de dépôts que ceux mis en œuvre avec la cible 50/50 (puissance, pression, gaz, distance cible substrat) et seule la température du substrat sera variable. La croissance in-situ d'un film de BNT va donc être principalement conditionnée par la température du substrat qui contrôle la stœchiométrie du film (en particulier en bismuth). Le défi est alors de trouver la composition de cible et la température de substrat correspondante permettant d'obtenir une composition 50/50 et une cristallisation in-situ optimale du film de BNT.

III. 1. Cible 65/50 (30% d'excès de Bi)

En utilisant une cible 50/50, nous avons observé une chute du rapport Bi/Ti de 0,67 à 0,2 entre 150°C et 240°C respectivement. La perte en quantité de Bi déposé est estimée à 70% pour une augmentation de température de 90°C par rapport à la quantité du Bi déposé sans chauffage. Pour compenser cette forte perte en Bi avec l'augmentation de la température de substrat, cela nécessite un apport important du bismuth en excès dans la cible. En ne sachant pas comment le point de fonctionnement va évoluer avec la quantité d'excès de Bi dans la cible, nous avons décidé d'enrichir la cible avec 30% de bismuth pour démarrer notre étude. L'idée est de déterminer le couple (température du substrat (T_s), excès de Bi dans la cible (% Bi)), de nombreux dépôts seront bien sur nécessaire pour obtenir le bon couple. La cible de composition $(\text{Bi}_{0,65}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_{3,225}$ est nommée « 65/50 ». En utilisant la nouvelle cible 65/50, nous avons réalisé une étude en fonction de la température du substrat similaire à celle réalisée avec la cible 50/50 pour bien comprendre l'influence de l'excès de bismuth dans la cible sur le point de fonctionnement de la croissance d'un film stœchiométrique.

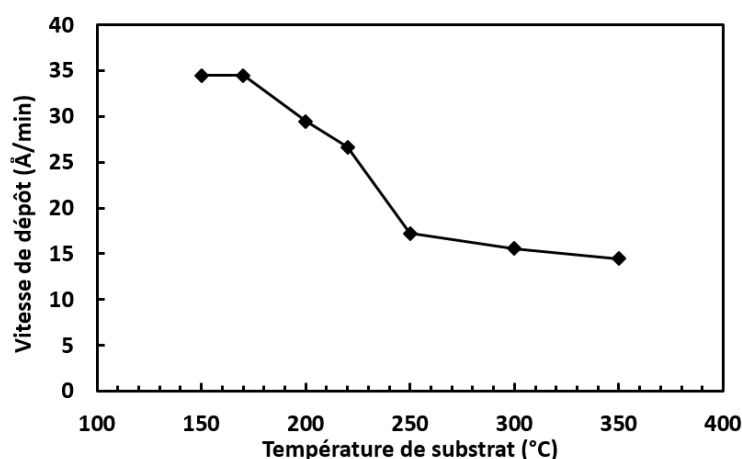


Figure III.10- Evolution de la vitesse dépôt de la cible 65/50 en fonction de la température du substrat.

La Figure III.10 montre l'évolution de la vitesse de dépôt obtenue avec la cible 65/50 en fonction de la température du substrat. Il est clair que nous observons la même évolution que celle mesurée précédemment. Jusqu'à 170°C, la vitesse de dépôt est constante et correspond à 35 Å/min. Au-delà de 170°C, on observe une réduction de la vitesse de dépôt jusqu'à 13 Å/min à 350°C. En revanche, nous avons observé un délaminage total ou partiel du film pendant le dépôt pour des températures de substrat au-delà de 350°C. Nous rappelons que le même

comportement a été observé avec la cible 50/50 pour des températures au-delà de 240°C où le film devient très déficitaire en bismuth.

Nous avons ensuite réalisé des analyses WDS sur ces films afin de suivre l'évolution de la composition en fonction de la température du substrat. Les analyses WDS ont été réalisées sur les films juste après le dépôt pour éviter, dans le cas des films riches en bismuth, les éventuelles dégradations qui peuvent être provoquée pendant le recuit par la diffusion de Bi à la surface. Rappelons que la composition du film est préservée après recuit à 650°C comme nous l'avons montré précédemment et donc que l'analyse soit faite avant le recuit ne change pas la donne.

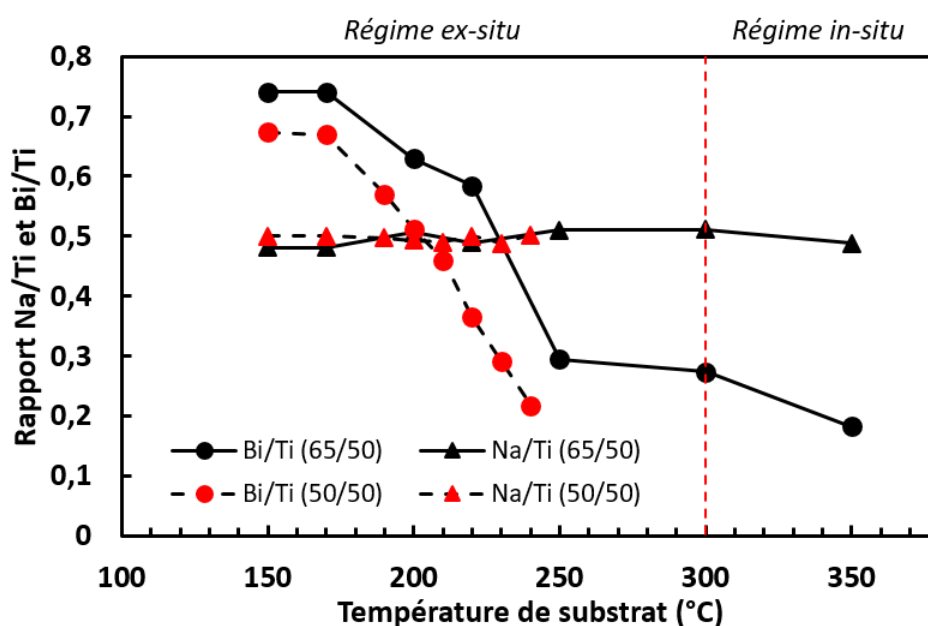


Figure III.11- Evolution des rapports Na/Ti et Bi/Ti obtenus avec la cible 65/50 et 50/50 en fonction de la température de substrat.

La Figure III.11 présente les évolutions des rapports cationiques Bi/Ti et Na/Ti obtenues à partir d'une cible 65/50 en fonction de la température du substrat. Ces évolutions sont comparées à celles obtenues dans le cas d'une cible 50/50. Dans les deux cas, il est très clair que, au moins dans la gamme de température commune entre les deux études, nous observons la même évolution des rapports Na/Ti et Bi/Ti. Entre 150°C et 170°C, le rapport Na/Ti vaut 0,5 ce qui signifie que le rapport Na/Ti est de nouveau bien transféré de la cible vers le film. Par contre, les films sont excédentaires en bismuth avec un rapport Bi/Ti de 0,74. Le rapport Bi/Ti est plus élevé que celui obtenu avec la cible 50/50 (Bi/Ti = 0,67), ce qui semble tout à fait logique étant donné que cette cible est plus riche en Bi. Au-delà de 170°C, nous constatons que le rapport Na/Ti reste constant jusqu'à 350°C. Alors que le rapport Bi/Ti présente la même tendance que

celle observée dans le cas de la cible 50/50 et diminue rapidement de 0,74 à 0,3 respectivement entre 170°C et 250°C. Ceci montre que le coefficient de collage du Bi évolue de la même façon en fonction de la température dans les deux cas. Ensuite entre 250°C et 350°C, la diminution du rapport Bi/Ti devient plus lente avec une réduction de Bi/Ti de 0,3 à 0,18. Ces courbes Bi/Ti et Na/Ti montrent qu'un film stœchiométrique peut être obtenu avec une température de substrat d'environ 230°C.

Cette diminution de Bi était attendue suite à nos résultats obtenus avec la cible 50/50. Mais, compte tenu de l'excès important de Bi (30%) utilisé dans la cible, on pouvait s'attendre que l'on puisse atteindre une température plus élevée que 230°C pour avoir des films stœchiométriques. Toutefois, la diminution rapide du coefficient de collage du Bi observée dans la gamme de température allant de 150 à 250°C peut expliquer pourquoi cet excès n'a pas été suffisant. Cependant, au-delà de 250°C, la vitesse de réduction du rapport Bi/Ti est moins importante dans cette plage de température jusqu'à 350°C. On peut se demander si le taux de Ti est aussi impacté par cette augmentation de la température ce qui se traduit par ce changement de pente de décroissance du rapport Bi/Ti. Mais, le rapport Na/Ti est resté stable dans cette plage de température. En plus des études antérieures ont été réalisées dans notre équipe qui montrent que le titane est insensible à la température du substrat et que le phénomène de désorption du titane n'intervient pas avant 600°C [160]. Ceci montre que le coefficient de collage semble être moins sensible à l'augmentation de la température du substrat, en d'autres termes qu'il n'est plus le seul paramètre à contrôler la croissance du film. Un autre phénomène intervient à ces températures (250-350°C) et qui empêche la désorption du Bi.

Pour tenter de comprendre ce changement de comportement avant et après 250°C, nous avons réalisé des analyses XRD sur les films obtenus juste après le dépôt. Nous avons observé que les films déposés à des températures inférieures à 300°C sont amorphes à la sortie du bâti tandis que les films déposés à 300°C et 350°C présentent déjà une cristallisation de BNT produite pendant le dépôt. La Figure III.12 montre les diffractogrammes obtenus sur les films déposés à 300 et 350°C. Les courbes de couleur noir représentent les diagrammes obtenus sur les films avant le recuit alors que celles de couleur rouge représentent les diagrammes obtenus sur les mêmes films après recuit à 650°C. Les diagrammes noirs montrent que ces films présentent déjà une cristallisation de BNT suivant la direction (100) juste après le dépôt. Cette cristallisation semble être meilleure à 300°C qui est probablement due à la quantité de bismuth plus élevé dans ce film qui permet de cristalliser une quantité plus importante de BNT. Ces

résultats permettent donc de définir deux régimes différents en fonction de la température de substrat : un régime ex-situ où les dépôts obtenus sont amorphes et un régime in-situ qui permet de cristalliser le BNT pendant le dépôt. Ces deux régimes sont schématisés sur la Figure III.11 et séparés par une ligne rouge en pointillé et située à 300°C.

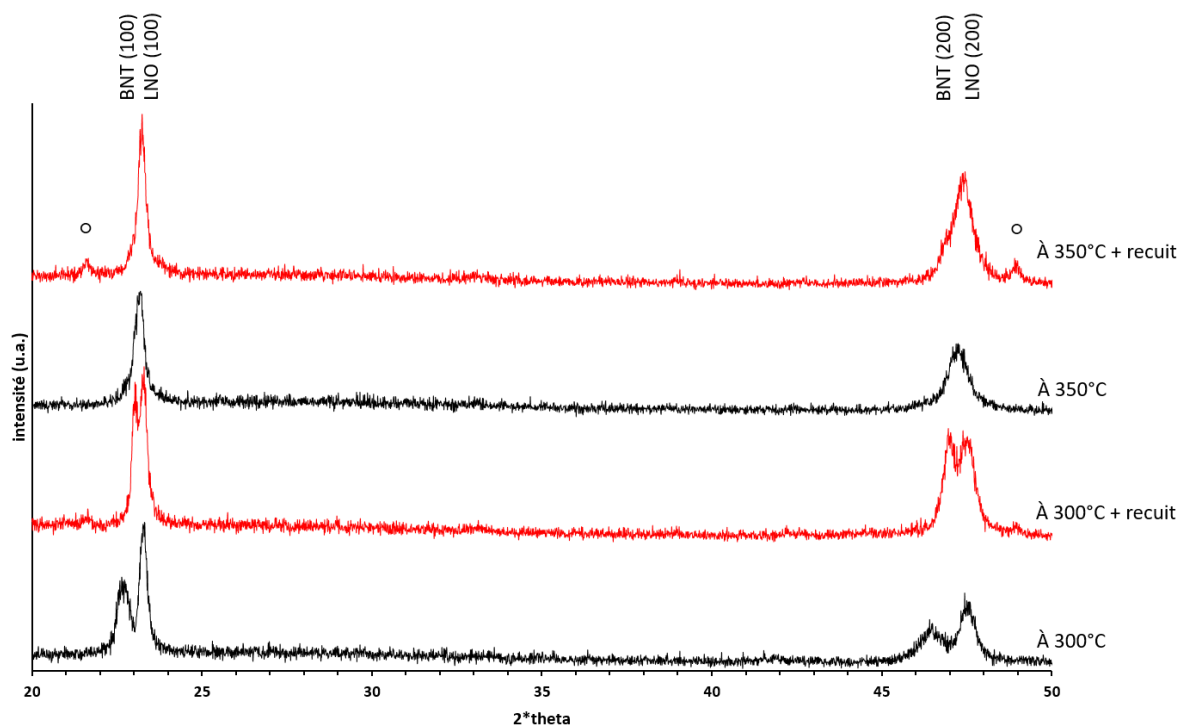


Figure III.12- Diagrammes de rayons X des films déposés à 300°C et 350°C avant et après recuit. Les pics indexés par le symbole « o » correspondent à des phases riches en sodium.

Ce passage d'un régime ex-situ à un régime in-situ à partir de 300°C peut expliquer le comportement du rapport Bi/Ti. Il semble que la cinétique de désorption du bismuth dépend du régime dans lequel on travaille. En dessous de 300°C, les films sont amorphes et donc les dépôts se font sous régime ex-situ. Dans ce régime, seul le phénomène de désorption intervient et induit une chute rapide du taux de Bi dans le film avec l'augmentation de la température du substrat. Tandis qu'à partir de 300°C, les films commencent à cristalliser pendant le dépôt et il est donc possible de parler de dépôts en régime in-situ. Dans ce régime, une compétition entre les deux phénomènes de désorption et de cristallisation du BNT a lieu où la probabilité qu'un atome de Bi qui arrive à la surface du film se désorbe diminue car ce dernier pourra être incorporé dans la structure pérovskite du BNT. Ainsi, cette cristallisation in-situ du BNT empêche la désorption du bismuth ce qui explique cette variation de comportement du rapport Bi/Ti.

Comme nous l'avons précisé précédemment, la Figure III.12 montre également les diagrammes XRD des films après recuit (en rouge). Nous observons une amélioration de la cristallisation du BNT dans le film déposé à 300°C après recuit. Ceci montre que la cristallisation du BNT n'était pas complète pendant le dépôt. Tandis que dans le cas du film déposé à 350°C, la cristallisation faible du BNT ne semble pas changer. En outre, des pics correspondants à des phases riches en sodium, indiqués par « o », sont apparus sur les deux diagrammes avec une intensité plus élevée dans le cas du film déposé à 350°C. Ces résultats sont en accord avec les résultats EDS qui montrent des films déficitaires en Bi ce qui favorise évidemment la formation de ces phases secondaires. Rappelons que les mêmes pics ont été observés sur le film déposé à 240°C de la cible 50/50.

Suite à ces résultats, il est donc possible de déterminer un point de fonctionnement des cibles 65/50 qui est de 230°C, mais ceci ne correspond pas à une croissance in-situ. On peut donc conclure qu'un excès de 30% de Bi dans la cible ne décale le point de fonctionnement que de 30°C. Cette température de 230°C reste faible et ne permet pas de cristalliser le BNT. Cependant un début de cristallisation est amorcé à des températures autour de 300°C mais à cette température du substrat le film obtenu est déjà déficitaire en bismuth. Pour ces raisons, il est nécessaire d'enrichir encore la cible en Bi pour compenser cette chute énorme de Bi produite dans le régime ex-situ de façon que l'on puisse atteindre le régime in-situ avec un rapport Bi/Ti supérieur ou égal à 0,5 dans le film.

III. 2. Cible 100/50 (100% d'excès de Bi)

Nous avons observé dans la partie précédente qu'un excès de 30% de bismuth ne décale le point de fonctionnement que de 30°C suite à une chute brutale de bismuth qui intervient entre 150°C et 250°C comme nous l'avons montré précédemment. Pour compenser cette perte importante en Bi et atteindre des températures plus élevées, un apport très important de Bi dans la cible est nécessaire. Fort de ces données, nous avons décidé de doubler la quantité initiale de Bi dans la cible et de partir sur une cible avec 100% de Bi en excès. Cette cible de composition $(\text{BiNa}_{0,5})\text{TiO}_{3,75}$ est nommée « 100/50 ». Ces dépôts avec $(T_s, \% \text{Bi})$ variables sont nécessaires pour d'une part enrichir notre base de données et déterminer le point de fonctionnement « in situ ».

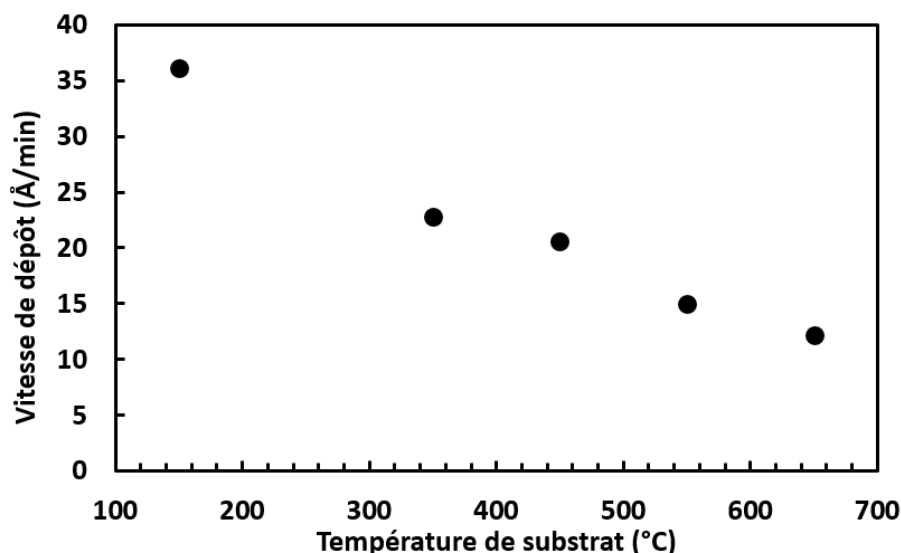


Figure III.13- évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de substrat obtenue avec la cible 100/50.

Rappelons que, l'idée est d'atteindre le régime in-situ avec la « bonne » quantité de bismuth dans le film permettant la cristallisation du BNT dans la phase pérovskite sans aucune phase secondaire. Pour cela, nous avons profité de la connaissance que nous avons acquis par les résultats obtenus des anciennes cibles. En effet, nous savons désormais que le régime in-situ de la croissance du BNT démarre à partir de 300°C. Nous nous sommes donc limités à des dépôts sans chauffage pour déterminer la vitesse de dépôt initiale et ensuite à des températures au-dessus de 300°C. La Figure III.13 montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température jusqu'à 550°C. Notre étude s'est arrêtée à 550°C pour des raisons que nous allons évoquer ultérieurement. Cette figure montre toujours la réduction énorme de vitesse de dépôt en augmentant la température du substrat. La vitesse de dépôt passe de 39 Å/min à 25,5 Å/min entre 150°C et 350°C respectivement. Au-delà de 350°C, la vitesse de dépôt continue à diminuer mais la réduction d'épaisseur semble moins importante pour atteindre 16,7 Å/min à 550°C. Ceci montre encore une fois que ce comportement, compétition désorption/incorporation, du Bi est valable quelle que soit la composition de la cible.

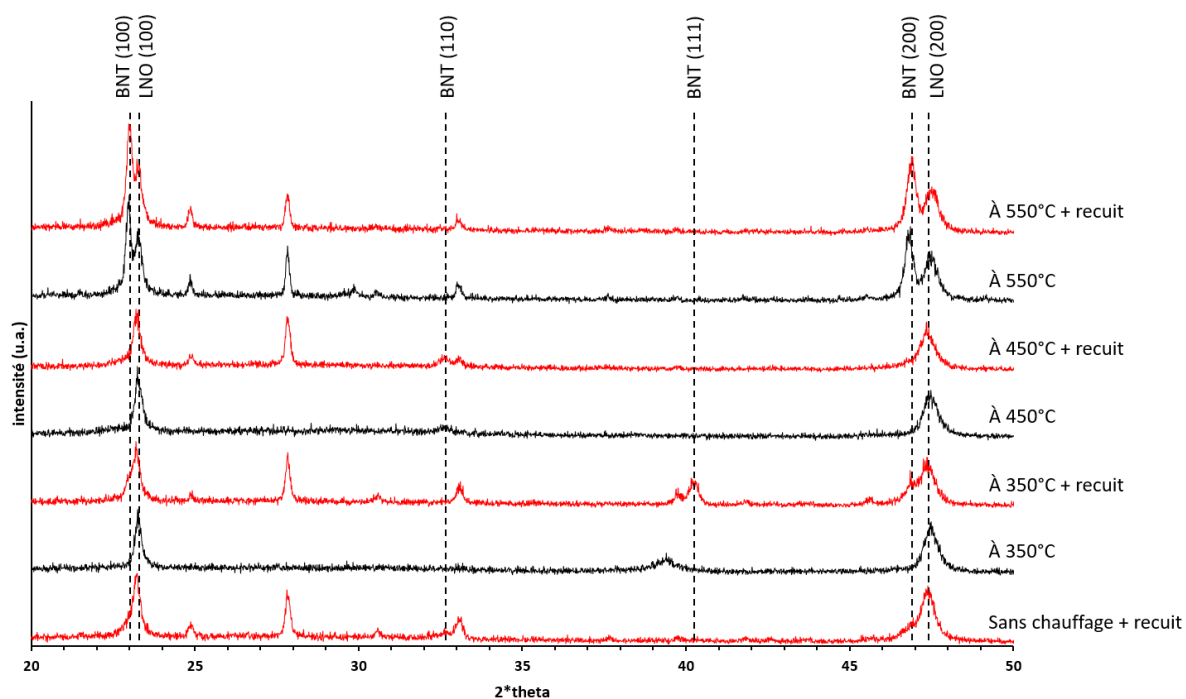


Figure III.14- évolution de la cristallisation des films de BNT déposé à partir de la cible 100/50 en fonction de la température du substrat avant et après recuit.

La Figure III.14 montre les diagrammes XRD des films déposés avec la cible 100/50 à différentes températures de substrat avant (en noir) et après recuit (en rouge). Le film déposé à 150°C est amorphe à la sortie du bâti. Après recuit, nous observons une cristallisation faible du BNT avec la présence de phase secondaire riche en bismuth « $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ». Nous savons déjà que ce film doit être fortement excédentaire en bismuth ce qui explique la forte présence de cette phase secondaire. Le film déposé à 350°C, présente un début de cristallisation suivant la direction (111) avec le pic qui est décalé vers les faibles angles. Après recuit le film présente une cristallisation du BNT polycristallin (100) + (111) avec la présence de la phase secondaire « $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ». Ces résultats nous révèlent deux informations intéressantes : la cristallisation du BNT observée après dépôt montre qu'on a atteint le régime in-situ de la croissance du BNT, ainsi que la formation de phases secondaires riches en bismuth qui montrent que le film est encore excédentaire en bismuth et donc un rapport Bi/Ti supérieur à 0,5. En revanche, la cristallisation in-situ du BNT suivant la direction (111) est inattendue. Il semble qu'un fort excès de Bi dans le film perturbe la cristallisation in-situ du BNT, elle ne suit plus l'orientation imposée par l'électrode inférieure et elle se fait préférentiellement suivant la direction (111). En effet nous avons observé que les films déposés sur des substrats de silicium sans l'électrode de LNO s'orientent préférentiellement suivant la direction (111).

Vu que le film obtenu à 350°C est excédentaire en bismuth nous avons décidé ensuite d'augmenter la température du substrat jusqu'à 450°C. Le film ainsi obtenu présente une faible cristallisation in-situ du BNT mais cette fois sous forme polycristallin (100) + (110). Après recuit, nous observons que la cristallisation du BNT semble inchangée. Par contre, le recuit a permis l'apparition de la phase « Bi₁₂TiO₂₀ ». La cristallisation faible du BNT peut être expliquée par un excès de Bi toujours présent dans le film ce qui rejoint ce que nous avons toujours observé avec les films fortement excédentaires en bismuth. À 550°C, nous observons une meilleure cristallisation in-situ du BNT selon l'orientation (100) mais aussi une cristallisation in-situ de la phase « Bi₁₂TiO₂₀ » et d'une phase dont la nature n'a pas été identifiée (pic à 29.8°). Cette cristallisation de BNT et des phases secondaires a été accompagnée aussi par une diffusion et une accumulation de Bi dans le film pendant la croissance. La Figure III.15 montre les images MEB de la tranche et de la surface du film déposé à 550°C réalisées avec les électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b). Ces images montrent la formation des agglomérats de bismuth dans le film illustré en contraste clair sur la Figure III.15-b. Ces agglomérats sont dus à la diffusion de l'excès du bismuth dans le film comme il a été expliqué dans le chapitre II.

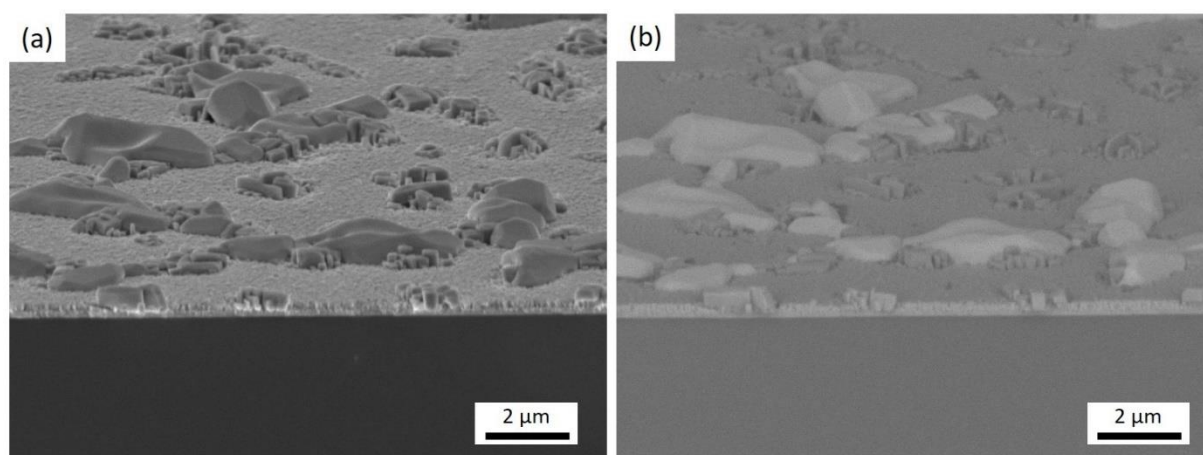


Figure III.15- Images MEB montrant la tranche et la surface d'un film déposé à 550°C de la cible 100/50 réalisées a) en électrons secondaires et b) électrons rétrodiffusés.

Après recuit du film déposé à 550°C, la cristallisation du BNT et de la phase « Bi₁₂TiO₂₀ » ne change pas tandis que la phase correspondant au pic à 29.8° a disparu. Ces résultats montrent que la température 550°C permet une cristallisation maximale du BNT mais il est clair que le film est encore très riche en Bi.

Ainsi, l'augmentation de la température au-delà de 550°C risque de faire toujours apparaître cette phase secondaire qui à son tour va favoriser l'incorporation du bismuth dans cette structure au détriment de la désorption du Bi. Par conséquent, ceci va freiner davantage la réduction du bismuth dans le film avec l'augmentation de la température. Il est donc clair qu'avec cette cible une température égale ou supérieure à 550°C ne permettra pas la croissance in-situ du BNT sans la formation des phases excédentaires en bismuth. Nous avons donc décidé de réduire le taux de Bi dans la cible dans le but d'obtenir un film avec une composition qui favorise la cristallisation de BNT pur sans permettre aux phases secondaires de se former.

III. 3. Cible 80/50 (60% d'excès de Bi)

Suite aux résultats précédents, nous savons que la cible 100/50 permet d'atteindre le régime in-situ (au-delà de 300°C) avec un rapport Bi/Ti supérieur à 0,5. Nous avons également montré que le film reste excédentaire en bismuth même jusqu'à 550°C. Pour éliminer cet excès de Bi dans le film, nous avons décidé de réduire la quantité de Bi dans la cible. Nous avons choisi une cible avec 60% d'excès en Bi au lieu de 100% d'excès. Cette nouvelle cible de composition $(\text{Bi}_{0,8}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_{3,45}$ est donc nommée « 80/50 ». Cette différence entre les deux cibles est due à l'excès du Bi toujours présent dans le film obtenu à 550°C avec la cible 100/50 mais aussi au fait que le Bi se désorbe plus lentement en régime in-situ suite à l'incorporation du Bi dans la phase pérovskite. Pour cela il faut retirer davantage de bismuth de la cible pour pouvoir atteindre un film stœchiométrique et cristallisé dans la phase pérovskite pure.

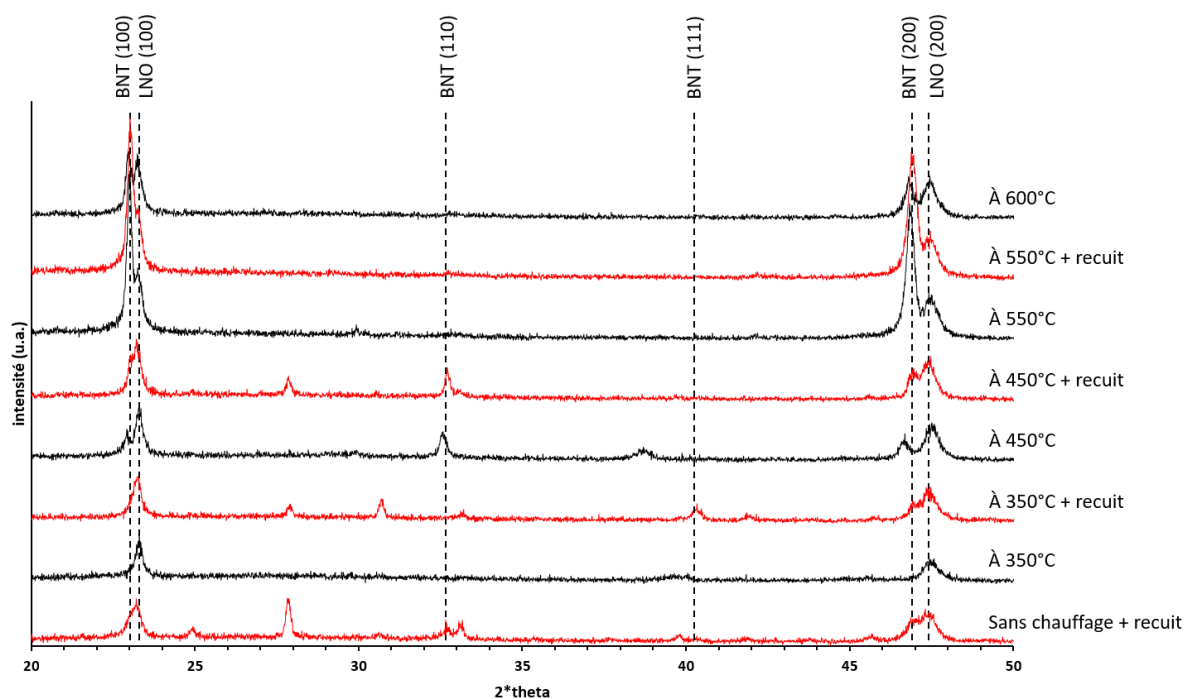


Figure III.16- évolution de la cristallisation des films de BNT déposé à partir de la cible 80/50 en fonction de la température du substrat avant et après recuit.

La Figure III.16 montre les diffractogrammes de rayons X des films obtenus avec la cible 80/50 avant et après recuit à 650°C. De même que pour la cible 100/50, nous nous sommes limités aux dépôts sans chauffage et à des températures du régime in-situ (supérieure à 300°C). Le dépôt réalisé sans chauffage du substrat est amorphe et après recuit le film présente une cristallisation du BNT accompagnée de la phase secondaire riches en Bi « $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ». À 350°C, nous observons un faible pic autour de 39° et qui correspond probablement à l'orientation (111) du BNT. Après recuit, le film présente un BNT polycristallin (100) + (111) avec une phase secondaire de « $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ». Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus avec la cible 100/50 à 350°C. le film déposé à 450°C est quant à lui polycristallin (100) + (110) à la sortie du bâti. Ensuite après recuit, nous observons une légère augmentation d'intensité des pics de BNT (100) et la formation de la phase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ en faible quantité. Ceci montre que le taux de Bi dans le film diminue et s'approche de plus en plus de la composition stœchiométrique. À 550°C, nous observons une forte cristallisation du BNT sans la formation de la phase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ même après recuit. Ceci montre que l'excès de Bi obtenu à 450° a pu être éliminé par l'augmentation de la température jusqu'à 550° vu que cette phase secondaire n'apparaît plus. Il faut préciser aussi que l'on observe un pic de faible intensité à 29.8° qui tend à disparaître après recuit. A 600°C, l'intensité du BNT cristallisé in-situ diminue fortement et

aucune phase secondaire n'est apparue. Ceci peut être expliqué par un déficit de Bi dans le film par le fait que la composition commence à s'éloigner de la composition stœchiométrique.

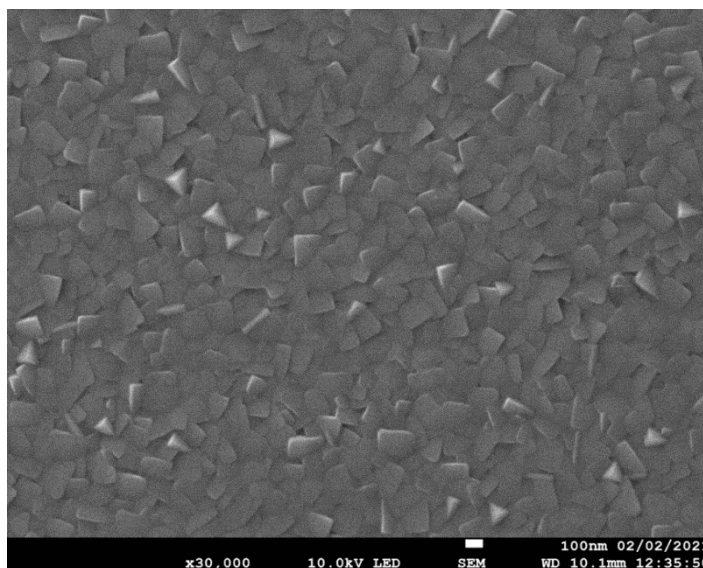


Figure III.17- Image MEB de la surface d'un film déposé à 550°C à partir d'une cible 80/50.

Compte tenu de l'expérience acquise jusqu'à présent sur le comportement de bismuth et l'évolution des cristallisations en fonction de la présence ou pas d'un excès ou d'un déficit de bismuth, on peut dire que le point de fonctionnement de cette cible est situé autour de 550°C. Le film obtenu à 550°C présente une forte cristallisation du BNT (100) malgré la présence d'une faible phase secondaire. La même phase a été observée avec la cible 100-50 à 550°C et la nature de cette phase n'a pas pu être identifiée mais ceci laisse penser à un léger excès en Bi. L'image MEB du film présentée sur la Figure III.17 montre un film homogène formé de petits grains de forme carrée 100-150 nm de taille et aucune diffusion de bismuth vers la surface. Toutefois, il est nécessaire encore de confirmer ce point de fonctionnement par des analyses de composition (WDS) et peut être d'ajuster légèrement la température de substrat pour obtenir la bonne composition. Ainsi, avec cette combinaison il est donc possible d'obtenir un compromis entre flux de Bi qui arrive et le Bi qui quitte la surface pour obtenir un film stœchiométrique.

III. 4. Bilan des dépôts in-situ

Nous avons observé que la croissance de BNT in-situ est possible par un enrichissement de la cible en bismuth pour compenser la perte due à la désorption de ce dernier et associée à

l'augmentation de la température du substrat. Ces résultats sont évidemment associés aux conditions de dépôt que nous avons choisies.

Un excès de 30% de bismuth dans la cible a permis de décaler le point de fonctionnement de cette cible de 30°C et d'obtenir un film stœchiométrique à 230°C mais cette température reste basse pour que le film soit cristallisé. Nous avons remarqué que le BNT commence à cristalliser in-situ à 300°C. Il fallait alors enrichir davantage la cible en Bi.

Un excès plus important de Bi dans la cible (100% d'excès), a permis d'avoir du BNT in-situ à partir de 350°C mais le film n'a pas été complètement cristallisé. Ainsi, un recuit à 650°C permet d'améliorer la cristallisation du BNT. Cependant, ce recuit a révélé la présence d'un excès de Bi dans le film où des phases secondaires riches en Bi ont été formées. Une augmentation de la température du substrat jusqu'à 550°C a favorisé la cristallisation in-situ des phases riches en bismuth et la diffusion et l'agglomération de l'excès du bismuth à la surface du film.

Ensuite une cible avec 60% de bismuth a été utilisée. Cette cible a permis de compenser cet excès de Bi toujours présent dans le film déposé à 550°C à partir de la cible 80/50. Avec cette cible un point de fonctionnement a été obtenu autour de 550°C qui a permis d'obtenir un film de BNT stœchiométrique cristallisé in-situ dans la phase pérovskite et fortement orientée (100) sans aucune phase secondaire.

Rappelons que ces points de fonctionnement associé à chacune de nos cibles ne sont valables que dans nos conditions de dépôt. Tout changement de paramètres de dépôt (pression, puissance ...) induit une variation de teneur en Bi dans le film et ainsi un ajustement de la température du substrat pour atteindre la composition stœchiométrique.

La température de dépôt dans notre protocole (550°C) est plus faible que certaines températures utilisées dans la littérature qui sont souvent au-delà de 600°C. néanmoins, elle est toujours considérée comme élevée et impose une contrainte technologique lors de l'intégration de ces couches dans les circuits intégrés sur silicium. Cependant, nous avons démontré que le point de fonctionnement dépend de la quantité de Bi en excès introduite dans la cible comme le montre la Figure III.18.

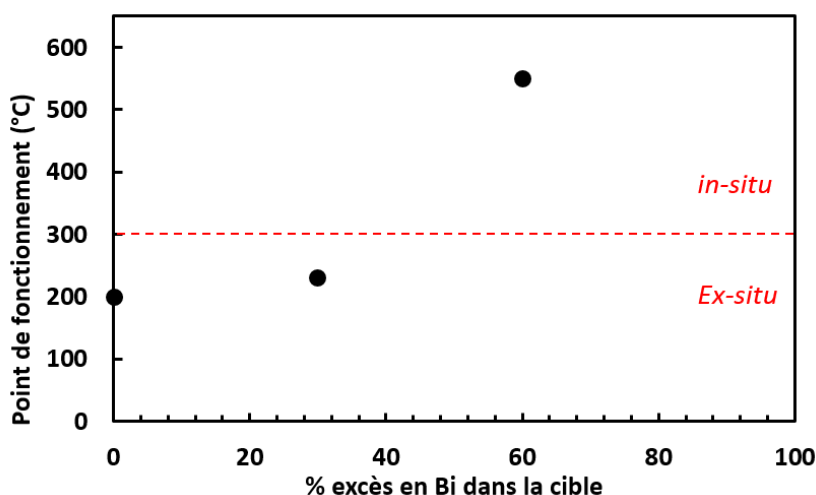


Figure III.18- évolution du point de fonctionnement en fonction de la quantité d'excès de bismuth dans la cible.

Cette figure montre que, à conditions de dépôt fixes, il peut exister des différents couples % excès en Bi et température de substrat permettant d'avoir des films de BNT stœchiométriques. Fort de ces résultats et sachant que le BNT commence à cristalliser à 300°C, il nous semble évident qu'il sera possible de déposer des films de BNT in-situ avec un faible budget thermique (T_{substrat} inférieure à 550°C) en diminuant la quantité de Bi dans la cible par rapport à celle de la cible 80/50.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques des films de BNT.

Une approche originale et non empirique a été utilisée pour contrôler la composition des films de BNT. Elle est basée sur les propriétés du coefficient de collage du Bi, en effet ce coefficient est très sensible à la température, même pour des faibles températures. Nous avons donc réussi à contrôler la teneur des films en Bi en contrôlant la température du substrat. L'ensemble de cette étude a permis de dégager les conditions requises pour déposer un film de BNT stœchiométrique par une approche ex-situ. Avec une cible stœchiométrique, nos paramètres de dépôt et une température du substrat de 200°C, l'excès de Bi dans le film est éliminé. Un recuit à 650°C sous air permet de cristalliser le film dans la seule phase pérovskite, le film est donc maintenu à la bonne composition après recuit (pas d'évaporation d'éléments chimique tel que

Na et/ou Bi). En outre, l'utilisation d'une électrode de LNO orientée (100) de même structure que le BNT permet un contrôle de l'orientation du BNT.

Avec notre approche, il a été aussi possible de trouver un compromis entre la composition de la cible et la température du substrat pour obtenir une croissance in-situ des films c'est-à-dire un film de BNT cristallisé dans la bonne phase à la sortie du réacteur. Dans ce régime, les phénomènes mis en jeu et en compétition sont : désorption du Bi, incorporation de Bi dans la structure pérovskite du BNT et incorporation du Bi dans la phase secondaire $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Nous avons enrichi la cible en bismuth pour décaler le point de fonctionnement vers les hautes températures. Nous avons trouvé qu'une température de substrat de 550° avec un excès de 60% de Bi dans la cible permet d'obtenir un équilibre entre le flux de bismuth arrivant sur le substrat, la désorption du Bi et l'incorporation du Bi dans le BNT afin de former un film de BNT cristallisé dans la phase pérovskite. Le film ainsi obtenu est fortement orienté (100) sans phase secondaire.

Dans le chapitre suivant, nous allons effectuer les caractérisations électriques complètes des films obtenus ex-situ et in-situ afin de valider nos processus de dépôt du point de vue électrique.

**Chapitre IV : Caractérisations
électriques des couches de BNT**

I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'ensemble des propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des films minces de BNT élaborés suivant les deux voies ex-situ et in-situ définies dans le chapitre précédent. Ces résultats vont permettre de valider définitivement les procédés de fabrication et la qualité des couches de BNT réalisées.

Dans un premier temps, les différents bancs de mesure utilisés dans ce travail sont présentés. Ensuite nous exposons les résultats de caractérisations électriques obtenus sur les couches élaborées par la voie ex-situ. Nous présentons tout d'abord les propriétés électriques des couches de BNT déposées à différentes températures de substrat et recuites à 650°C sous air. Ceci permet de valider notre point de fonctionnement permettant d'obtenir des films de BNT stœchiométriques et garantir les meilleures performances électriques. Ensuite nous présentons l'évolution des propriétés électriques des films stœchiométriques en fonction de la température de recuit pour confirmer la température de recuit optimale de 650°C et par conséquent valider l'ensemble du processus de synthèse de BNT par la voie ex-situ. Nous discutons également de l'influence de l'épaisseur des couches sur les propriétés électriques. Enfin nous comparons les propriétés des films obtenus par la voie in-situ avec celles des films obtenus par la voie ex-situ à l'échelle macroscopique. Une étude similaire a été effectuée à l'échelle locale par PFM.

II. Bancs de mesures des caractérisations électriques

Tout d'abord nous présentons la structure de test et les différents bancs de mesures électriques utilisés afin d'évaluer les performances des films de BNT. Les caractérisations ont été menées sur des capacités de type MIM (métal/isolant/métal) présentées sur la Figure IV.1. Pour ces structures, des électrodes supérieures circulaires de 125 μm de diamètre ont été déposées localement sur les films de BNT au travers d'un masque de résine préalablement réalisé par un procédé de lift off. Il faut noter que nous avons utilisé deux types d'électrodes réalisées par deux techniques de dépôt métallique différentes : la pulvérisation cathodique pour le platine et l'évaporation pour l'or.

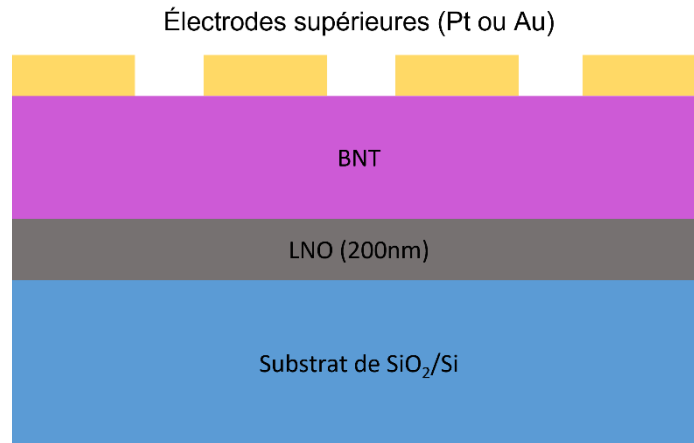


Figure IV.1- Structure de type MIM utilisée pour caractériser électriquement les films de BNT

II. 1. Mesures de propriétés diélectriques

Les matériaux diélectriques sont caractérisés par le couple constante diélectrique ou permittivité relative (ϵ_r) et facteur de pertes ($\tan \delta$). Ainsi les caractérisations diélectriques consistent à déterminer ce couple de paramètres, et éventuellement à étudier leur évolution en fonction de différents facteurs (fréquence, amplitude du champ électrique, température...).

Ces caractérisations sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4192A. Cet analyseur nécessite tout d'abord une calibration en circuit ouvert (C.O.) et en court-circuit (C.C.) sur la gamme de fréquences 5 Hz – 13 MHz et pour des tensions appliquées de : ± 35 V_{dc} et 0 – 1,1 V_{ac}. La tension alternative de mesure, V_{ac}, doit être choisie de manière à ne pas modifier l'état de polarisation de l'échantillon testé. Celle-ci a été fixée constante et égale à 0,1 V pour l'ensemble de nos mesures. Des travaux réalisés précédemment dans l'équipe sur des films de PZT montrent en effet que cette valeur de la tension de mesure n'entraîne pas de modification de la capacité et du facteur de pertes de plus de 1% sur une gamme d'épaisseur variant de 400 à 1500 nm environ [168]. Nous avons fixé la fréquence de travail à 10 kHz.

Dans le cas d'une capacité MIM, qui est un condensateur à plans parallèles, la relation entre la capacité mesurée par l'instrument et la permittivité relative du matériau sous test s'écrit :

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S}$$

où C est la capacité du condensateur, e est l'épaisseur du film, ϵ_0 est la permittivité du vide et S est la surface de l'électrode supérieure avec $S \gg e$. La valeur de la constante diélectrique est

donc calculée à partir de la mesure de la capacité de la structure MIM réalisée qui est mesurée directement par l'analyseur d'impédance. A noter qu'il faut tenir compte des incertitudes associées à la mesure de l'épaisseur et de la surface de l'électrode qui peuvent impacter évidemment la valeur de permittivité. Compte tenu de ces incertitudes, l'incertitude sur la valeur de la permittivité relative est estimée de l'ordre de $\pm 5\%$.

Les pertes diélectriques ($\tan \delta$) sont quant à elles mesurées directement par l'analyseur d'impédance et caractérisent le rapport entre l'énergie dissipée par effet joule et l'énergie emmagasinée. Pour un matériau linéaire homogène et isotrope, où la permittivité est une grandeur complexe et fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega)$$

le facteur de pertes diélectriques est défini comme suit :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

où δ est l'angle des pertes diélectrique.

II. 2. Mesures de courants de fuites

Dans le cas idéal des matériaux piézoélectriques céramiques, les courants de conduction devraient être insignifiants, mais en pratique, le matériau présente un certain nombre d'imperfections aussi bien microscopiques (arrangement des ions, impuretés, défauts, stœchiométrie...) que macroscopiques (porosités, fissures...) qui engendrent des courants faibles appelés « courant de fuite » lorsque le matériau est soumis à un champ électrique. Ce courant de fuite devient de plus en plus important avec l'augmentation du champ électrique appliqué et quand ce dernier devient trop élevé le matériau se dégrade, on parle alors de champ de claquage. A noter que lorsque les courants de fuites dans le matériau sont importants, ils peuvent affecter la forme du cycle d'hystérésis (forme arrondie) et les mesures diélectriques en particulier à des basses fréquences et pour des tensions V_{dc} élevées.

Pour mesurer les courants de fuites en fonction du champ DC appliqué, nous avons utilisé un analyseur aixACCT TF 2000. La mesure de la caractéristique I-V (ou J-V où J est la densité de courant de fuite) est alors réalisée par application d'une rampe de tension constituée de paliers constants comme le montre la Figure IV.2-a. La réponse en courant lors de l'application de

chaque pilier est représentée sur la Figure IV.2-b. Ce courant mesuré est le résultat de plusieurs effets (Chargement de la capacité, basculement des domaines ferroélectriques, résistance du matériau...). Cependant le courant de fuite d'une capacité MIM résulte uniquement de la partie résistive de cette capacité.

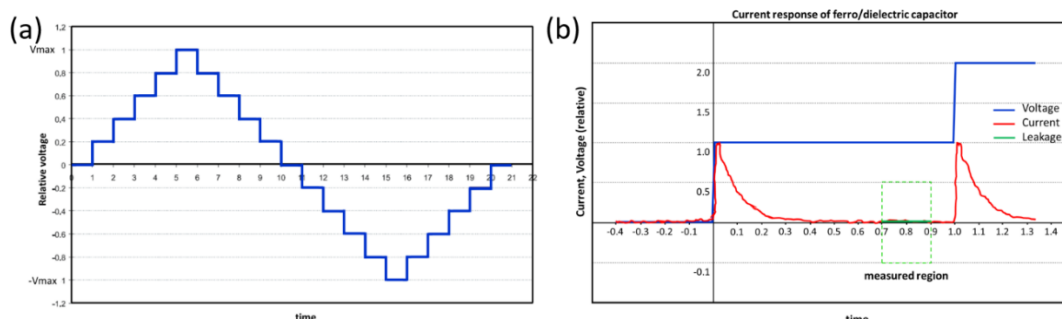


Figure IV.2- *Variation de la tension appliquée pour la mesure de courant de fuites. b) L'évolution du courant dans une capacité lors d'un palier de tension continue.*

Pour cela, un protocole de mesure est utilisé pour distinguer le courant de fuite des autres courants. Ainsi, le courant est contrôlé à chaque palier de tension, et après la décroissance exponentielle liée au courant de charge, la mesure du courant est moyennée dans la région de 70% à 90% du temps du palier, donnant une valeur précise pour le courant de fuite. Typiquement, la largeur de pas est de 1 seconde mais elle peut être étendue par l'utilisateur pour mesurer des condensateurs de fortes capacités ou des courants très faibles. Avec cet appareil, des courants allant de 10 pA jusqu'à 1 A peuvent être mesurés.

II. 3. Mesures de propriétés ferroélectriques

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la ferroélectricité d'un matériau est caractérisée expérimentalement par l'observation d'un cycle d'hystérésis décrivant l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Pour ce faire, les propriétés ferroélectriques des films de BNT ont été mesurés à l'aide d'un analyseur aixACCT TF 2000.

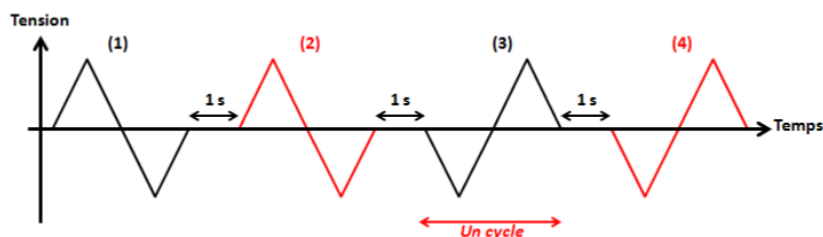


Figure IV.3- *Cycle des impulsions utilisé pour les caractérisations ferroélectriques.*

L'appareil délivre une tension d'excitation dépendante du temps décrite sur la Figure IV.3. La mesure débute par un pulse de pré-polarisation (facultatif), suivi par trois excitations consécutives séparées par un palier de relaxation d'une seconde. La mesure des courants de basculement (générés par la réorientation des dipôles sous l'influence du champ électrique) est effectuée pendant les pulses 2 et 4 (en rouge sur la figure), les deux autres servant simplement à renverser la polarisation. La polarisation est déterminée par intégration des courants de basculement. Les valeurs caractéristiques peuvent être étudiées de 0,01 Hz à 1 kHz, pour des tensions jusqu'à 23 V. Le signal appliqué peut être de forme triangulaire comme sinusoïdale.

II. 4. Mesures de propriétés piézoélectriques

Pour caractériser les propriétés piézoélectriques des couches minces et selon le coefficient piézoélectrique recherché différentes techniques sont utilisées. Parmi les coefficients piézoélectriques les plus étudiés, on trouve le coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} . Ce coefficient d_{33} peut être mesuré par interférométrie laser (double ou simple faisceau) ou par microscopie à force atomique piézoréponse (PFM). On peut trouver aussi le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} ou e_{31} qui peut être déduit directement en divisant le coefficient d_{31} par le module de Young du matériau. Ces coefficients peuvent être mesurés par flexion mécanique du matériau comme dans le montage de la poutre encastree. Ces coefficients d_{33} , d_{31} et e_{31} sont les coefficients piézoélectriques les plus recherchés pour qualifier le matériau.

Le coefficient piézoélectrique mesuré dans le cas de notre étude est le coefficient d_{33} qui traduit l'aptitude du matériau piézoélectrique à se déformer selon la même direction que celle du champ électrique appliqué (effet inverse de la piézoélectricité). Dans le cas de couches minces, les déformations dans le plan du film sont très limitées sous l'application d'un champ électrique perpendiculaire à ce plan puisque le film est bloqué par le substrat supposé plus rigide et plus épais. Cette limitation de la déformation dans le plan du film va donc créer des modifications au niveau du matériau et influencer le coefficient d_{33} de ce dernier. Dans ce cas, on parle alors d'un coefficient d_{33} effectif (d_{33eff}). Ce coefficient est directement relié au déplacement dans le cas d'excitation par un signal alternatif de faible intensité par la relation :

$$d_{33,eff} = \frac{\Delta l}{V_{ac}}$$

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

Dans notre équipe nous réalisons ces mesures à l'aide d'un interféromètre de type Mach-Zhender avec un seul faisceau laser. Ce banc de mesure a été réalisé par M. Romain Herdier durant sa thèse [169].

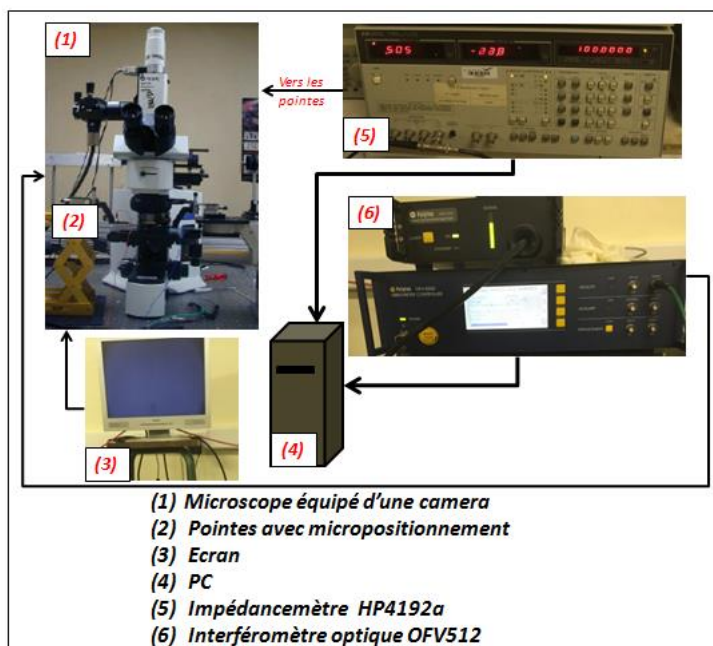


Figure IV.4- Organigramme du banc de mesure du coefficient piézoélectrique d_{33} [170].

La Figure IV.4 présente l'organigramme du banc de mesure du coefficient d_{33} utilisé au sein de notre équipe. Comme les mesures se font sous pointes sur des échantillons dont les électrodes sont de tailles micrométriques, l'interféromètre a été adapté sur une binoculaire Olympus BX51. Il est également équipé d'une caméra permettant de visualiser l'échantillon sur un écran. Avec ce système, il est possible d'effectuer des mesures de vibration sur une bande passante allant de 1Hz à 20kHz. Cet interféromètre permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 2 pm/V.

Il est connu que le déplacement du substrat durant ces mesures a une influence sur les valeurs de $d_{33\text{eff}}$. Pour la méthode à double faisceau, où un faisceau laser est focalisé sur le film et l'autre sur le substrat, il est possible de soustraire automatiquement le déplacement du substrat. Cependant, notre approche n'utilise qu'un seul faisceau focalisé sur le film et nous mesurons à priori les contributions du film et du substrat. Afin de supprimer la contribution du substrat nous devons être vigilant sur le protocole expérimental avec notamment :

- Le collage de l'échantillon sur un support rigide afin d'éviter la déformation du substrat.

- La taille des électrodes supérieures doit être réduite jusqu'à des diamètres de 150 μm . Au-delà de ce diamètre, la contribution des vibrations du substrat vient s'ajouter aux vibrations du film.

Dans ces conditions, ces deux approches de mesure ont été comparées, elles donnent des valeurs identiques de $d_{33,\text{eff}}$ [171].

II. 5. Mesures de propriétés électriques à l'échelle locale

Les mesures des propriétés électriques à l'échelle locale peuvent être réalisées par des modes adaptés de microscopie à force atomique (AFM). Dans notre étude, nous avons utilisé la microscopie à force piézoélectrique (PFM) qui est un mode particulier de l'AFM basé sur l'effet piézoélectrique inverse : le mode piézoréponse de l'AFM. Elle permet de sonder les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques à l'échelle nanoscopique d'un matériau.

Les mesures PFM de cette étude ont été réalisées à l'UCCS au sein de l'équipe « Couches Minces & Nanomatériaux », localisée à Lens (UCCS-Artois). Pour accéder aux propriétés ferro-/piézoélectriques locales du matériau, une tension alternative V_{ac} est appliquée entre la pointe (en contact avec le matériau sans l'utilisation d'une électrode supérieure) et l'électrode inférieure. Sous l'effet de cette tension, le matériau se déforme mécaniquement hors du plan. Ainsi, la différence de phase mesurée entre le signal alternatif exciteur et le signal PFM détecté dépend de la direction et du sens du vecteur de polarisation du domaine sondé. Les déplacements verticaux du matériau induisent quant à eux des déflexions du levier qui permettent d'accéder à l'activité électromécanique du matériau sondé ainsi qu'au coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$. Différents types de mesures locales peuvent être réalisés en utilisant cette technique. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés principalement à l'imagerie PFM, aux analyses spectroscopiques et à la lithographie PFM.

En imagerie PFM vertical (ou hors du plan), la pointe balaye la surface du film en mode contact et on mesure simultanément la topographie, la phase et l'activité électromécanique du matériau. Ceci permet d'accéder à l'architecture des domaines ferroélectriques et piézoélectriques du matériau au travers des images PFM enregistrées en phase et en amplitude. Les contrastes observés sur les différentes images PFM en phase hors du plan, selon le code couleur utilisé, seront sombres dans le cas des domaines orientés vers le bas (phase = 0°) et clairs dans le cas des domaines orientés vers le haut (phase = 180°).

En mode PFM spectroscopique, la pointe est fixe à la surface de l'échantillon et une tension alternative ainsi qu'une tension continue sont appliquées. La tension continue de polarisation engendre une modification de la polarisation du domaine sondé sous la pointe, tandis que la tension alternative permet de sonder la polarisation du domaine ainsi que la déformation mécanique. Ceci nous permet d'obtenir une réponse locale du matériau qui décrit l'évolution de la polarisation spontanée et la déformation du matériau en fonction de la tension continue appliquée.

Pour manipuler les domaines ferroélectriques du matériau et réaliser ce qu'on appelle la lithographie PFM, une tension électrique continue supérieure à la tension coercitive du matériau est appliquée localement. Cette tension permet de modifier la polarisation ferroélectrique du domaine situé sous la pointe. Ceci permet, en maîtrisant le déplacement de la pointe sur la surface, de créer des domaines ferroélectriques de formes variées et contrôlées. Cette technique est souvent utilisée pour mettre en évidence le comportement ferroélectrique d'un matériau et d'étudier la dynamique de basculement des domaines et leur relaxation, via des mesures d'imagerie PFM réalisées après cette étape de manipulation de domaines.

Les mesures PFM de cette étude ont été réalisées grâce à un microscope de type MFP-3D de chez Asylum Research/Oxford Instruments (USA). Les mesures ont été obtenues au moyen du mode DART PFM (Dual AC Resonance Tracking). Dans ce mode, le levier subit une double excitation permettant le suivi de la fréquence de résonance au contact. Ceci permet de compenser le décalage parfois non négligeable du pic de résonance induit par la rugosité de l'échantillon qui peut entraîner des changements d'amplitude et ainsi de fausser les mesures. Par ailleurs, le fait de travailler à proximité de la fréquence de résonance au contact permet d'amplifier la réponse électromécanique.

III. Propriétés électriques du BNT ex-situ

Nous avons vu dans le chapitre I que les propriétés électriques des couches de BNT sont fortement dépendantes de la qualité du matériau déposé et en particulier de la composition du film et de sa structure. Une composition non-stœchiométrique du film de BNT se traduit nécessairement par une forte dégradation des propriétés électriques du film, c'est ce que nous allons tenter d'évaluer dans cette partie du chapitre. D'autres paramètres participent de manière

importante à la réponse électrique du film comme l'épaisseur et les effets d'interfaces, les lacunes d'oxygène...

Dans ce paragraphe, nous présentons l'évolution des propriétés électriques en fonction de différents paramètres pour ensuite valider le processus d'élaboration par la voie ex-situ et qualifier les propriétés électriques des films.

III. 1. Evolution en fonction de la température du substrat

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que le coefficient de collage du bismuth est très sensible à la température du substrat même à basse température. Ceci nous a permis de contrôler le taux de bismuth dans le film via la température du substrat et un film de BNT stœchiométrique a été obtenu à 200°C à partir d'une cible stœchiométrique. En dessous de cette température, le film est excédentaire en bismuth par contre au-dessus de cette température le film devient déficitaire en bismuth. Pour évaluer l'influence de la température du substrat et donc la composition du film sur les propriétés électriques, nous avons déposé pour chaque température de substrat des films de 400 nm d'épaisseur. Les films sont amorphes à l'issue du dépôt et ils subissent ensuite un recuit dans un four conventionnel à 650°C. Rappelons que cette température de recuit 650°C permet d'obtenir la meilleure cristallisation du BNT. Il sera également démontré, dans le paragraphe suivant, qu'elle est également optimale du point de vue électrique. Sur ces films de BNT, des électrodes supérieures de Pt de 125 µm de diamètre ont été déposées par pulvérisation cathodique avec une épaisseur de l'ordre de 120 nm. Ainsi, les caractérisations électriques ont été réalisées sur des structures Pt/BNT/LNO/SiO₂/Si.

Dans un premier temps, nous avons mesuré les propriétés diélectriques des films pour des températures de substrat de 190°C, 200°C, 210°C et 220°C. Nous rappelons que les films déposés à des températures inférieures à 190°C présentent beaucoup de porosités entre les grains ce qui a provoqué des courts-circuits systématiques rendant la caractérisation de ces films impossible. Les mesures ont été réalisées à température ambiante et à une fréquence de 10 kHz.

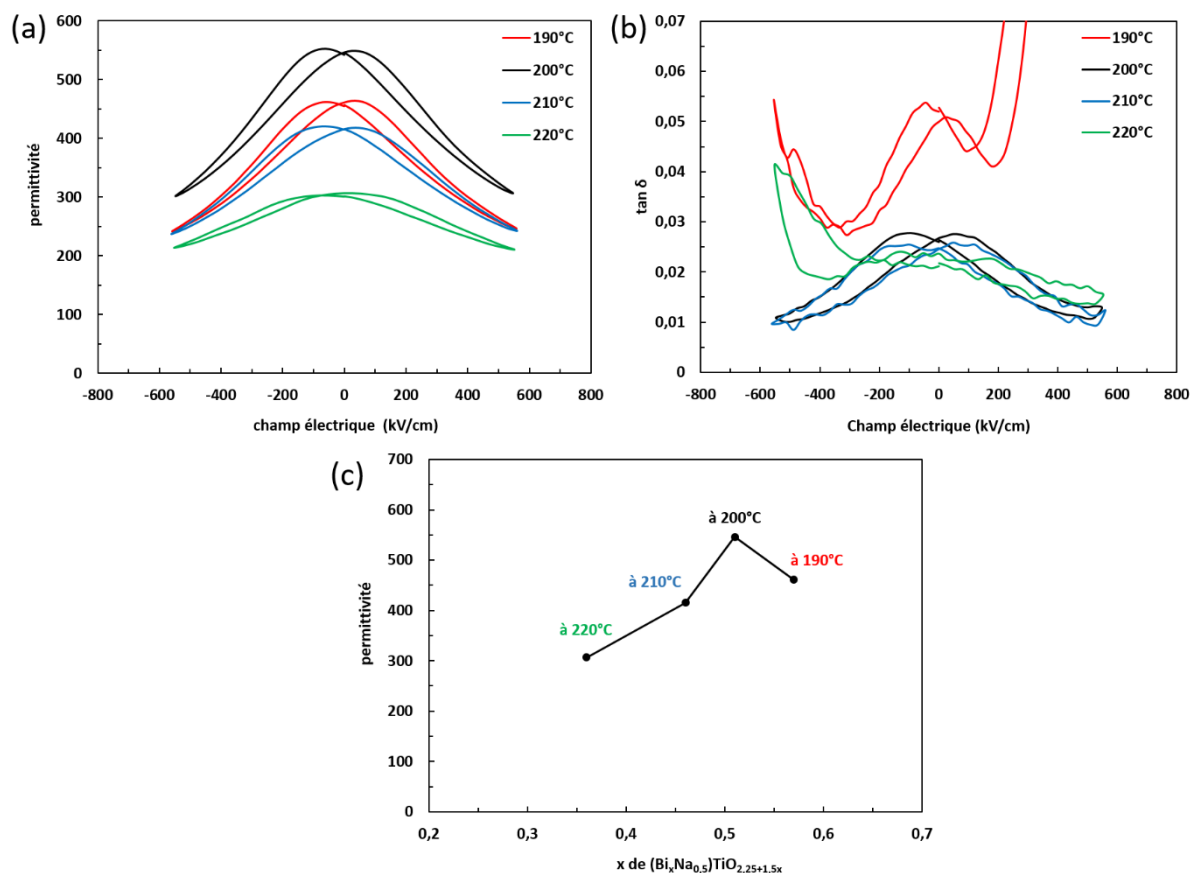


Figure IV.5- Evolution en fonction de la température du dépôt a) de la permittivité et b) du facteur de pertes diélectriques. c) Evolution de la permittivité du film en fonction de la quantité du Bi.

Les Figure IV.5-a et b présentent les variations de la constante diélectrique relative (ϵ_r) ainsi que le facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction du champ électrique appliqué pour les films déposés aux différentes températures précitées. L'évolution de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué présente une forme d'ailes de papillon typique d'un comportement ferroélectrique. Le film déposé à 190°C, présente une permittivité d'environ 455 avec des pertes diélectriques d'environ 5% à champ nul. Ces pertes sont relativement élevées par rapport aux autres films et ils augmentent brusquement quand le champ électrique appliqué devient important. Cette augmentation peut être expliquée par un courant de fuite élevé comme il sera discuté dans le paragraphe suivant. A 200°C, le film présente une permittivité plus élevée d'environ 550 avec de faibles pertes diélectriques d'environ 2,5%. Ce film présente la permittivité la plus élevée par rapport aux autres films. Rappelons que cette température de 200°C est celle pour laquelle nous avons obtenu une composition stœchiométrique du film et constaté la meilleure qualité cristalline. Pour des températures de substrat plus élevées, la permittivité diminue pour atteindre une valeur de 300 pour le film déposé à 220°C. Cette

diminution de permittivité est due à la dégradation de la qualité cristalline du film obtenue pour des températures de substrat supérieures à 200°C. Concernant les pertes diélectriques, elles semblent inchangées avec l'augmentation de la température du substrat. Cependant à 220°C, les pertes tendent à augmenter avec l'augmentation du champ électrique appliqué. Cette augmentation est probablement liée à la mobilité des lacunes d'oxygènes formées à cause du fort déficit en Bi dans le film [172,173].

La Figure IV.5-c récapitule l'évolution de la permittivité relative à champ électrique nul des films en fonction de la quantité de bismuth. Il est clair que la permittivité maximale a été obtenue pour une teneur de Bi $x \sim 0,5$ permettant d'avoir un film de BNT stœchiométrique. En revanche pour des teneurs supérieures ou inférieures à 0,5 une dégradation de la permittivité est observée. Il faut bien préciser que l'obtention de la permittivité optimale pour une composition de $(\text{Bi}_x\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_{2,25+1,5x}$ à $x \sim 0,5$ n'est pas une signature d'une phase morphotropique autour de cette composition comme il est souvent reporté dans la littérature pour des solutions solides comme le PZT, KNN... Rappelons que le BNT n'est pas une solution solide et qu'il ne peut exister qu'en une seule composition $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ et toute déviation de cette composition implique une dégradation de la cristallisation du film comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. En conséquence, la permittivité mesurée sur ces films déposés à différentes températures est la permittivité d'un mélange de deux phases différentes : le BNT cristallisé en phase pérovskite et le reste des éléments qui ne contribuent pas à la cristallisation du BNT et qui semble se maintenir à l'état amorphe vu qu'aucune phase secondaire ne s'est formée dans la gamme de température étudiée (190-220°C). Ainsi l'augmentation observée pour $x \sim 0,5$ résulte tout simplement de la cristallisation de l'ensemble du film dans la phase pérovskite du BNT et la disparition de la partie amorphe du film qui a priori vient dégrader ces propriétés diélectriques.

Les propriétés ferroélectriques des films ont été également mesurées. Les cycles de $P(E)$ obtenus sur les films déposés à différentes températures de substrat sont présentés sur la Figure IV.6-a. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante à une fréquence de 1kHz.

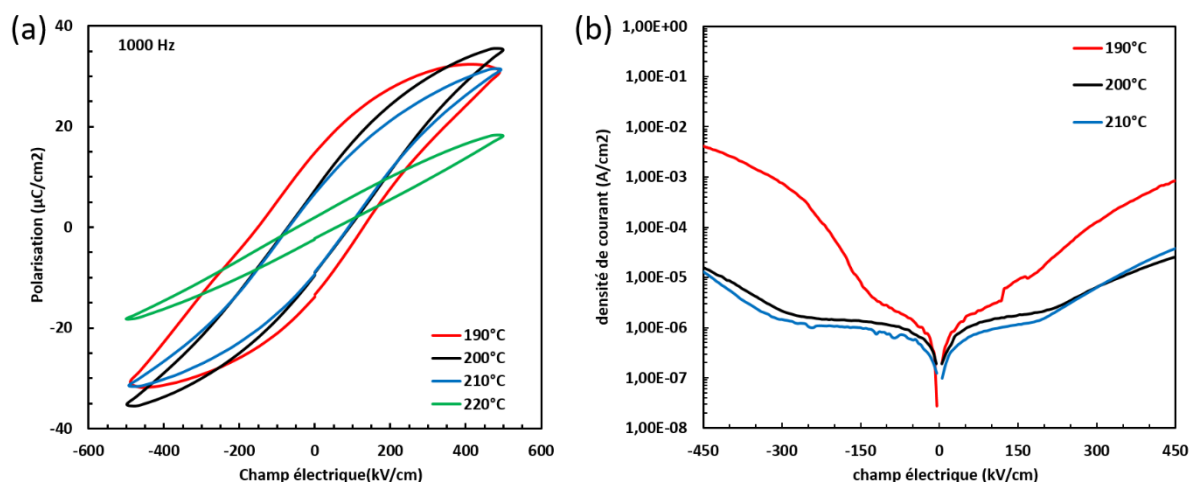


Figure IV.6- Evolution a) des propriétés ferroélectriques et b) de la densité des courants de fuites en fonction de la température du substrat.

Le film déposé à 190°C présente un cycle avec une forme arrondie à champ maximale. Cette forme arrondie du film montre un caractère électrique à pertes ce qui confirme ce que nous avons observé sur les cycles de pertes diélectriques. En augmentant la température du substrat jusqu'à 200°C , le film présente un cycle P(E) ferroélectrique bien défini. Pour le champ électrique maximum ($500 \text{ kV}/\text{cm}$), la polarisation atteint un maximum de $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, avec une polarisation rémanente de $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de $80 \text{ kV}/\text{cm}$. À 210°C , les propriétés ferroélectriques sont toujours présentes mais la polarisation maximale diminue : elle est de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Au-delà de 210°C , les propriétés ferroélectriques des films continuent à se dégrader et on tend vers un comportement paraélectrique. L'absence d'une réponse ferroélectrique est due à la disparition de la phase pérovskite induite par le déficit en Bi obtenu quand les films sont déposés à ces températures de substrat.

Nous avons également mesuré le courant de fuites traversant les films sous l'effet du champ électrique appliqué. Les évolutions des courants de fuites relevées pour les films déposés à 190°C , 200°C et 210°C sont présentées sur la Figure IV.6-b. Nous observons que les films déposés à 200°C et 210°C présentent une densité de courant de fuite similaire et relativement faible ($\sim 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ pour un champ appliqué de $450 \text{ kV}/\text{cm}$). Le film déposé à 190°C présente quant à lui une densité de courant de fuite beaucoup plus élevée puisqu'elle atteint $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ à $450 \text{ kV}/\text{cm}$. Ceci confirme l'augmentation des pertes diélectriques et des propriétés ferroélectriques observées précédemment sur les cycles de pertes diélectriques et P(E) du même film. Dans la littérature, il est connu qu'un déficit de Bi ou de Na dans le film se traduit par une

augmentation de la conduction du BNT associée à la présence de lacunes d'oxygène et qu'un excès de Bi ou de Na permet de réduire cette conductivité [127]. Par contre, dans notre cas, nous observons un effet inverse. Cette augmentation du courant de fuite est probablement due à l'accumulation de Bi entre les joints de grain qui assure la conduction des charges. Nous rappelons que dans le cas des films excédentaires en bismuth, nous avons observé une ségrégation de l'excès de bismuth qui ensuite diffuse vers la surface. Le même comportement a été observé sur des matériaux à base de bismuth comme le BiFeO_3 [174–176]. Chen *et al.* ont montré que l'ajout du bismuth en excès permet de compenser la perte du bismuth lors du traitement thermique, il en résulte une réduction des densités de courants de fuites. Mais lorsque la quantité de bismuth en excès devient importante, la densité de courant repart à la hausse. Cette augmentation du courant de fuite est donc très certainement associée à la formation des défauts riches en bismuth entre les joints de grains [176].

Suite à ces résultats, il est clair que les meilleures performances électriques sont obtenues sur le film de BNT stœchiométrique déposé avec une température de substrat de 200°C. Ce film présente une permittivité de 550 et des pertes diélectriques de 2,5%. La permittivité présente une forte variation avec le champ électrique pour atteindre une accordabilité de 55% sous un champ électrique de 550kV/cm. Le film présente également une polarisation rémanente P_r relativement faible de $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un champ coercitif de 80kV/cm. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature comme le montrent les tableaux 5,6 et 7 du chapitre I. Il faut souligner que la comparaison de ces valeurs reste difficile pour différentes raisons ; citons par exemple l'épaisseur des films étudiés, la nature des électrodes utilisés, l'orientation cristalline... Ajoutons également les conditions expérimentales utilisées lors des mesures. Ce qui est notable néanmoins est que les propriétés obtenues sur nos couches de BNT sont proches des meilleures propriétés obtenues dans la littérature.

III. 2. Evolution en fonction de la température du recuit

Après la validation du point de fonctionnement de la croissance ex-situ des films de BNT, il est fondamental d'étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés électriques afin de confirmer la température de recuit optimale et de valider ainsi l'ensemble du processus de synthèse ex-situ. Pour réaliser cette étude, des électrodes supérieures d'or de 150 μm de diamètre ont été déposées par évaporation sur des films de BNT de 400 nm d'épaisseur déposés à 200°C. Le choix du matériau et de la technique utilisée pour les électrodes supérieures sont

différentes de ce qui a été mis en œuvre dans le paragraphe précédent. La raison est simplement d'ordre technique ; l'indisponibilité du bâti de pulvérisation utilisé pour les dépôts des électrodes de platine. Il est connu que la nature des électrodes impacte les propriétés électriques des couches minces. Cette différence entre électrode et technique d'élaboration peut donc introduire des variations des propriétés électriques par rapport à ce que nous avons observé précédemment avec les électrodes de Pt. Mais ceci ne devrait pas masquer l'évolution de ces propriétés en fonction de la température de recuit.

Tout d'abord, il faut noter que les films de BNT obtenus par la voie ex-situ sont amorphes à la sortie du bâti et ne présentent aucune réponse ferroélectrique. A ce stade, le film présente donc un caractère diélectrique avec une permittivité relative de 60, c'est donc la permittivité d'un film amorphe de BNT. Les propriétés ne changent pas tant que le film est recuit à des températures inférieures ou égales à 400°C puisqu'il reste amorphe. A partir de 450°, le recuit impacte fortement les propriétés électriques des films. Ainsi nous avons décidé d'étudier l'évolution des propriétés électriques en fonction de la température de recuit dans une gamme de température allant de 450° jusqu'à 700°C. Pour cette étude, les films ont été recuits sous air pendant 1 heure avec une vitesse de montée et descente de 3°C/min.

Les Figure IV.7-a et b présentent respectivement les cycles de permittivité et de pertes diélectriques en fonction de la température de recuit. Les cycles obtenus présentent tous une forme en ailes de papillon caractéristique d'un comportement ferroélectrique. Cette forme est de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la température de recuit. Les cycles obtenus aux plus faibles températures de recuit sont asymétriques. Cette asymétrie diminue avec l'augmentation de la température de recuit et tend à disparaître quand on atteint la température de cristallisation optimale de 650°C. On constate aussi que l'évolution de la permittivité en fonction du champ électrique devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la température de recuit. À titre d'exemple, la permittivité passe de 225 à 180 pour un film recuit à 450°C quand le champ électrique augmente respectivement de 0 à 550 kV/cm, ce qui représente une accordabilité de 15%. Pour le film recuit à 650°C la permittivité mesurée dans les mêmes conditions varie de 545 à 245, soit une accordabilité de 55%.

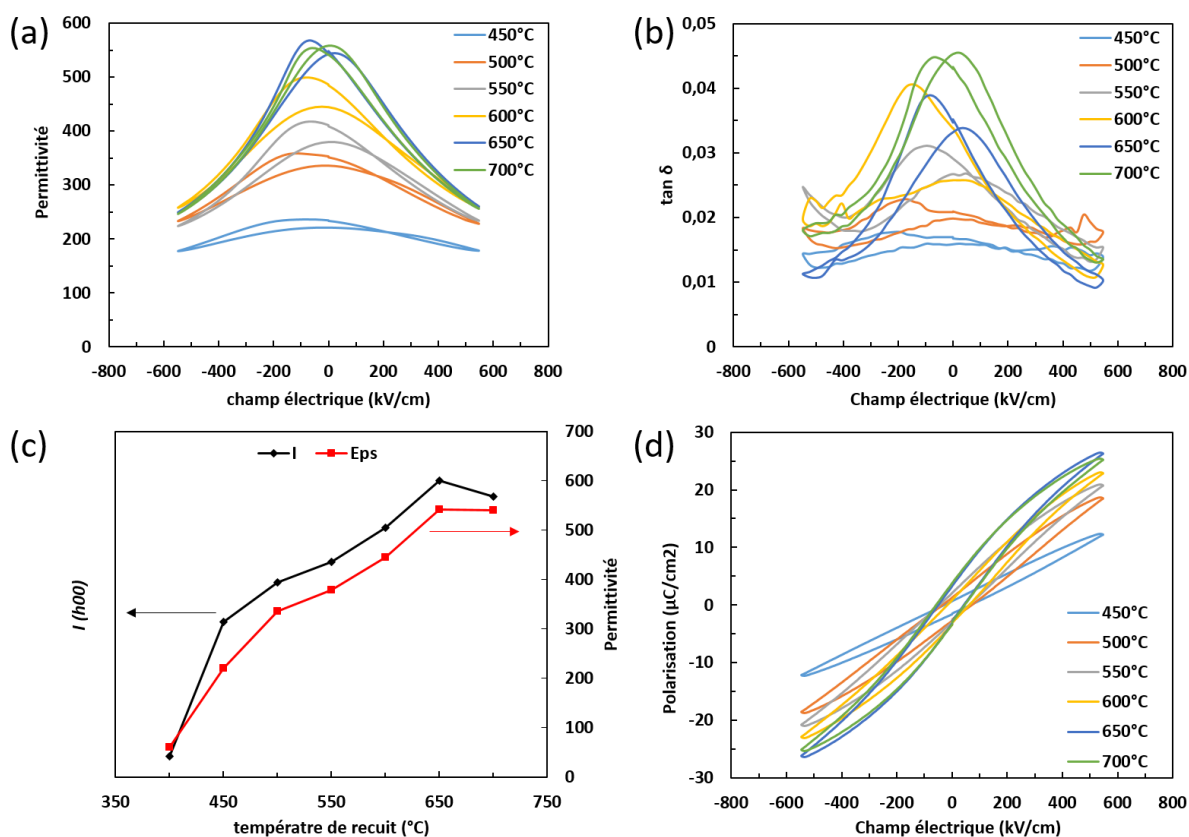


Figure IV.7- courbes de a) permittivité et b) de pertes diélectriques en fonction de la température de recuit. c) Evolution des propriétés diélectriques et d) un rappel de l'évolution de la cristallisation des films en fonction de la température de recuit.

La Figure IV.7-c présente les courbes d'évolution de l'intensité des pics ($h00$) (en noir) et de la permittivité (en rouge) en fonction de la température de recuit. L'étude structurale par diffraction de rayons X en fonction de la température de recuit a montré que le film commence à cristalliser à 450°C et atteint un maximum de cristallisation à 650°C. Au-delà, la cristallisation du BNT commence à se dégrader. La permittivité, quant à elle, semble avoir la même tendance que celle de la cristallisation. Pour une température de recuit de 400°C, le film est amorphe et la permittivité est d'environ 60. Par contre pour un film recuit à 450°C, nous observons une augmentation de la permittivité du film qui atteint environ 225. Cette amélioration de la permittivité entre 400°C et 450°C est due au début de la cristallisation de la phase pérovskite du BNT. Au-delà de 450°C, la permittivité des films de BNT augmente progressivement avec la température de recuit pour atteindre une permittivité maximale d'environ 545 pour les films recuits à 650°C. Cette augmentation de la permittivité peut être expliquée par l'amélioration de la cristallisation du film et de la disparition de la phase amorphe. Le passage de l'amorphe en phase pérovskite avec l'augmentation de la température permet aussi d'expliquer en partie

l'asymétrie observée sur les cycles obtenus pour des faibles températures de recuit. Cette asymétrie est a priori liée à une asymétrie dans la structure du film analysé où un mélange de phases : amorphe et pérovskite existe et se transforme en une phase pérovskite pure à 650°C permettant d'avoir des cycles quasiment symétriques. Cependant pour des films recuits à des températures supérieures à 650°, la permittivité a tendance à diminuer ; ceci est lié à la dégradation de la cristallisation observée à ces hautes températures due probablement à l'évaporation de certains éléments volatils du BNT (Bi ou Na).

Nous avons aussi étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés ferroélectriques de ces films. Les cycles P(E) mesurés sur les films recuits à différentes températures sont illustrés sur la Figure IV.7-d. Tout d'abord, il faut préciser que le film amorphe présente un caractère diélectrique. A 450°C le film commence à cristalliser, mais malgré la présence de la phase pérovskite de caractère ferroélectrique, une réponse de signature diélectrique persiste. Le film n'étant pas complètement cristallisé, il est fort probable qu'une grande partie du champ électrique appliqué soit confinée dans la partie amorphe du film de faible permittivité ($\epsilon \sim 60$) par rapport à la phase pérovskite ($\epsilon \sim 550$). Ceci peut expliquer en partie cette faible polarisation du film. Avec l'augmentation de la température du recuit, la qualité cristalline du film s'améliore et par conséquent nous observons un redressement des cycles P(E) et une augmentation de la polarisation maximale qui passe de 12 à 27 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ entre 450 et 650°C respectivement. La valeur de cette polarisation maximale chute ensuite à 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour des films recuit à 700°C. Ainsi, la polarisation maximale la plus importante est attribuée à la meilleure cristallisation obtenue suite à un recuit à 650°C. Cependant, nous constatons que les cycles ne sont pas saturés à champ maximale ce qui est cohérent avec les résultats reportés dans la littérature sur les couches minces de BNT pur [126,177]. Diverses solutions ont été rapportées dans la littérature pour améliorer les propriétés ferroélectriques du BNT. Nous trouvons souvent le dopage du BNT par du Mn [52,89], ou par la formation des solutions solides à base du BNT comme le BNT-BT [56] et BNT-BKT [124].

La même étude a été effectuée sur les propriétés piézoélectriques. L'évolution du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ en fonction de la température de recuit est reportée sur la Figure IV.8. Avec le début de la cristallisation du film à 450°C, les films présentent un d_{33} maximum de 27 pm/V. Ensuite, la réponse d_{33} maximale augmente de 27 à 57 pm/V quand la température de recuit augmente jusqu'à 650°C. Au-delà de cette température, la réponse piézoélectrique se dégrade. Cette évolution du coefficient piézoélectriques $d_{33\text{eff}}$ avec la température de recuit

s'explique de la même manière que les évolutions des propriétés diélectriques et ferroélectriques décrites précédemment, à savoir une amélioration de la cristallisation des films. Les valeurs obtenues sont comparables aux valeurs de $d_{33\text{eff}}$ macroscopiques reportées dans la littérature allant de 25 à 80 pm/V pour des couches de BNT pur comme le montre les tableaux I-4, I-5 et I-6 du chapitre I.

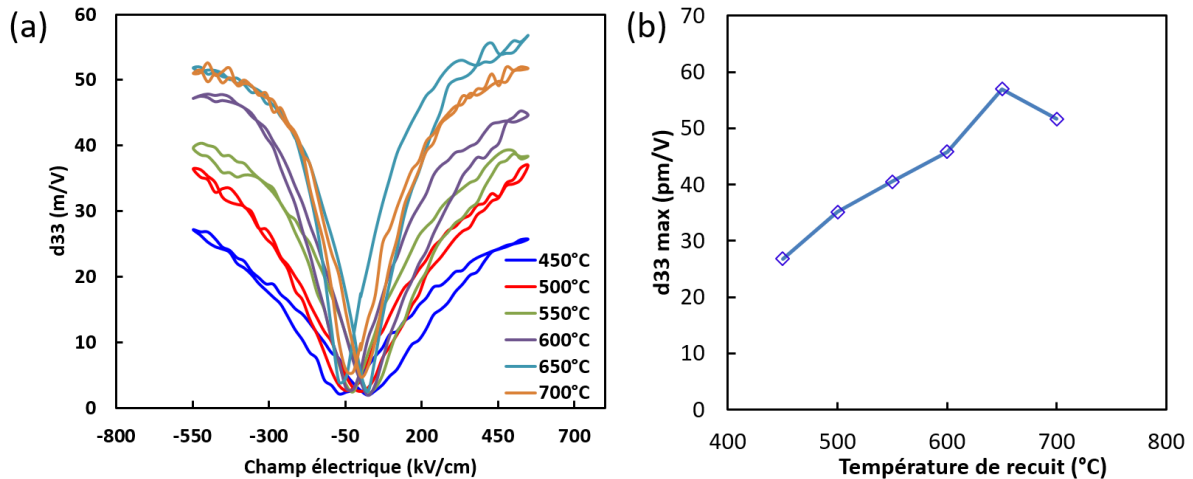


Figure IV.8- évolution a) du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ en fonction du champ électrique appliqué et b) de la valeur maximale du $d_{33\text{eff}}$ pour les différentes températures de recuit.

Les résultats diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques confirment que la température optimale du recuit de cristallisation est 650°C. Les films recuits à cette température présentent les meilleures propriétés électriques ; elles correspondent globalement à celles observées dans la littérature du BNT en couches minces. Ceci permet enfin de valider notre processus de synthèse de BNT par la voie ex-situ : dépôt à 200°C et recuit à 650°C.

D'autre part, les films recuits à des températures plus faibles que 650°C présentent aussi des propriétés électriques acceptables en particulier le film recuit à 450°C. Ce dernier, présente une permittivité de 225 avec un d_{33} de 27 pm/V pour une épaisseur de 400 nm. Ces valeurs, bien qu'elles ne soient pas les valeurs optimales de nos films, sont supérieures à certains résultats reportés dans la littérature sur des films de BNT pur et élaborés à des températures plus élevées [51,117,178]. Ces propriétés montrent que les films de BNT peuvent être élaborés à de basses températures les rendant compatibles avec les technologies CMOS qui nécessitent des températures de synthèse inférieures à 500°C.

III. 3. Evolution en fonction de l'épaisseur du film

Les matériaux ferroélectriques sous forme de couches minces sont utilisés dans différentes applications telles que les mémoires ferroélectriques non volatiles, les capteurs et actionneurs piézoélectriques, les détecteurs pyroélectriques... Selon les propriétés exploitées et les applications visées, les exigences peuvent être différentes notamment en termes d'épaisseur des couches minces. Pour des applications ferroélectriques (mémoires, condensateurs...), de faibles épaisseurs sont demandées ce qui permet de diminuer les tensions de commande nécessaires pour atteindre plus rapidement le champ coercitif permettant le basculement des domaines ferroélectriques ou l'augmentation de la capacité du condensateur. A contrario, pour des applications comme les actionneurs piézoélectriques, des épaisseurs plus importantes sont nécessaires afin d'atteindre des déformations plus importantes.

Il est par ailleurs bien connu que les propriétés électriques des films minces évoluent avec leur épaisseur. Ainsi, la connaissance de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des films est décisive dans le développement et la mise en œuvre de plusieurs applications. Dans ce contexte, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des films, variant de 220 à 800 nm, sur les propriétés électriques. Ces films ont été obtenus par le processus de synthèse ex-situ (dépôt à 200°C et recuit à 650°C) ; les électrodes supérieures de Pt ont été déposées sur les films de BNT par pulvérisation cathodique. A noter qu'en augmentant l'épaisseur des couches, nous avons observé l'apparition des fissures à partir de 400 nm. Ces fissures deviennent plus larges et plus nombreuses quand l'épaisseur augmente. L'origine de ces fissures peut provenir de la différence des coefficients de dilatation des différentes couches et du substrat, des contraintes résiduelles dans le film... Nous n'avons pas réellement identifié pour le moment l'origine de ces fissures.

Les propriétés ferroélectriques mesurées sur les couches de BNT de différentes épaisseurs sont illustrées sur la Figure IV.9-a. Nous observons un redressement du cycle de P(E) témoignant d'une amélioration des propriétés ferroélectriques avec l'augmentation de l'épaisseur de 220 nm à 420 nm. Tandis que, nous observons une dégradation de ces propriétés quand l'épaisseur du film passe de 420 nm à 800 nm. Le cycle mesuré sur le film de 800 nm présente une forme arrondie signifiant un caractère à fuite, ainsi qu'un faible champ de claquage (~ 290 kV/cm). Les courants de fuite ont été également mesurés sur ces films. L'évolution de la densité de courant de fuite est présentée sur la Figure IV.9-b. Il est clair qu'en augmentant l'épaisseur de

220 à 420 nm, les courants de fuite traversant les films de BNT diminuent d'un facteur 100. Pour un film de 220 nm, la densité de courant de fuite mesurée pour le champ maximum (450 kV/cm) est de l'ordre de 10^{-3} A/cm², tandis que pour un film de 420 nm, elle est de l'ordre de 10^{-5} A/cm². Cette évolution est cohérente avec les tendances reportées dans la littérature où les courants de fuites diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette dépendance est souvent expliquée par différents mécanismes de conduction régissant les courants de fuite en fonction de l'épaisseur du film. Des mécanismes de conduction liés aux effets d'interface apparaissent et deviennent de plus en plus important avec la diminution de l'épaisseur de la couche [179]. Cependant, pour un film de 800 nm, le courant de fuite devient beaucoup plus important même à de faibles champs électriques. Ceci peut expliquer la dégradation des propriétés ferroélectriques de ce film. Cette augmentation de courant est certainement due à la densité importante des fissures présentes sur ce film.

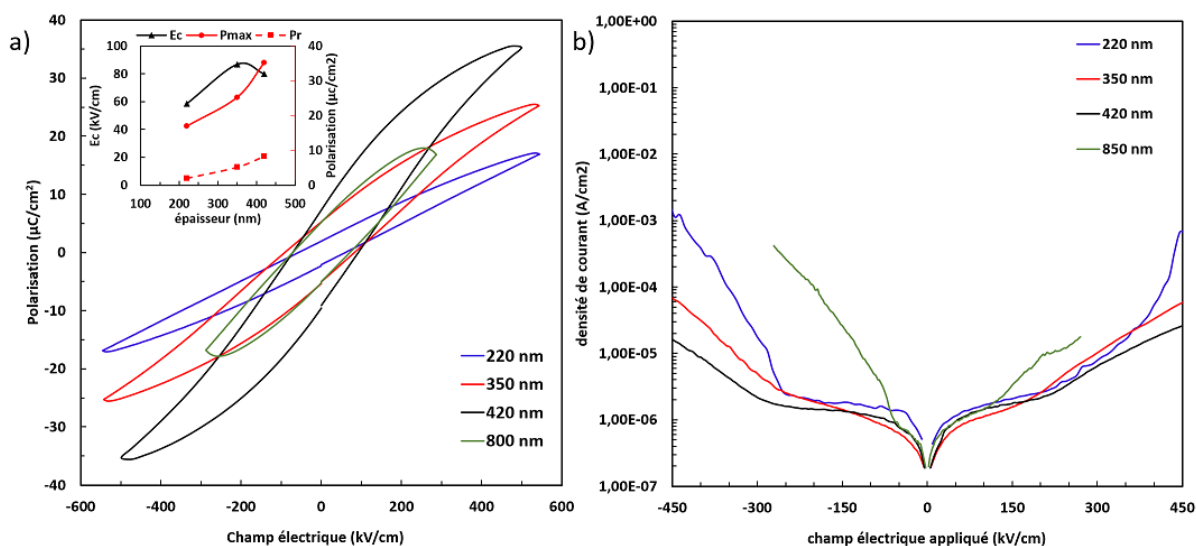


Figure IV.9- évolution a) des propriétés ferroélectriques et b) de la densité de courant de fuite en fonction de l'épaisseur du film.

Les évolutions des caractéristiques principales des propriétés ferroélectriques (E_c , P_{max} et P_r) pour des épaisseurs allant de 220 nm à 420 nm sont représentés sur la figure insérée dans la Figure IV.9-a. Nous constatons que les polarisations maximales et rémanentes augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur du film pour atteindre 35 et 8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivement pour des films de 420 nm. Cependant le champ coercitif a tendance à augmenter pour des épaisseurs comprises entre 220 et 350 nm tandis qu'au-delà de 350 nm ce champ coercitif diminue.

Dans la littérature, une amélioration des propriétés ferroélectriques des couches minces avec l'augmentation de l'épaisseur est souvent reportée [180]. Elle se traduit par une augmentation des polarisations maximale et rémanente et par une réduction du champ coercitif. A titre d'exemple, la Figure IV.10-a montre l'évolution des paramètres E_c et P_r des couches de BNT-BT en fonction de l'épaisseur ; une évolution à laquelle on doit s'attendre avec l'augmentation de l'épaisseur des couches de BNT. Cependant dans notre cas, le champ coercitif a tendance à augmenter entre 220 et 350 nm et au-delà de 350 nm ce champ coercitif a tendance à diminuer. Des comportements similaires ont été également reportés sur des couches de BNKT comme le montre la Figure IV.10-b [181]. Aucune explication n'a été donnée sur ce comportement et nous n'en avons pas non plus de notre côté.

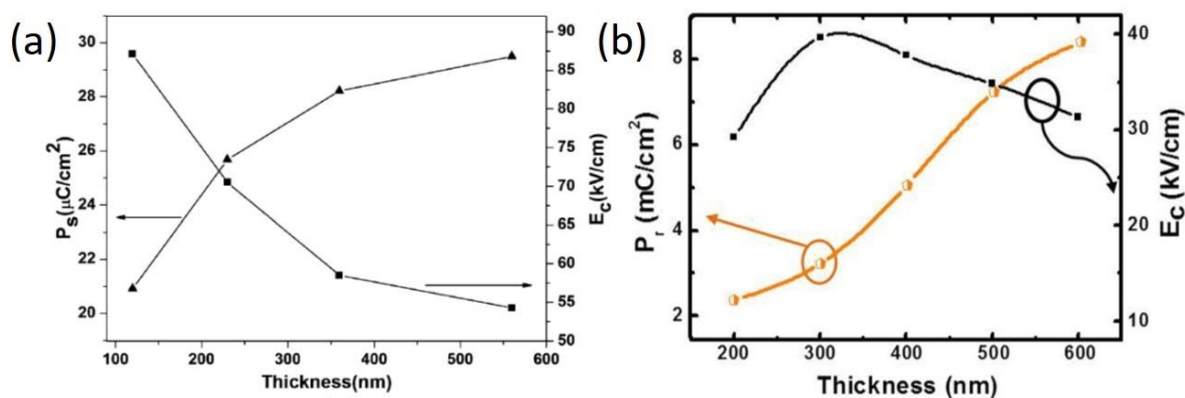


Figure IV.10- Evolution des propriétés ferroélectriques en fonction de l'épaisseur des films de (a) BNT-BT [182] et (b) BNKT [181].

La Figure IV.11 compare les propriétés diélectriques des films de différentes épaisseurs en fonction du champ électrique appliqué. Les permittivités et les pertes diélectriques des films de 220, 350 et 420 nm sont comparés sur les Figure IV.11-a et b, tandis que la permittivité et les pertes diélectriques du film de 800 nm sont représentés à part sur les Figure IV.11-c et d pour plus de clarté.

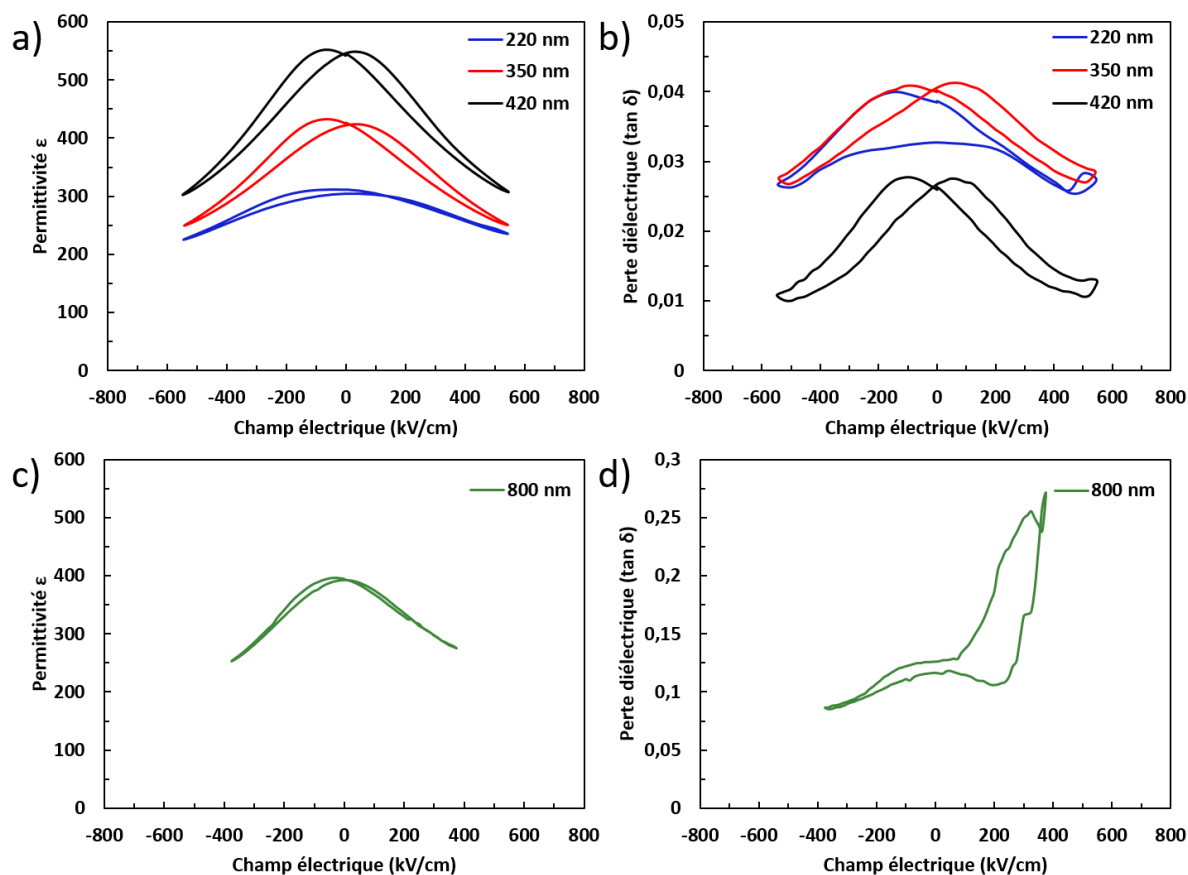


Figure IV.11- permittivité et pertes diélectriques en fonction de champ électrique appliqué pour des films de différentes épaisseurs.

Les films de BNT ont une permittivité qui augmente de 300 à 540 à champ nul lorsque l'épaisseur du film passe de 220 à 420 nm. Les pertes diélectriques quant à elles semblent moins sensibles à cette variation d'épaisseur. Des pertes très proches d'environ 4% ont été obtenues sur les films de 220 et 350. Ces pertes diminuent ensuite pour atteindre 2,5% pour un film de 420 nm d'épaisseur. Tandis que pour le film de 800 nm, on observe une dégradation des propriétés diélectriques. Une diminution de permittivité de 540 à 390 et une forte augmentation des pertes diélectriques de 2,5% à 12% lorsque l'épaisseur du film passe de 420 nm à 800 nm. Une nouvelle fois, ce changement de comportement est vraisemblablement lié à la forte densité de fissures constatée sur le film de 800 nm.

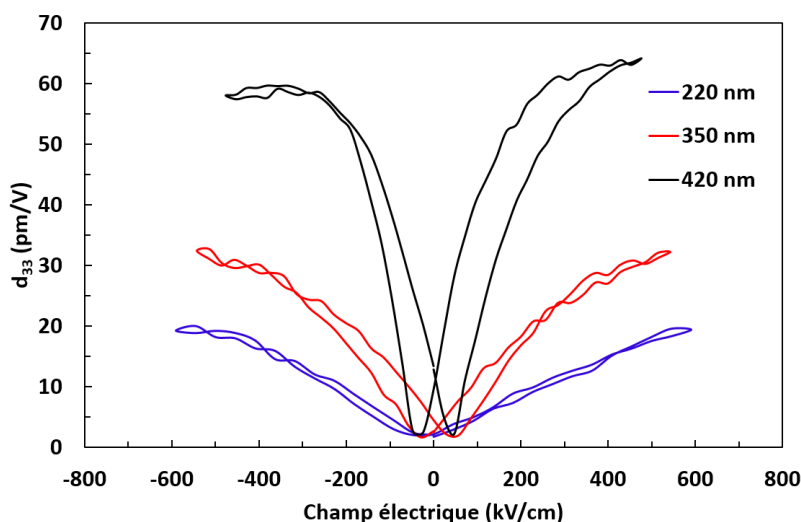


Figure IV.12- évolution des propriétés piézoélectriques en fonction de l'épaisseur du film.

La même tendance a été observée sur les propriétés piézoélectriques macroscopiques de ces films. Le coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ augmente de 19 pm/V à 64 pm/V quand l'épaisseur augmente de 220 à 420 nm respectivement. La valeur maximale du d_{33} obtenue sur le film de 420 nm est prometteuse et montre le potentiel de notre BNT sachant que le meilleur d_{33} macroscopique obtenu dans la littérature est de 80 pm/V pour un film de 750 nm [54].

Quelle que soit la propriété électrique étudiée, nous observons donc une nette amélioration des performances avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. On trouve dans la littérature des comportements semblables concernant des films de BNT [181] mais également pour d'autres matériaux ferroélectriques en couches minces tels que PZT [180], PMN-PT [183], KNN [184]... Une explication plausible à cette amélioration est la réduction des effets d'interfaces et une contribution plus importante du matériau à la réponse électrique. Plusieurs modèles sont proposés pour expliquer cette tendance. Le plus répandu considère l'existence d'une couche d'interface appelée « couche morte » (dead layer). Cette dernière est supposée avoir des propriétés diélectriques différentes (notamment faible permittivité, présence de lacunes d'oxygène...), dont la contribution diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Il existe aussi d'autres modèles comme le modèle de potentiel de contact, modèle d'injection des charges aux interfaces... Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre l'origine précise de cette évolution dans notre cas.

IV. Comparaison des propriétés électriques du dépôt ex-situ et in-situ

Nous rappelons que nous avons synthétisé des films de BNT par les deux voies ex-situ et in-situ. Avec une température de croissance de 550°C, la voie in-situ a permis d'obtenir des films BNT cristallisé directement à la sortie du réacteur. Dans ce paragraphe, nous allons comparer les propriétés électriques des films de BNT de 350 nm obtenus par la voie in-situ à celles d'un film obtenu par la voie ex-situ.

Pour réaliser ces études, des électrodes supérieures de Pt de 125 μm de diamètre ont été déposées sur BNT par pulvérisation cathodiques. La Figure IV.13 compare les propriétés diélectriques (a et b), ferroélectriques (c) et piézoélectriques (d) de ces deux films. Il est clair que les propriétés électriques obtenues sur des films in-situ sont nettement meilleures que celles obtenues sur les films ex-situ. La permittivité, à un champ électrique nul, passe de 420 pour un film ex-situ à 750 pour un film in-situ. Cette valeur est supérieure à toutes les valeurs reportées dans la littérature sur des films de BNT pur comme le montrent les tableaux I.5, I.6 et I.7 du chapitre I. La valeur de permittivité la plus élevée (~ 735) reportée dans la littérature a été obtenue par Daryapurkar *et al.* sur un film de BNT de 400 nm d'épaisseur déposée par PLD [113]. Les pertes diélectriques sont quant à elles très proches. Cependant nous avons observé une augmentation des pertes diélectriques lorsque le champ électrique DC appliqué augmente. Le même comportement des pertes électriques a été observé précédemment sur des films de BNT dont la composition est légèrement différente de la composition stœchiométrique du BNT. Ce comportement peut être également lié à des lacunes d'oxygènes. Précisons que le film a été déposé à 550°C sous argon pur ; les dépôts in-situ des oxydes se font souvent sous un mélange de gaz Ar+O₂ pour compenser la perte d'oxygène dans le film.

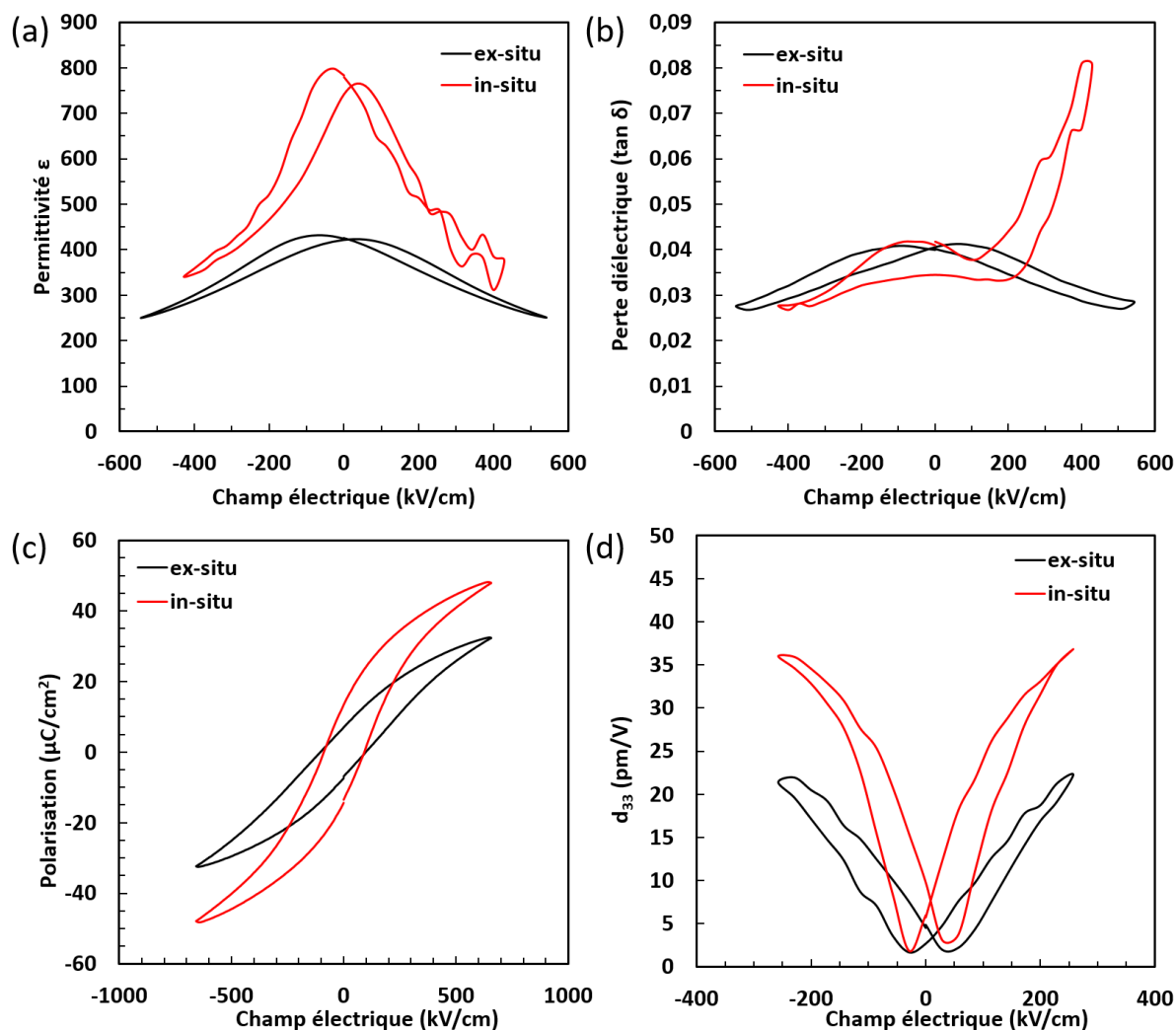


Figure IV.13- Comparaison a) des permittivités, b) des pertes diélectriques, c) des polarisations et d) des coefficients d_{33} en fonction du champ électrique pour les films déposés ex-situ et in-situ

Concernant les propriétés ferroélectriques, nous observons une amélioration de la polarisation maximale qui passe de 32 à 48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ainsi que la polarisation rémanente qui passe de 8 à 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour les films ex-situ et in-situ respectivement. Nous constatons aussi que le champ coercitif est plus faible (~ 90 kV/cm) dans le cas d'un film in-situ comparé au cas d'un film ex-situ (100 kV/cm). La réponse piézoélectrique macroscopique du film est aussi plus importante pour le processus in-situ. Pour un champ électrique appliqué de 260 kV/cm, le film in-situ présente un $d_{33\text{eff}}$ d'environ 36 pm/V contre 22 pm/V pour le film ex-situ.

	BNT (350 nm)		PZT (300 nm)	
	Ex-situ	In-situ	Ex-situ	In-situ
ϵ	420	750	700	840

$\tan \delta$	0,04	0,03-0,04	0,024	0,019
P_{max}	32	48	30	40
P_r	8	14	15	20
E_c	100	90	68	65
d_{33eff}	22	36	-	-

Tableau IV-1- récapitulatif des propriétés électriques des films de BNT et PZT déposés par les deux voies ex-situ et in-situ.

Dans la littérature, il est difficile de trouver des études qui comparent ces différentes filières de synthèse : ex-situ et in-situ. Concernant le BNT en particulier il n'y a aucune donnée. Une étude a été réalisée dans notre équipe sur des films de PZT. Vélou *et al.* ont comparé des films de PZT de 300 nm d'épaisseur obtenus par les deux voies in-situ et ex-situ [185]. Le Tableau IV-1 récapitule les propriétés électriques de ces films de PZT ainsi que nos films de BNT. La même tendance est observée sur les films de BNT et PZT avec des performances meilleures dans le cas des films déposés in-situ. Cette amélioration des propriétés électriques du film provient certainement de la meilleure qualité cristalline obtenue dans le cas d'un dépôt in-situ, une propriété nécessaire pour des meilleures performances électriques. Les films obtenus in-situ sont généralement plus denses et possèdent moins de défauts (joints de grains, dislocations...). Ces défauts sont bien souvent responsables de la dégradation des propriétés électriques du film.

V. Propriétés électriques à l'échelle locale

Les propriétés électriques à l'échelle locale de nos films de BNT déposés par les deux voies ex-situ et in-situ ont été analysées en utilisant la microscopie à force piézoélectrique (PFM). La Figure IV.14-a montre l'image AFM caractéristique de la morphologie d'une zone de 1 μm x 1 μm d'un film de BNT de 400 nm d'épaisseur obtenu par la voie ex-situ (déposé à 200°C puis recuit à 650°C). La morphologie du film de BNT est constituée de grains de différentes tailles avec un diamètre compris entre 100 et 150 nm. Les images PFM hors du plan en phase et en amplitude, montrées respectivement sur la Figure IV.14-b et Figure IV.14-c, ont été enregistrées simultanément avec l'image AFM en mode DART PFM en appliquant une tension alternative de 1 V sur la pointe.

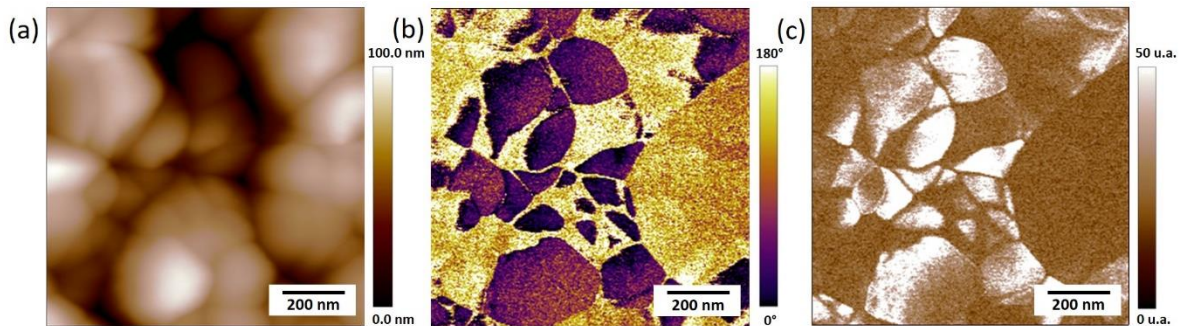


Figure IV.14- (a) Image AFM de la morphologie de surface, (b) image PFM hors du plan en phase et (c) en amplitude enregistrées simultanément sur un film de BNT (400 nm) déposé par la voie ex-situ.

L'architecture des domaines piézoélectriques, déduite des images PFM en phase hors du plan (Figure IV.14-b), a été analysée en prenant en compte les caractéristiques topographiques. Cette image montre différents contrastes révélant l'existence de divers domaines ferroélectriques. Les contrastes observés, en les comparant à l'image AFM correspondante, montrent que la plupart des grains sont des mono-domaines avec une polarisation uniforme ; des domaines s'étendent également dans des grains adjacents, comme l'illustre la zone de contraste intermédiaire (couleur orangée) située sur le côté droit de l'image. L'image PFM en amplitude hors du plan (Figure IV.14-c) met quant à elle en évidence la réponse piézoélectrique des films. Les zones les plus claires correspondent à une déformation maximale alors que les zones les plus sombres correspondent à une déformation minimale. On constate que les contrastes sombres observés sur l'image en amplitude apparaissent associés à un contraste intermédiaire (couleur orangée) sur l'image en phase. Cela laisse supposer que ces domaines ont un vecteur de polarisation dirigé préférentiellement dans le plan du film.

Afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés ferroélectriques et la réponse piézoélectrique locale, des mesures des cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase et en amplitude ont été réalisées. En appliquant une tension alternative de 1V sur la pointe, les cycles ont été enregistrés en variant la tension DC.

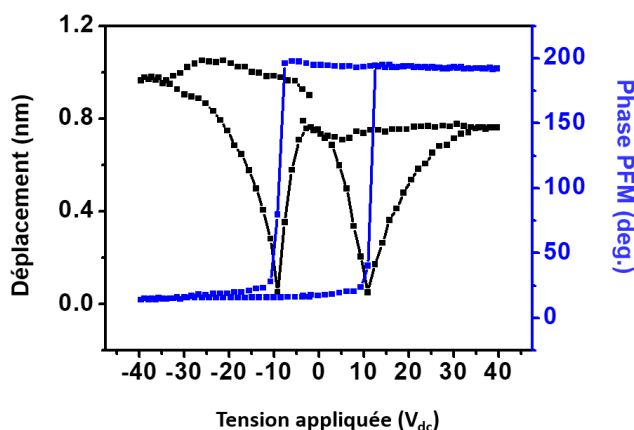


Figure IV.15- Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase et en amplitude mesurés sur un film de BNT obtenu par voie ex-situ.

Les cycles d'hystérésis de la phase et de l'amplitude sont représentés sur la Figure IV.15. Le cycle de la phase révèle une réponse ferroélectrique locale du BNT avec une polarisation du BNT parfaitement réversible sous l'application du champ électrique. Le cycle de l'amplitude montre quant à lui l'évolution de la déformation des domaines en fonction de la tension DC appliquée. Ceci révèle le caractère piézoélectrique du BNT. Il est bien sûr extrêmement délicat de comparer nos mesures à l'échelle macroscopique avec celles obtenues à l'échelle nanoscopique. A titre d'exemple, les cycles de la phase et de l'amplitude présentent une tension coercitive de l'ordre de 10 V (9,4 V exactement en établissant une moyenne sur une cinquantaine de cycles enregistrés pour ces films d'épaisseur 400 nm) ce qui correspond à un champ coercitif de 250 kV/cm. Cette valeur est largement supérieure à celle obtenue avec les mesures macroscopiques (environ 80 kV/cm). Mais, à l'échelle nanoscopique, que représente réellement ce champ coercitif ? En effet, il faut bien garder en tête que les configurations de mesures réalisées à l'échelle macroscopique et à l'échelle du nanomètre sont différentes. Les mesures à l'échelle macroscopique considèrent une électrode supérieure métallique de 125 μm de diamètre conduisant à une structure MIM où les lignes de champ sont parallèles entre-elles et perpendiculaires aux deux électrodes. Alors que les mesures réalisées à l'échelle nanométrique à la surface du film ferroélectrique considèrent une électrode supérieure constituée d'une pointe d'AFM mobile très effilée avec un rayon de courbure de quelques dizaines de nanomètres ce qui conduit à un champ électrique très inhomogène dans le film avec un volume sondé qui peut être caractérisé par une ellipsoïde en considérant un modèle de charge dont la chute de potentiel à travers ce film isolant n'est pas linéaire [186–188].

De même pour les propriétés piézoélectriques, celles-ci nécessitent un calibrage fin de la sonde PFM pour remonter au coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$. Ce calibrage a été effectué en utilisant la procédure GetReal d'Asylum Research à partir de laquelle la sensibilité optique inverse du levier (InvOLS) et la constante de raideur du levier sont calibrées dans une seule étape pendant laquelle la sonde n'est pas en contact avec la surface de l'échantillon. Ensuite, nous avons sondé un échantillon de référence ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$) en couche mince dont le coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ est connu [189]. Sachant que l'amplitude « A » mesurée sur les cycles piézoélectriques est proportionnelle à $d_{33\text{eff}}V_{\text{ac}}Q$ (avec Q le facteur de qualité), une estimation de la valeur du coefficient piézoélectrique effectif $d_{33\text{eff}}$ peut être donnée en considérant que la valeur de Q est de l'ordre de 100 pour des matériaux dits durs comme peut l'être un film de BNT [190] et que la tension V_{ac} appliqué dans notre cas est égal à 1V. En considérant ces données, nous avons estimé le coefficient piézoélectrique effectif des films de BNT à environ 38 pm/V. Cette valeur est plus faible que celle mesurée à l'échelle macroscopique (64 pm/V) pour les raisons que nous avons évoquées précédemment.

Nous avons également réalisé des expériences de lithographie PFM qui consistent à manipuler localement les domaines ferroélectriques en polarisant localement des zones de BNT dans un sens et d'autres zones dans le sens inverse par l'application de deux tensions opposées. Sur une surface de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, nous avons polarisé la périphérie d'une zone de surface $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ sur une largeur de $3\ \mu\text{m}$ en appliquant une tension de +20V entre la pointe et l'électrode inférieure, à l'intérieur de laquelle une zone plus petite de surface $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ été polarisée en appliquant une tension de -20V. Les tensions V_{dc} de $\pm 20\text{V}$ ont été choisies d'une façon à ce qu'elles soient supérieures à la tension coercitive mesurée précédemment à l'échelle locale ($\sim \pm 10\text{V}$) pour assurer une polarisation efficace des domaines dans un sens et dans l'autre. Suite à ces polarisations, une image PFM a été enregistrée en balayant toute la surface et en appliquant une tension alternative de 1V sur la pointe.

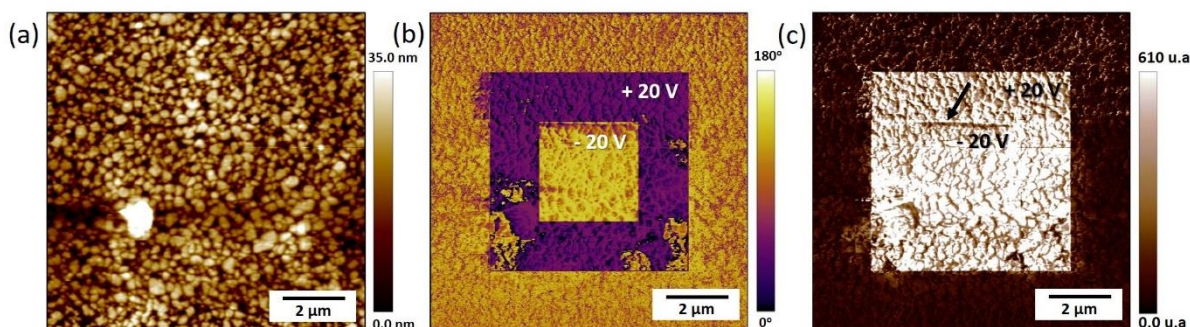


Figure IV.16- Manipulation des domaines ferroélectriques du BNT ex-situ contrôlée par l'application d'une tension continue de $\pm 20V$: (a) Image AFM de la morphologie, (b) image PFM hors du plan en phase et (c) image PFM en amplitude associée. Le contraste sombre indiqué par la flèche met en évidence l'existence de la paroi de domaines.

La Figure IV.16 montre les images AFM et PFM enregistrés simultanément sur la zone décrite précédemment. Sur l'image PFM hors du plan en phase (b), nous pouvons clairement distinguer trois contrastes :

- Un contraste sombre (violet) qui correspond à la zone polarisée à +20 V.
- Un contraste clair (jaunâtre) qui correspond à la zone polarisée à -20 V.
- Un contraste intermédiaire qui correspond à la zone périphérique non polarisée.

Les régions polarisées à +20V et -20V sont clairement définies avec des contrastes élevés qui correspondent à $\sim 0^\circ$ et $\sim 180^\circ$ respectivement. Ces résultats confirment que le processus de polarisation est totalement réversible et que les domaines ferroélectriques ont été manipulés avec succès.

L'image PFM en amplitude associée révèle quant à elle deux contrastes différents :

- Un contraste clair qui correspond aux zones polarisées à $\pm 20V$.
- Un contraste sombre qui correspond à la zone non polarisée.

Le même contraste obtenu sur les zones manipulées à +20V et -20V montre que les domaines vibrent à la même amplitude pour les deux polarisations imposées. Aussi, nous pouvons distinguer l'existence des parois de domaines à certains endroits de la frontière qui existe entre zones polarisées avec les tensions de +20V et de -20V au travers des contrastes sombres mis en exergue. Ce contraste sombre est lié à une amplitude de vibration nulle comme attendu dans le cas d'une paroi séparant deux domaines ferroélectriques présentant des polarisations de sens opposés.

Les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques à l'échelle locale des films obtenus par la voie in-situ (déposé à 550°C) ont été également sondées. Ces analyses ont été réalisées sur un film de BNT de 300 nm d'épaisseur et déposé sur un substrat LNO/SiO₂/Si.

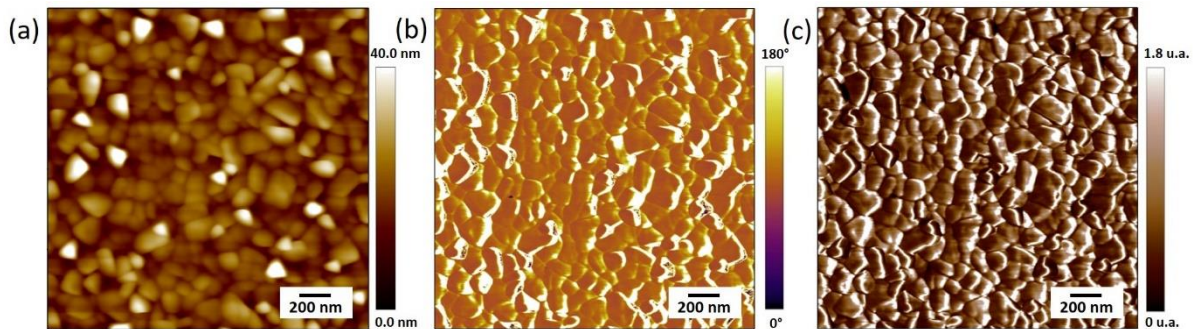


Figure IV.17- (a) Image AFM de la morphologie de surface, (b) image PFM hors du plan en phase et (c) en amplitude enregistrées simultanément sur un film de BNT (300 nm) déposé par la voie ex-situ.

La Figure IV.17 montre les images AFM et PFM enregistrées en même temps sur une zone de 2 μm x 2 μm . L'image AFM montre que la morphologie du film déposé par la voie in-situ est différente de celle du film obtenu par la voie ex-situ présentée précédemment. Le film présente des grains plus fins (entre 50 et 100 nm) et l'on distingue deux morphologies distinctes : des grains plats et des grains pyramidaux. L'image PFM hors du plan en phase (Figure IV.17-b), montre la dominance d'un seul contraste. Il en est de même pour l'image PFM en amplitude présentée sur la Figure IV.17-c. Néanmoins, l'interprétation de telles images ne peut pas être faite à partir de signaux piézoélectriques comme attendus. En effet, le parallèle évident qui peut être fait entre les images PFM (phase et amplitude) et l'image topographique révèle l'existence d'un effet de crosstalk bien connu qui traduit une information topographique sur les images PFM plutôt qu'une information piézoélectrique [191–193]. L'existence de contrastes clairs sur les images PFM situés d'un même côté des « grains » caractérise cet effet de crosstalk. Des études plus poussées en faisant varier finement les paramètres d'acquisition des images devront être réalisées afin de s'affranchir d'informations topographiques sur les images PFM, et donc de pouvoir tirer des informations sur l'architecture, la forme et la taille des domaines ferroélectriques présents dans ces films.

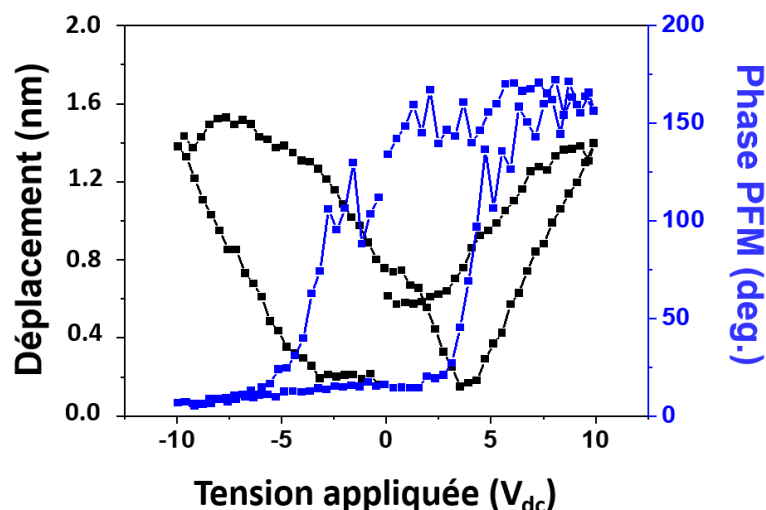


Figure IV.18- Cycles d'hystérésis piézoélectriques locaux en phase et en amplitude mesurés sur un film de BNT in-situ.

Les cycles d'hystérésis locaux de la phase et de l'amplitude présentés sur la Figure IV.18 montrent quant à eux le basculement des propriétés ferroélectriques et la déformation des domaines sous l'application d'une tension V_{dc} , démontrant ainsi le caractère ferroélectrique des films. Pour ces films, des valeurs de tensions coercitives égales à $\sim 3,6$ V sont mesurées. Nous pouvons noter que les tensions V_{dc} nécessaires au basculement des domaines de ces films obtenus par voie in-situ sont beaucoup plus faibles que celles mesurées pour les films obtenus par voie ex-situ (3,6 V vs 9,4 V). La différence d'épaisseur, 400 nm pour les films ex-situ et 300 nm pour les films in-situ, ne peut pas expliquer cette différence de tensions coercitives sachant que pour des films ferroélectriques présentant de telles épaisseurs (quelques centaines de nanomètres), les tensions coercitives mesurées à l'échelle locale sont semblables [194]. L'explication est forcément le processus suivi pour élaborer les films qui démontre que des films synthétisés directement par voie in-situ requièrent des tensions de basculement plus faibles que ceux obtenus par voie ex-situ. Notons que le même comportement a été observé sur les mesures macroscopiques où nous avons observé un champ coercitif plus faible dans le cas des films déposés par la voie in-situ. Cela peut s'expliquer par la meilleure cristallisation obtenue sur les films déposés par la voie in-situ... En revanche, concernant l'activité électromécanique des films obtenus par voie in-situ, aucune conclusion définitive ne peut être apportée à ce stade de l'étude sur la valeur maximale de leur coefficient piézoélectrique d_{33eff} sachant que les cycles ne sont pas saturés. Des mesures effectuées en considérant une plage de tension continue V_{dc} plus grande (± 40 V par exemple) est requise afin d'obtenir des cycles

saturés et d'en déduire la valeur du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ à saturation. Quoiqu'il en soit, la valeur mesurée à partir du cycle présenté sur la figure 5 est de 18 pm.V^{-1} . Minimisée, cette valeur confirme que le coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ du film est au minimum égal à 18 pm.V^{-1} . Les valeurs de $d_{33\text{eff}}$ plus élevées mesurées au travers des cycles saturés permettraient de confronter l'activité électromécanique des films obtenus par voies ex-situ et in-situ.

Tout comme pour le film de BNT ex-situ, des expériences de manipulation de domaines ferroélectriques ont été entreprises sur le film de BNT in-situ. Nous avons utilisé les mêmes procédures que celles utilisées dans le cas du BNT ex-situ. Aussi, nous avons choisi d'appliquer des tensions continues de polarisation qui soient supérieures de $\pm 10 \text{ V}$ aux tensions coercitives mesurées, comme cela a été le cas pour les films ex-situ, de manière à polariser efficacement les zones manipulées. Sachant que les tensions coercitives de ces films sont égales à $\sim 5 \text{ V}$, nous avons utilisé des tensions continues de $\pm 15 \text{ V}$ dans le cas de ces films de BNT in-situ.

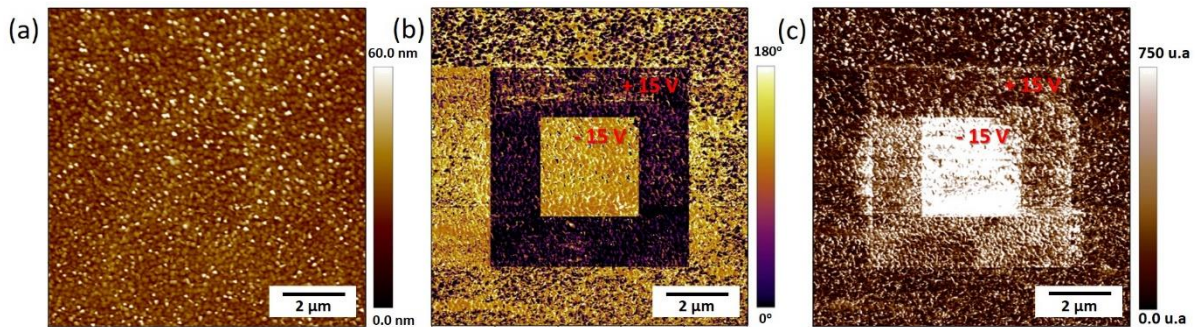


Figure IV.19- Manipulation des domaines ferroélectriques du BNT in-situ contrôlée par l'application d'une tension continue de $\pm 20 \text{ V}$: (a) Image AFM de la morphologie, (b) image PFM hors du plan en phase et (c) image PFM en amplitude associée.

La Figure IV.19-b montre l'image PFM en phase du film après polarisation. Les zones polarisées à $\pm 15 \text{ V}$ montrent des contrastes opposés. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus sur le film ex-situ. Ceci montre que le processus de polarisation est totalement réversible confirmant à nouveau le caractère ferroélectrique de ces domaines. L'image PFM en amplitude est quant à elle légèrement différente de celle que l'on a observé sur le film ex-situ. Sur le film ex-situ, nous avons observé que les deux zones polarisées avec $+20 \text{ V}$ et -20 V vibrent quasiment à la même amplitude (même contraste). Cependant dans le cas d'un film in-situ, nous observons une différence de contraste marquée entre les deux zones polarisées à $+15 \text{ V}$ et -15 V . Il semble donc que la zone polarisée à $+15 \text{ V}$ vibre avec une amplitude plus faible que celle de la zone polarisée à -15 V mais ceci reste plus élevé que la zone non polarisée. L'origine de cette différence peut être liée à des conditions opératoires d'enregistrement d'images PFM non-

optimisées comme nous l'avons déjà signalé lors de l'enregistrement des images PFM en phase et en amplitude des films non-manipulés. Des études plus fines et plus poussées restent à entreprendre pour peaufiner les résultats de lithographie PFM obtenus sur ces films.

Ces résultats PFM ont montré les propriétés ferroélectriques de nos films à l'échelle locale. Nous pouvons conclure que les deux films obtenus par les deux voies ex-situ et in-situ présentent des bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Ces propriétés semblent meilleures sur le film obtenu par la voie ex-situ ce qui est en contradiction avec ce que nous avons observé à l'échelle macroscopique. Cette différence peut être liée en partie aux conditions opératoires non optimales utilisées dans le cas du film obtenu par la voie in-situ. En plus, rappelons que ces résultats restent difficiles à comparer avec les propriétés macroscopiques pour les raisons évoquées précédemment (volume sondé, lignes de champ...).

VI. Conclusion

Après avoir qualifié les propriétés physico-chimiques des films déposés par les deux voies ex-situ et in-situ, les caractérisations électriques à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle locale de ces derniers ont été entreprises et présentées dans ce chapitre.

Concernant la voie ex-situ, l'étude de l'évolution des propriétés électriques des films de BNT en fonction de la température du substrat et donc de la composition du film a démontré que le film de BNT stœchiométrique obtenu à 200°C et recuit à 650°C présentent les meilleures performances électriques. La température de recuit à 650° quant à elle a été validé suite à une étude de l'évolution des propriétés électriques en fonction de la température de recuit : le BNT recuit à 650°C présentent les meilleures propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Au-delà, ces performances se dégradent suite à la dégradation de la qualité cristalline du film liée à l'évaporation des éléments volatils du BNT (Na ou Bi). Ensuite, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques des films de BNT ex-situ. Nous avons montré que les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques s'améliorent avec l'augmentation de l'épaisseur. Toutefois, cette étude s'est limitée à l'épaisseur maximale de 420 nm en raison de l'apparition des fissures qui engendrent une dégradation des propriétés électriques. Enfin, les films de Pt/BNT(420 nm)/LNO/SiO₂/Si obtenus par la voie ex-situ présentent des performances électriques proches des meilleurs résultats reportés de la littérature : une permittivité $\epsilon \sim 540$ avec de pertes diélectriques de 2,5%,

une polarisation rémanente $P_r = 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ avec un champ coercitif $E_c = 80 \text{ kV}/\text{cm}$, une densité de courant $J = 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}$ et un coefficient piézoélectrique $d_{33,\text{max}} = 64 \text{ pm}/\text{V}$.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la caractérisation des films obtenus par la voie in-situ. Une comparaison entre les propriétés des films de BNT de 350 nm d'épaisseur obtenus par les deux voies ex-situ et in-situ a été réalisée. Cette comparaison montre clairement que le film in-situ présente de meilleures performances électriques que celles obtenues sur un film ex-situ. Malgré des courants de fuite élevés, les résultats sont proches et parfois meilleurs que ceux reportés dans la littérature, notamment avec une permittivité $\epsilon \sim 750$, polarisation maximale $P_{\text{max}} = 48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, une polarisation rémanente $P_r = 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et un $d_{33} = 36 \text{ pm}/\text{V}$ pour une couche de 350 nm d'épaisseur. Ces performances électriques ont ainsi permis de valider le processus de dépôt in-situ.

Enfin, des études de propriétés électriques à l'échelle locale ont été réalisées par PFM sur les films issus des deux voies. Les analyses PFM ont pu mettre en évidence l'orientation des domaines ferroélectriques ainsi que la possibilité de manipuler ces derniers par lithographie PFM.

**Chapitre V : Structuration et
caractérisations physico-chimiques des
piliers de BNT**

I. Introduction

Après avoir optimisé la synthèse des couches minces de BNT d'un point de vue composition chimique, cristallisation et évaluer les propriétés électriques, il est temps à présent de passer à la deuxième étape de notre travail. Rappelons que cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR NanoPiC dont l'objectif est de réaliser des composites céramique/polymère structurés. Notre participation dans ce projet consistait donc dans un premier temps à synthétiser des couches minces de BNT puis à les graver afin d'obtenir un réseau de micro- et nano-piliers de BNT comme le montre la Figure V.1. Le polymère va ensuite être imprégner dans la structure en piliers représentée sur Figure V.1-b pour réaliser le composite céramique/polymère, structure finale du projet.

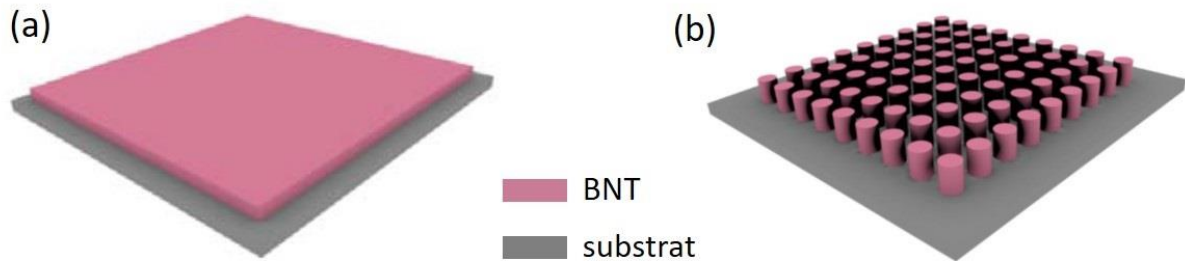


Figure V.1- schéma montrant le film de BNT a) avant et b) après gravure pour la réalisation des micros et nano piliers de BNT.

Dans ce chapitre, nous commençons par définir la gravure et présenter les critères essentiels à respecter pour réussir cette étape de micro/nano fabrication. Ensuite, nous présentons la gravure de films de BNT par voies sèche et humide. Les différents résultats obtenus aussi bien au niveau photolithographie (choix et profil de la résine) qu'au niveau de la gravure du matériau ainsi que toutes les difficultés et les contraintes rencontrées sont détaillés. Enfin, nous montrons les propriétés piézoélectriques mesurées (par PFM) sur des piliers de BNT gravés par la voie humide. Ce dernier point est essentiel pour valider qu'aucune dégradation des propriétés électriques de BNT ne s'est produite pendant les étapes de gravure.

Pour cette étude, nous nous sommes limités à la gravure des films déposés par la voie ex-situ. Le processus ex-situ a été établi bien avant le processus in-situ, cela nous a permis de commencer assez tôt l'étape de gravure. Ainsi, nous n'avons pas gravé de films déposés in-situ par manque de temps.

II. La gravure

La gravure des couches minces est une étape clé dans les procédés de fabrication de composants pour la microélectronique/microsystèmes. Elle permet de réaliser des motifs dont les dimensions sont de l'ordre du micron jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. Pour graver une couche mince et réaliser des motifs, il existe essentiellement deux voies de gravure : la gravure humide par des solutions chimiques et la gravure sèche par plasma. Ces deux techniques sont illustrées sur la Figure V.2.

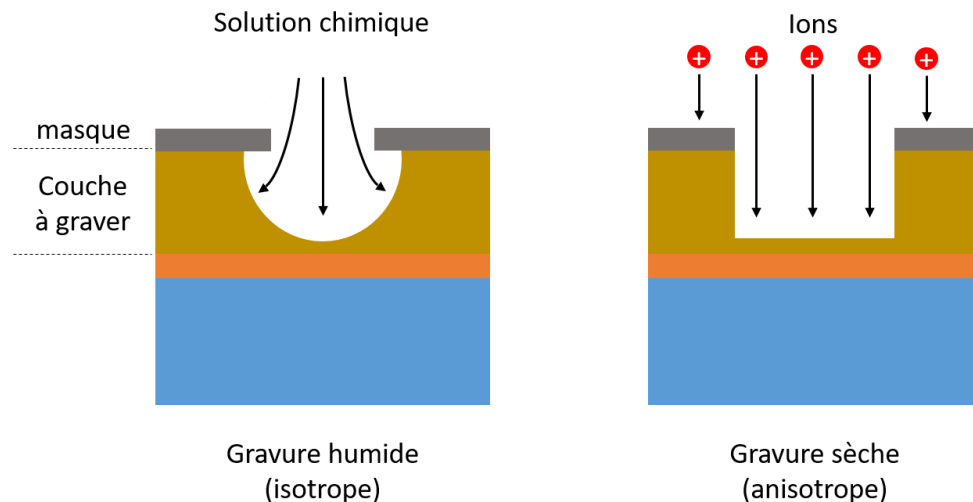


Figure V.2- Schémas illustrant l'anisotropie des gravures humide et sèche.

Afin de réaliser les structures souhaitées dans le matériau, plusieurs étapes de micro-fabrication doivent être réalisées. La première consiste à déposer sur l'échantillon une couche protectrice ; de la résine dans notre cas. Ensuite, afin de réaliser les motifs du masque de gravure, une étape photolithographie optique (pour des motifs à l'échelle micrométrique) ou de l'écriture électronique (pour des motifs à l'échelle nanométrique) est nécessaire. Nous ne détaillerons ici que la photolithographie optique puisqu'elle est la seule technique qui a été utilisée. Dans cette technique, un masque de verre avec des motifs en chrome (opaques aux UV) est placé au-dessus de l'échantillon permettant ainsi au rayonnement UV d'insoler les zones voulues. Pour la réalisation des piliers, nous avons dessiné un masque avec des piliers de différents diamètres et de différentes distances inter-piliers permettant d'ajuster la densité des piliers de céramique et par conséquent d'ajuster l'impédance acoustique de la structure composite finale. Le masque a été dessiné à partir du logiciel KLayout et fabriqué à l'IEMN. Après l'insolation, l'étape

suivante, appelée « étape de développement », consiste à révéler la résine à l'aide d'un solvant chimique. Selon le type de résine, les zones insolées seront (résine positive) ou non (résine négative) dissoutes dans le solvant. Ainsi, la résine restante est utilisée comme masque pour la gravure. Il est évident que le masque de gravure doit résister au processus de la gravure et donc selon la voie utilisée les exigences sont différentes. Dans le cas d'une gravure sèche, le masque est également érodé lors de cette étape de gravure, il faut donc trouver un compromis pour graver le matériau dans les zones souhaitées tout en maintenant le masque, même si son épaisseur est réduite, dans les zones du matériau à ne pas graver. Par contre dans le cas d'une gravure humide, la résine doit résister aux solutions chimiques utilisées et avoir une bonne adhérence pour ne pas dégrader par conséquence les zones protégées.

Ensuite, le matériau est gravé de manière à respecter le plus fidèlement possible la définition des motifs imposés par le masque. Pour cela, plusieurs critères doivent être respectés :

- **L'anisotropie** : Ce critère décrit le profil des motifs gravés. Différents cas peuvent être obtenus comme le montre la Figure V.2. En effet, lors d'une gravure humide, on ne contrôle pas la directivité de la gravure, c'est ce qu'on appelle une gravure isotrope. Au contraire, le caractère très directif d'une gravure plasma permet d'obtenir des flancs quasiment verticaux. En règle générale, on obtient un meilleur transfert des motifs inscrits sur le masque. On parle dans ce cas d'une gravure fortement anisotrope.
- **La sélectivité** : elle décrit le rapport des vitesses de gravure entre le matériau à graver et le masque (ou d'autres matériaux de la structure à graver). Elle permet de définir l'épaisseur du masque compte tenu de celle du matériau à graver de manière que le matériau soit gravé avant que le masque soit complètement gravé.
- **Absence de dommages induits et de résidus** : La gravure peut parfois engendrer des défauts de structure dans le matériaux (implantation, fissures, amorphisation...) ou elle peut laisser des résidus de gravure gênant pour la suite des étapes de micro-fabrication.

A la fin de la gravure, une étape finale de « lift-off » consiste à retirer la résine restante du masque de gravure à l'aide d'une solution chimique.

III. Gravure sèche des films de BNT

Comme nous l'avons précisé précédemment, notre objectif est de graver les couches de BNT pour réaliser des micros et nano piliers. Pour ce faire, la gravure sèche par plasma est la

technique la plus adaptée quelle que soit la taille des piliers. En effet, pour des motifs de faibles dimensions (de l'ordre de dizaine de nanomètres), seule la gravure sèche par plasma permet un contrôle précis des dimensions latérales des motifs, ce dont n'est pas capable la gravure humide. Pour cela, notre choix s'est orienté naturellement sur la gravure sèche qui est la technique la plus adaptée pour nos objectifs et permet un transfert fidèle du masque dans le matériau.

Pour décrire le principe de la gravure sèche par plasma nous pouvons nous appuyer sur la description de la pulvérisation cathodique présentée dans le Chapitre II. Simplement, dans le cas de la gravure, la cible est remplacée par l'échantillon à graver. Le principe reste néanmoins le même ; bombarder l'échantillon cible avec des ions inertes et énergétiques de manière à arracher les atomes ou les molécules de la surface de l'échantillon. Cette gravure purement physique peut être combinée à une attaque chimique en ajoutant une proportion d'un ou de plusieurs gaz réactifs. Cela permet d'améliorer significativement la sélectivité et la vitesse de gravure au détriment de l'anisotropie, nous parlons dans ce cas de gravure réactive. Nous ne développons pas dans le cadre de ce travail les différentes alternatives à la gravure plasma : RIE, ICP ... dans la mesure où seule la gravure IBE (*Ion Beam Etching*) a été mise en œuvre.

La gravure par faisceau d'ions IBE présente de nombreux avantages. En particulier, elle offre un contrôle fin de la densité de courant, de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions. Ce contrôle sur les conditions de gravure permet ainsi d'obtenir dans la plupart des cas de figure une bonne anisotropie. Les sélectivités obtenues par cette technique restent cependant délicates.

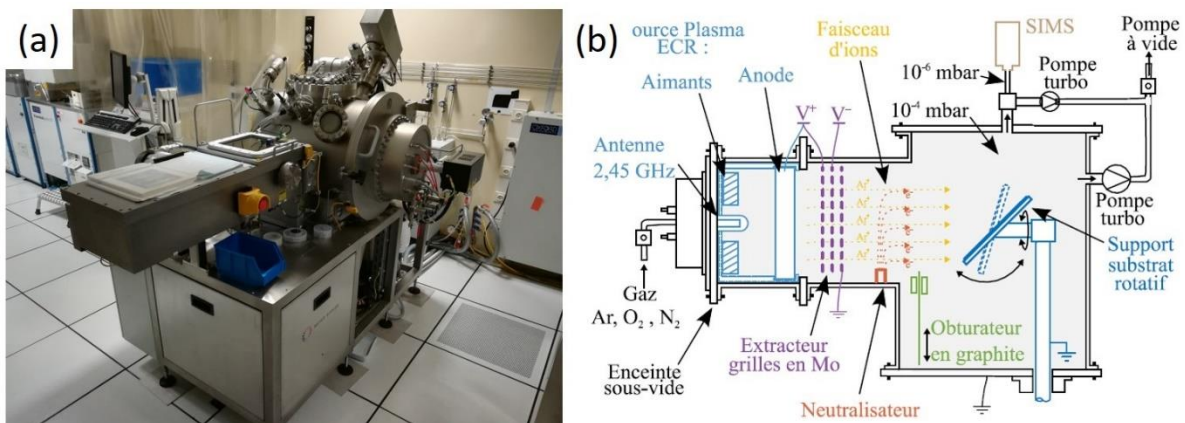


Figure V.3- (a) Une photo du bâti de gravure IonSys 500 de Meyer Burger et (b) son schéma simplifié.

Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé le bâti de gravure IBE de type IonSys 500 de Meyer Burger présenté sur la Figure V.3-a. Le schéma simplifié du bâti de gravure est illustré

sur la Figure V.3-b. Ce bâti comporte une source plasma (tout à gauche sur le schéma) permettant de générer les ions Ar^+ . Une fois générés, ces ions sont extraits du plasma en direction de l'échantillon à graver grâce à un système de grilles accélératrices. Après avoir traversés les grilles, les ions positifs se recombinaient avec les électrons émis par le neutralisateur (situé au centre du schéma) ; ceci afin d'éviter que la surface de l'échantillon ne se charge avec le temps. L'échantillon est quant à lui placé sur un support rotatif pour assurer l'uniformité de la gravure. De plus, ce support est refroidi et peut être incliné entre 0° et 90° pour le contrôle de l'angle d'incidence du faisceau. Enfin, le système est couplé à un spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS) permettant l'analyse des espèces gravées. Ainsi, le suivi des espèces par le SIMS permet de déterminer le début ou la fin de la gravure des différentes couches de l'échantillon permettant de bien contrôler la gravure et d'esquiver au problème de sélectivité.

À notre connaissance, il n'existe pas de travaux sur la gravure sèche (ou même humide) de BNT. Par conséquent, comme un point de départ de notre étude, des paramètres de gravure ont été choisis à partir d'un processus établi à l'IEMN pour la gravure de couches minces de titane (un élément commun avec le BNT). Ces paramètres sont présentés dans le Tableau V-1. Un des paramètres les plus important de ce processus est l'énergie des ions. Cette énergie doit être suffisante pour graver le matériau mais pas trop élevée pour éviter une implantation ou une amorphisation du film en surface (si le film est évidemment cristallisé avant la gravure) [195].

Energie des ions	300 eV
Densité de courant	0,3 mA/cm ²
Gaz	Ar
Débit	15 sccm
Pression	0,3 mTorr
Angle d'incidence	0°

Tableau V-1- Paramètres utilisés pour la gravure du BNT par IBE.

Dans le cadre de nos tests de photolithographie et de gravure IBE réalisés dans cette étude, nous avons utilisé des motifs en forme de bandes de différentes largeurs allant de $1\mu\text{m}$ jusqu'à $10\mu\text{m}$ comme le montre la Figure V.4. Concernant la résine du masque de gravure, nous avons choisi la résine négative AZnLof 2020 de Clariant. Cette résine est bien maîtrisée au sein de

l'IEMN et présente une bonne résistance au bombardement ionique ce qui nous permettra au préalable d'avoir une bonne sélectivité entre le BNT et le masque.

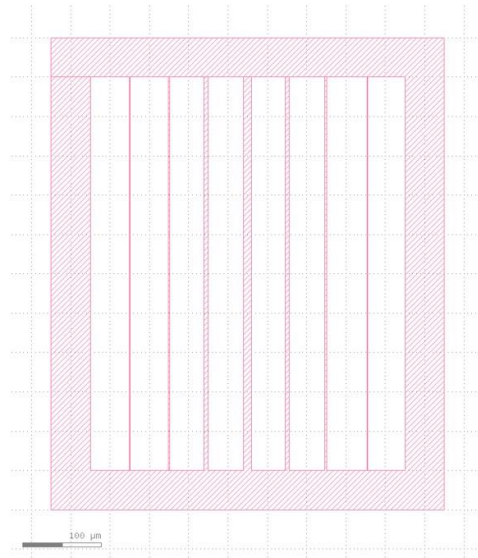


Figure V.4- Représentation d'un motif du masque utilisé pour réaliser des bandes de différentes largeurs (réalisé sur KLayout).

Pour un premier test de gravure, nous avons d'abord déposé, sur un film de BNT(200nm)/LNO/SiO₂/Si, une résine de 1 µm d'épaisseur en utilisant la « recette » de photolithographie établie au sein du laboratoire. Ensuite la gravure a été réalisée en utilisant les paramètres présentés dans le Tableau V-1. En utilisant ces paramètres, nous avons obtenu une vitesse de gravure de BNT relativement faible (environ 4 nm/min). Nous avons observé aussi une bonne sélectivité entre le BNT et la résine, cette dernière est restée quasiment intacte durant la gravure.

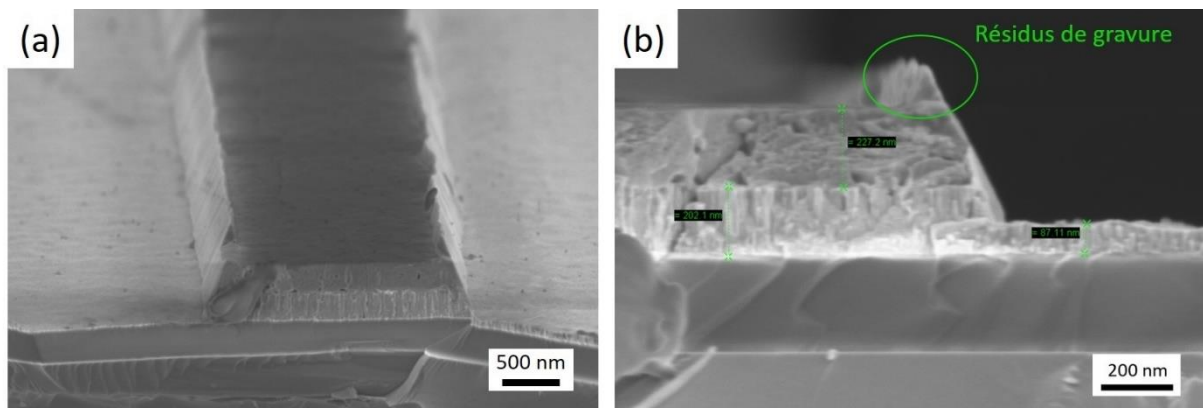
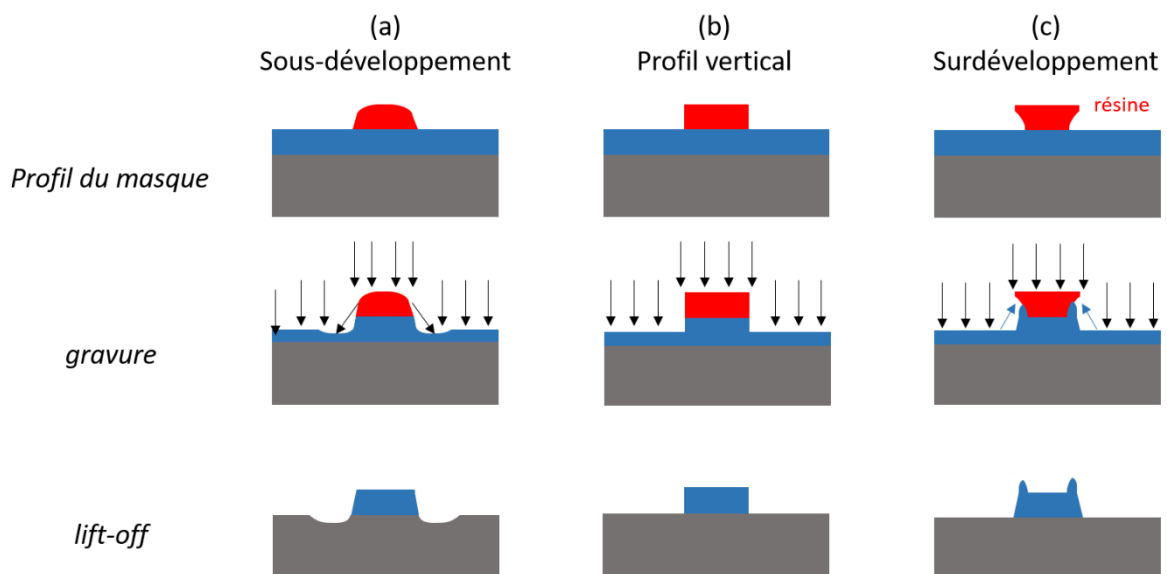


Figure V.5- Image MEB de la tranche montrant (a) les structures gravées et (b) le profil obtenu.

La Figure V.5 montre les images MEB en tranche des structures gravées après l'étape de retrait de la résine (lift-off). Ces images montrent l'aspect anisotrope de cette gravure avec des flancs faiblement inclinés ($\sim 70^\circ$). Outre la faible inclinaison des flancs de la structure gravée, la Figure V.5-b montre également la formation d'une collerette formée par des résidus de gravure piégés au pied du masque entre la résine et la surface du film.

Compte tenu de l'aspect directive des espèces ioniques de l'IBE on pouvait s'attendre à des flancs plus raides ($\sim 90^\circ$). Cependant, d'autres facteurs, notamment le profil du masque, peuvent impacter les profils des structures gravées. Pour tenter d'expliquer ces résultats, la Figure V.6 montre l'impact du profil de la résine sur celui de la structure gravée. Dans le cas d'un sous-développement (a), la résine peut avoir des bords arrondis qui peuvent modifier les trajectoires des ions incidents provoquant une sur-gravure au niveau de la base de la structure gravée. En revanche un profil vertical de la résine (b) permet d'avoir une gravure anisotrope et homogène. Par contre, un surdéveloppement (c) crée des cavités au pied du masque provoquant une forme de « casquette » où des particules pulvérisées peuvent se redéposer.



Dans notre cas, il semble que les atomes arrachés de la surface du BNT sont projetés dans toutes les sens et certains ont tendance à se redéposer sur le flanc de la résine mais aussi entre la résine et le BNT protégé à cause du profil en « casquette » de la résine (comme nous allons le montrer juste après) liée à un surdéveloppement de cette dernière (Figure V.6). Ensuite après la dissolution de la résine, les résidus accumulés à cet endroit restent présents et forment une

collerette sur tout le contour de la structure gravée comme le montre le schéma de la Figure V.6-c.

Une des solutions pour éviter cette collerette est de réduire au maximum le profil casquette de la résine pour obtenir de flans du masque verticaux. Notons que la recette établie à l'IEMN est censée fournir un profil avec des flancs droits sans le profil casquette. Cependant, cette recette a été établie sur des substrats de silicium. Ceci signifie clairement que les paramètres de lithographie établie sur silicium ne sont pas parfaitement transposables sur le BNT et une optimisation du profil de la résine sur BNT est nécessaire. Un des paramètres le plus influant sur le profil de la résine est le temps de révélation ou de développement de la résine.

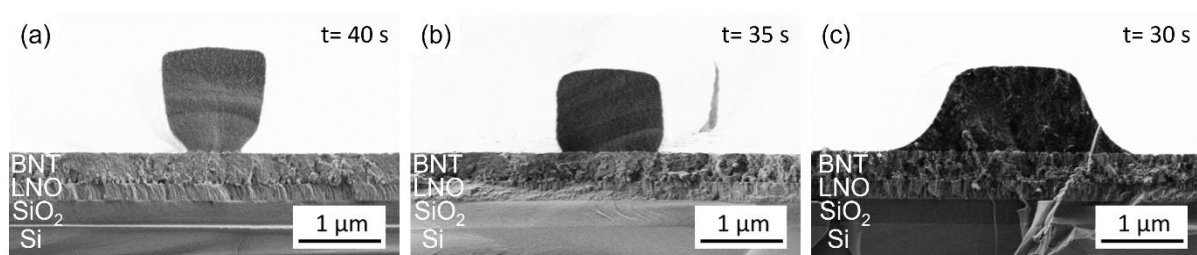


Figure V.7- Images MEB des profils de résines obtenus pour différentes durées de développement : (a) 40 s, (b) 35 s et (c) 30 s.

Ainsi, nous avons réalisé plusieurs tests en faisant varier le temps de développement de la résine entre 30 s (le temps nécessaire pour atteindre le BNT) et 40 s (le temps utilisé dans notre premier test) avec comme objectif l'optimisation du profil de la résine. Les images MEB des profils obtenus sont présentées sur la Figure V.7. La Figure V.7-a montre le profil de la résine obtenu pour 40 s de développement et qui a servi à réaliser notre premier test décrit précédemment. Ceci montre clairement un surdéveloppement de la résine qui engendre ensuite un profil casquette où les résidus sont accumulés. Pour une durée de 35 s de développement, le profil obtenu possède des flans verticaux sans la présence du profil casquette comme le montre la Figure V.7-b. Pour des durées de développement inférieures à 35 s, les images MEB montrent un sous-développement et que la résine n'est pas complètement révélée comme le montre la Figure V.7-c.

Ainsi, le meilleur profil à utiliser dans notre cas est celui obtenu avec une durée de développement de 35 s. Bien indépendamment de notre volonté, la mise au point de la gravure ionique du BNT s'est arrêtée là. C'est pourtant la voie la mieux adaptée pour l'application visée mais plusieurs pannes techniques sont apparues sur le réacteur et elles ne sont toujours pas

résolues à ce jour. Afin d'avancer sur le sujet nous nous sommes alors orientés vers la gravure chimique. Même si ce n'est pas la meilleure des approches pour effectuer de la nano structuration comme envisagé initialement, il sera possible tout de même de fabriquer des micro-piliers de diamètre supérieur à 5 μm . Le travail d'optimisation du masque de résine (profil vertical) reste évidemment d'actualité pour la gravure chimique.

IV. Gravure humide des films de BNT

Le principe de la gravure humide est de dissoudre chimiquement le matériau à graver à l'aide de solutions chimiques. Ces solutions doivent présenter une haute sélectivité c'est à dire qu'elles doivent réagir uniquement avec le matériau à éliminer et pas avec les autres matériaux présents dans la structure, comme celui du masque mais également le substrat et les autres couches situées sous la couche à graver. La gravure se fait donc par une réaction chimique entre les espèces réactives de la solution et les éléments constitutifs du matériau. La cinétique de cette réaction et donc la vitesse de gravure dépend de différents paramètres de la solution comme la concentration des espèces réactives et la température mais également des propriétés intrinsèques du matériau à graver comme la densité, l'orientation cristalline, les défauts de structures (porosité, joints de grain...). Cette sensibilité aux propriétés intrinsèques du matériau, comme l'orientation des plans cristallins du film par exemple, n'existe pas en gravure sèche.

La gravure humide est avant tout une technique facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Cependant, elle présente un inconvénient majeur : son isotropie. Comme dit précédemment cette isotropie provoque une « sous gravure » qui nuit au transfert fidèle de la dimension des motifs présents sur le masque, en particulier pour des structures ayant un rapport d'aspect important. Par rapport d'aspect on entend ici le rapport entre la profondeur de gravure et la plus petite dimension latérale imposée par le masque. Cette contrainte impose donc de travailler avec de structures de grandes dimensions latérales (des micro-piliers dans notre cas). Une autre difficulté de la gravure humide réside dans la détection de la fin de gravure notamment lorsque les couches successives sont de même nature (par exemple dans notre cas BNT et LNO).

Dans notre cas, les micro-piliers de faibles rapport d'aspect (hauteur inférieure à 1 μm et diamètre de plusieurs dizaines de microns) peuvent être réalisés par gravure humide sans vraiment se soucier de la précision de la taille des motifs : elle sera peu impactée. Le profil des

flancs obtenus ne sera pas forcément vertical. Mais, vu la taille des piliers à fabriquer, cet effet peut être considéré comme négligeable.

A notre connaissance il n'existe pas de travaux concernant la gravure humide de couches minces de BNT. Cependant, différentes études ont été réalisées sur des couches minces d'oxydes comme notamment le PZT. Pour ces matériaux différentes solutions ont été utilisées comme l'acide chlorhydrique HCl (de différentes concentrations), l'acide fluorhydrique HF (avec plusieurs degrés de dilution) ou voir des mélanges à base de ces deux acides comme le BOE (*Buffered oxide Etch*). Ainsi pour graver le BNT nous avons décidé de tester ces solutions afin de trouver le meilleur compromis.

IV. 1. Gravure par HCl

Dans un premier temps, nous avons utilisé la solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration de 37%. Nous avons utilisé des films de BNT de 400 nm d'épaisseur déposés sur LNO/SiO₂/Si par la voie ex-situ et recuit à 650°C. Comme premier test, un film sans masque a été plongé dans la solution de HCl. La Figure V.8 montre l'évolution de l'état de surface des films avant et après l'attaque chimique au HCl.

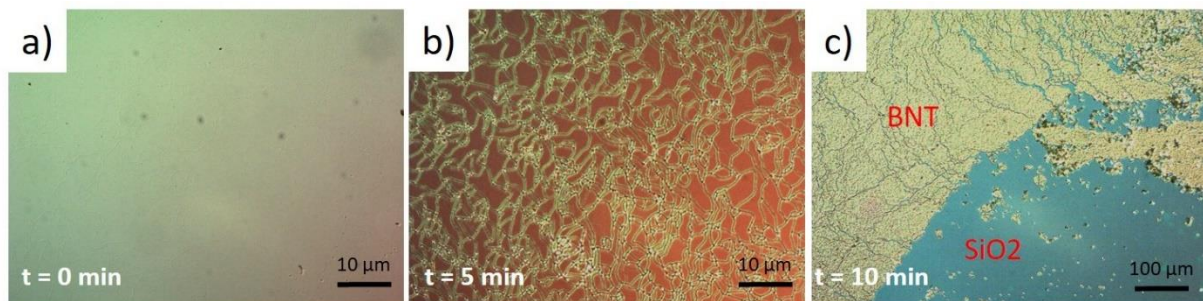
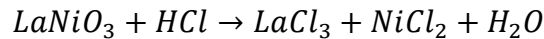


Figure V.8- Des photos prises par microscopes optiques montrant l'état de surface d'un film de BNT a) avant l'attaque, b) après 5 min et c) 10 minutes d'attaques chimique au HCl.

Après 5 minute d'attaque au HCl (Figure V.8-b), nous avons observé une révélation des fissures présentes dans le film. Rappelons que les films de BNT présentent des fissures qui apparaissent après recuit pour des épaisseurs supérieures à 400 nm comme nous l'avons montré précédemment dans le chapitre III. Il est possible que cet élargissement des fissures soit dû à une gravure préférentielle au niveau des fissures. Après 10 min d'attaque au HCl, nous avons observé un décollement local de la couche de BNT avec l'apparition de la couche de silice du substrat. Dans ces zones de décollement du BNT, le LNO semble donc avoir totalement disparu

alors même qu'il reste encore une quantité importante de BNT sur l'échantillon. Cela suggère que la vitesse de gravure du LNO est significativement plus élevée que celle du BNT. Il est également possible que la solution de HCl s'infiltré au travers de fissures et amorce la gravure du LNO plus tôt que prévu. De nouveaux tests réalisés sur des échantillons LNO/SiO₂/Si montrent que le HCl grave effectivement le LNO avec une vitesse de gravure de l'ordre de 200 nm/min ; résultat confirmé par les valeurs obtenues dans la littérature [196]. La gravure du LNO par HCl se produit suivant la réaction chimique :



Nous avons également essayé de graver le BNT lorsqu'il est à l'état amorphe. Le film est dans ce cas sans fissures et cela devrait éviter que l'acide atteigne la couche de LNO avant la fin de la gravure de BNT. Cependant, nous n'avons observé aucune gravure de BNT amorphe même après 1 heure d'attaque au HCl. La couche de LNO est quant à elle restée intacte. Ainsi, nous pouvons conclure que le HCL ne grave pas le BNT.

IV. 2. Gravure par HF

Un protocole similaire a ensuite été expérimenté en utilisant cette fois l'acide fluorhydrique (HF). Dans un premier temps nous avons commencé par un test de gravure du film de LNO afin d'estimer la vitesse de gravure. Après plusieurs essais pour différentes concentrations, allant de 1 à 50%, et pour des différentes durées de gravure, nous observons cette fois que le HF ne grave pas le LNO. Cependant nous constatons un changement de couleur du film. Au départ le film de LNO est plutôt gris et brillant alors qu'après retrait de la solution HF il devient sombre et mat.

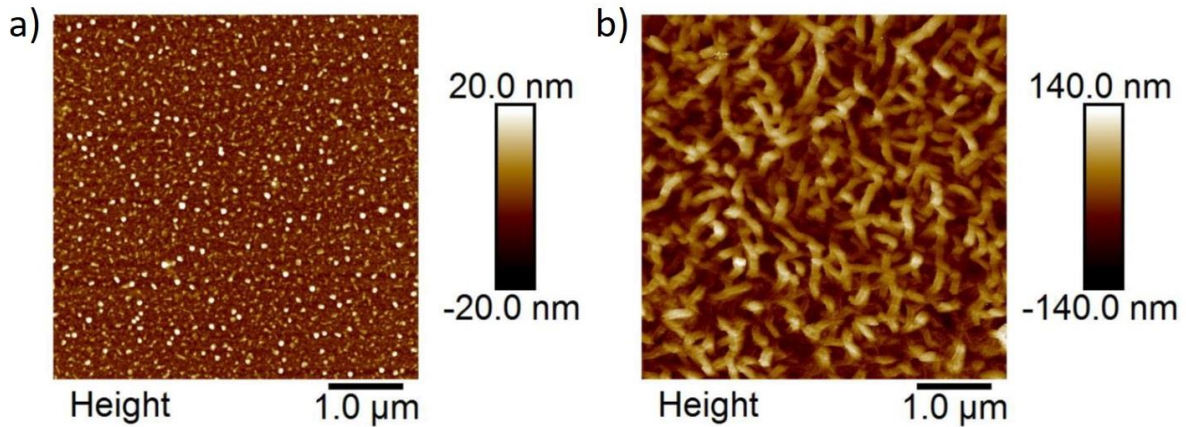


Figure V.9- Images AFM montrant la topologie du film de LNO a) avant et b) après l'attaque au HF.

Les analyses AFM de cet échantillon avant et après l'attaque au HF sont présentées sur la Figure V.9. Ces images montrent la dégradation de la surface du film après l'attaque au HF. La rugosité RMS locale du film passe de 3 nm à 34 nm après attaque. Nous avons également observé, suite à des analyses C-AFM, que la surface du film devient isolante. Ces résultats montrent un changement de la nature de la surface du LNO. Il semble en effet qu'une couche passive se forme à la surface du film suite à la réaction entre les espèces du HF et les éléments du LNO. Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature. Garnier *et al.* ont montré qu'une couche surfacique de LaF_3 se forme rapidement lorsque des films de Lanthane sont en contact avec du HF ou toutes autres solution contenant du HF [197]. Cette couche fine de LaF_3 n'étant pas soluble, elle arrête immédiatement la réaction entre le HF et le film Lanthane. Dans notre cas, il semble se produire le même comportement. Notons que nous avons vérifié, en grattant délicatement la surface du film LNO, que nous retrouvons bien la conductivité habituelle du LNO. A ce stade nous pouvons donc affirmer que le LNO n'est pas gravé par le HF (quelle que soit sa concentration). De plus, nous pouvons utiliser cette couche surfacique de LaF_3 que nous venons de décrire comme une couche d'arrêt pour la gravure de nos films de BNT. Encore faut-il vérifier que le BNT réagisse lorsqu'il est en présence d'une solution de HF.

Compte tenu de nos observations précédentes sur les films cristallisés, nous avons décidé de réaliser nos gravures au HF sur des films amorphes afin d'éviter l'infiltration de l'acide dans les fissures présentes dans le BNT. La gravure des films amorphes permet donc d'éviter l'infiltration de l'acide sous le masque à travers les fissures et par conséquent éviter la dégradation des structures à réaliser et le décollage de la résine. Nous avons également décidé

de remplacer les substrats SiO_2/Si par des substrats de Si pour éviter la gravure de la couche de silice du substrat. Il faut noter que la nature du substrat (Si ou SiO_2/Si) n'impacte pas la croissance des films de LNO et BNT.

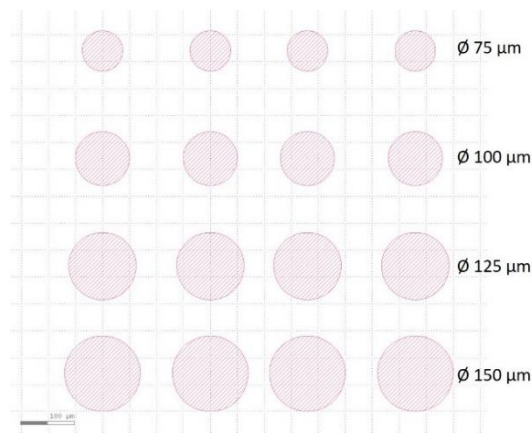


Figure V.10- Représentation du masque utilisé pour réaliser les tests de gravure (réalisé sur KLayout).

Concernant le masque de gravure, nous avons profité de la recette optimisée précédemment sur BNT avec la résine AZnLof 2020. Après avoir réalisé un masque avec les motifs illustrés sur la Figure V.10, nous avons gravé les films de BNT/LNO/Si au HF. Nous avons observé que la vitesse de gravure du BNT est très élevée et elle peut aller, selon la concentration du HF, de 200 nm/min pour HF (1%) jusqu'à 8 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour du HF (50%). Ainsi, nous avons décidé d'utiliser du HF (1%) pour la suite de cette étude afin de mieux contrôler la gravure et d'éviter une forte sous gravure.

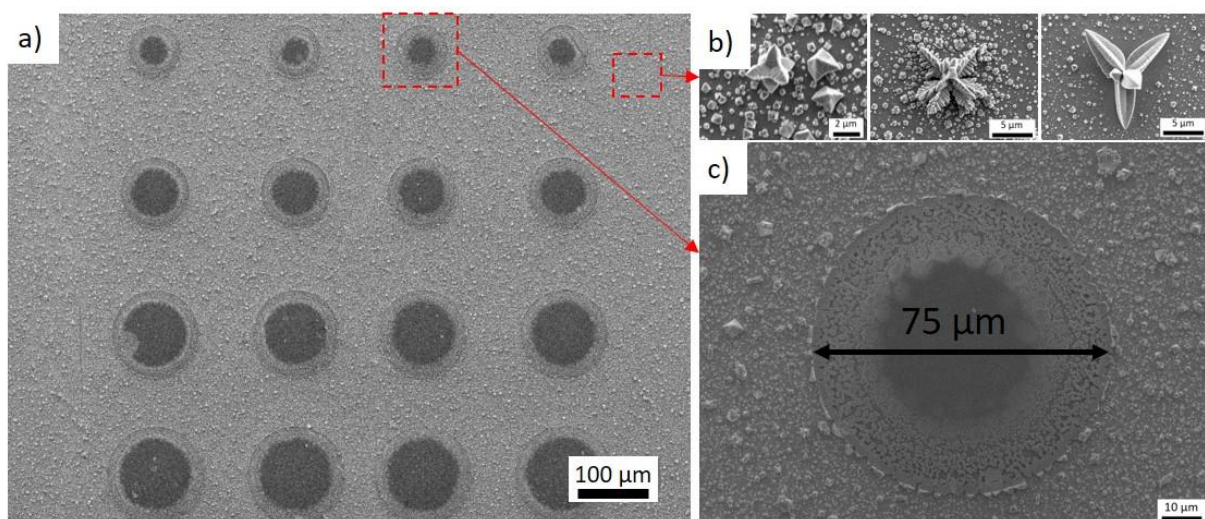


Figure V.11- Images MEB des a,b) piliers gravés par HF 1% et c) des résidus obtenus après gravure.

La Figure V.11-a montre l'image MEB du film de BNT après la gravure jusqu'au LNO et qui montre bien la géométrie des piliers gravés. Cependant, nous observons la formation des résidus sur la zone gravée comme les montre la Figure V.11-b. La Figure V.11-c montre l'image MEB d'un pilier élaborer avec un masque de 75 µm de diamètre. Nous observons que la gravure s'étend sur la zone supposée protégée par le masque comme on peut le distinguer par la formation des résidus sur les piliers sur une bande de 20 µm de largeur. Ceci est dû à un décollement de la résine pendant la gravure ; il peut être résolu par l'utilisation d'un promoteur d'adhérence avant le dépôt de la résine. Outre le décollement, nous constatons la présence de résidus dont les tailles sont conséquentes : les dimensions sont micrométriques et la hauteur est plus importante que l'épaisseur du film. Ces résidus ne sont pas solubles ni dans la solution de gravure ni dans l'eau même avec des agitations ultrasonores. Ces résidus ont été analysés par EDS, ils sont constitués uniquement de bismuth et de fluor. L'analyse XRD associée à ces résidus, représentée sur la Figure V.12, met en évidence la présence de tri-fluorure de bismuth (BiF₃).

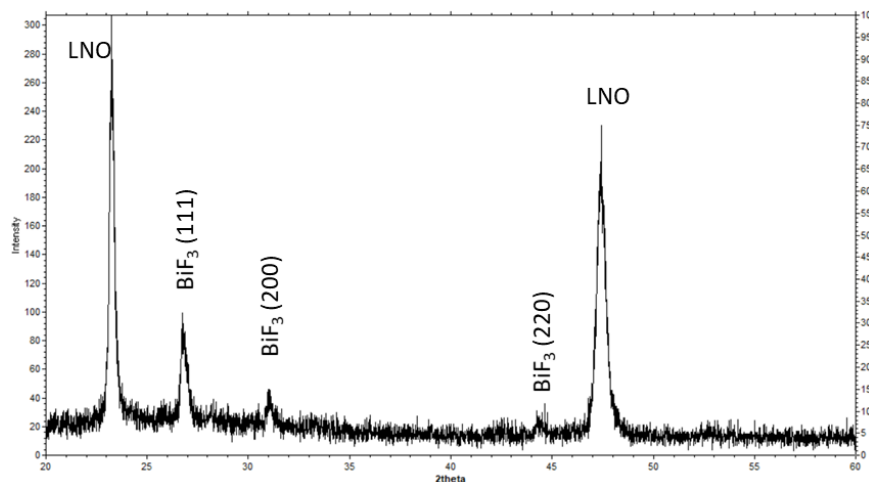
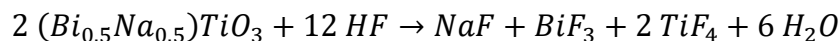


Figure V.12- Diagramme XRD des résidus obtenus après la gravure de BNT par HF(1%)

Ainsi des cristaux de BiF₃ semblent s'être formés au cours de la gravure. La gravure s'est probablement passée comme le suggère la réaction chimique suivante :



Notons que seul le composé BiF₃ qui n'est pas soluble.

Des résidus similaires ont été observés lors de gravures HF des oxydes de même nature que le BNT. Le fluor se recombine avec les métaux pour former des composés parfois insolubles. Dans le cas du PZT, des résidus de PbF₂ se forment lors de l'attaque à l'acide fluorhydrique

[198,199]. Pour les éliminer, des solutions à base de HF ont été mises au point. Des solutions comme le HCl, NH_4F ... ont également été employées pour diluer le HF dans le but de contrôler les réactions et éliminer les résidus. Dans notre cas, nous savons qu'il est préférable d'éviter l'utilisation du HCl en raison de la présence de l'électrode inférieure de LNO. Toutefois, nous avons également vérifié sur des couches de BNT déposé sur Si qu'un mélange de HF et HCl ne permet pas d'éliminer les résidus de BiF_3 .

IV. 3. Gravure par BOE

Dans le but de graver le BNT sans la formation des résidus, nous avons décidé d'utiliser un mélange de HF et NH_4F . Ce mélange est connu sous le nom BOE « buffered oxide etchant ». Cette solution est préparée et commercialisée sous différentes proportions. Pour notre étude, nous disposons du BOE :7-1 (HF : NH_4F = 12.5 : 87.5%).

Comme pour le HF, le BOE est connu pour son efficacité à graver le SiO_2 , nous avons donc profité de l'expérience acquise par la gravure du BNT par HF et nous avons commencé directement par la gravure des films de BNT/LNO/Si, le BNT étant dans l'état amorphe. Il faut également noter que le même phénomène se produit lorsque le BOE entre en contact avec la couche de LNO où une couche de LaF_3 se forme à la surface du LNO et arrête la gravure de ce dernier. Ainsi comme pour le HF, on ne risque pas de graver la couche de LNO et la couche surfacique de LaF_3 nous servira comme couche d'arrêt de la gravure du BNT.

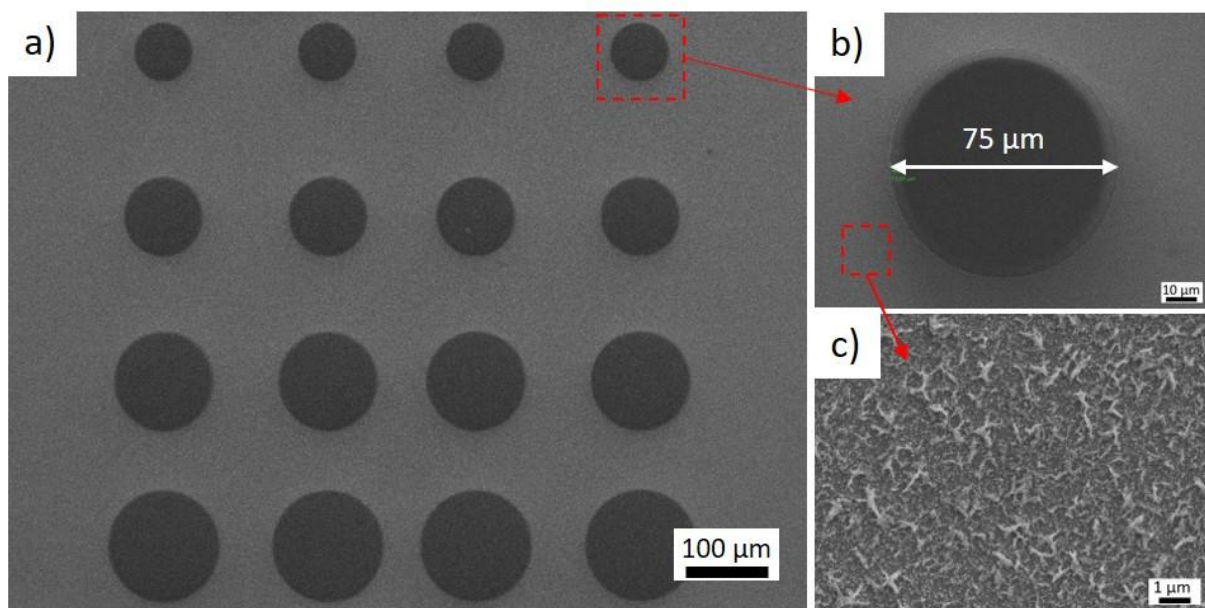


Figure V.13- Images MEB des a,b) piliers gravés par BOE et c) des résidus obtenus après gravure.

La Figure V.13-a montre une image MEB d'un film de BNT gravé par BOE jusqu'au LNO sous forme des piliers de différents diamètres. Contrairement à ce que nous avons observé avec le HF ou HF+HCL, les zones gravées sont mieux définies et la taille des piliers est quasiment conservée (Figure V.13-b) et l'on constate à première vue l'absence des résidus décrits précédemment. Un examen plus fin, comme le montre la Figure V.13-c, montre qu'il reste tout de même des résidus de BiF_3 avec une taille beaucoup plus petite et une densité nettement moindre.

Il faut noter également que la zone protégée du BNT par la résine n'a subi aucune attaque chimique contrairement à ce que nous avons observé avec le HF. Rappelons que nous avons observé un décollage de la résine pendant la gravure au HF ce qui n'est pas le cas pour la gravure au BOE. Ceci montre que la tenue de cette résine dans le BOE est meilleure que dans le HF (sans la nécessité d'utiliser un promoteur d'adhérence pour améliorer l'adhérence de la résine). Cependant, nous observons une sous gravure au bord des motifs gravés comme le montre la Figure V.14-a. Cette sous gravure s'étend sur environ $2 \mu\text{m}$ de distance sous la résine. Ceci peut être expliqué d'un part du caractère isotrope de la gravure humide et d'autre part par un faible décollement de la résine sur les bords des motifs.

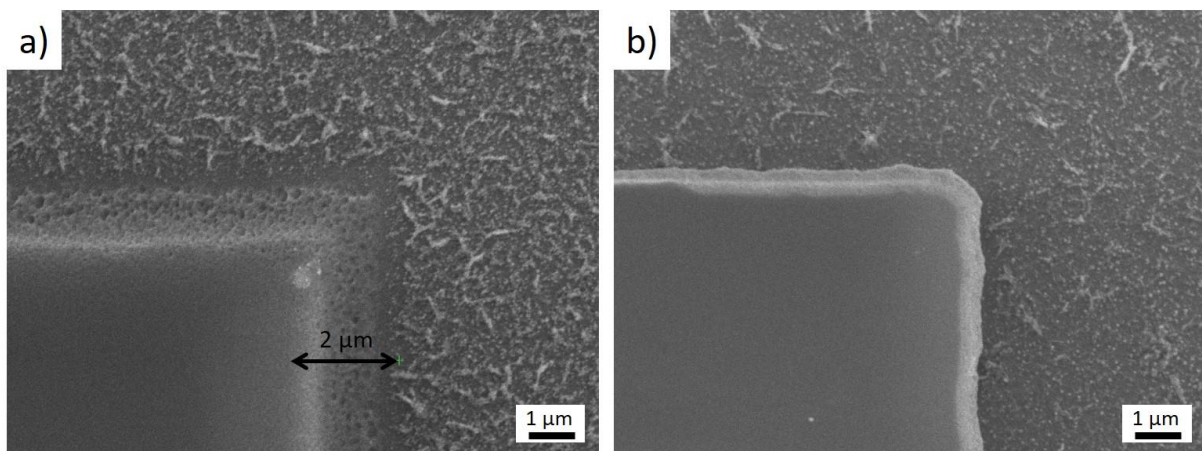


Figure V.14- Profils des motifs obtenus après gravure par BOE en utilisant les résines a) AZnLoF 2020 et b) AZ15nXT (2/1).

Pour améliorer le profil de ces motifs, nous avons testé plusieurs résines. Nous avons trouvé que la résine AZ15nXT(2/1) semble la plus adaptée pour la gravure au BOE du BNT. Cette résine présente une meilleure adhérence sur le film de BNT ce qui permet d'éviter le décollage du masque au contact avec l'acide et ainsi de limiter la sous gravure des motifs. Une faible sous

gravure d'environ de 200-300 nm est quand même observée mais cela est plutôt lié au caractère isotrope de la gravure humide.

Enfin, il est clair que l'ajout de NH_4F au HF a permis de réduire considérablement la formation des cristaux BiF_3 ou de les graver. Nous pensons que ce mélange permet plutôt de graver les résidus car nous avons observé qu'une durée de gravure plus longue permet d'éliminer la totalité des résidus. Cependant, une gravure plus longue signifie une sous gravure plus importante sous la résine. Pour éviter la sous gravure, un mélange avec une concentration plus importante du NH_4F peut être envisagée comme le BOE 10-1 par exemple. Mais comme nous ne disposons pas d'autres compositions de BOE nous n'avons pas pu le tester.

Enfin, en utilisant ce protocole, nous avons élaboré des piliers de tailles différentes (micro-piliers) allant de quelques centaines de microns jusqu'à quelques microns de diamètre. En réduisant la taille des micro-piliers (en dessous de 5 μm), nous avons observé que la gravure est de moins en moins définie montrant ainsi la limitation du procédé. A titre d'exemple, la Figure V.15 présente le masque de fabrication d'un réseau de piliers de 5 μm de diamètre ainsi que le résultat associé après gravure au BOE. L'image MEB des piliers représentés sur la Figure V.15-b montre que le diamètre des piliers obtenus est différent de celui du masque ainsi que la forme circulaire du masque n'a pas été parfaitement transféré dans le matériau. A ces dimensions, la sous gravure estimée de quelques centaines de nanomètres devient importante par rapport au diamètre du pilier. En plus, l'adhérence et la résistance apparente de la résine au BOE diminue avec la réduction de la taille du motif provoquant une sous gravure importante voir parfois un décollement complet de la résine pendant la gravure. Nous avons également observé que, lorsque les motifs sont très proches, la gravure latérale devient hétérogène ce qui implique un mauvais transfert de la forme des motifs du masque. Cette hétérogénéité de gravure latérale est due à la formation des bulles d'air entre les motifs mais aussi au changement de la concentration locale de la solution d'attaque ce qui nécessitent une bonne agitation pendant la gravure.

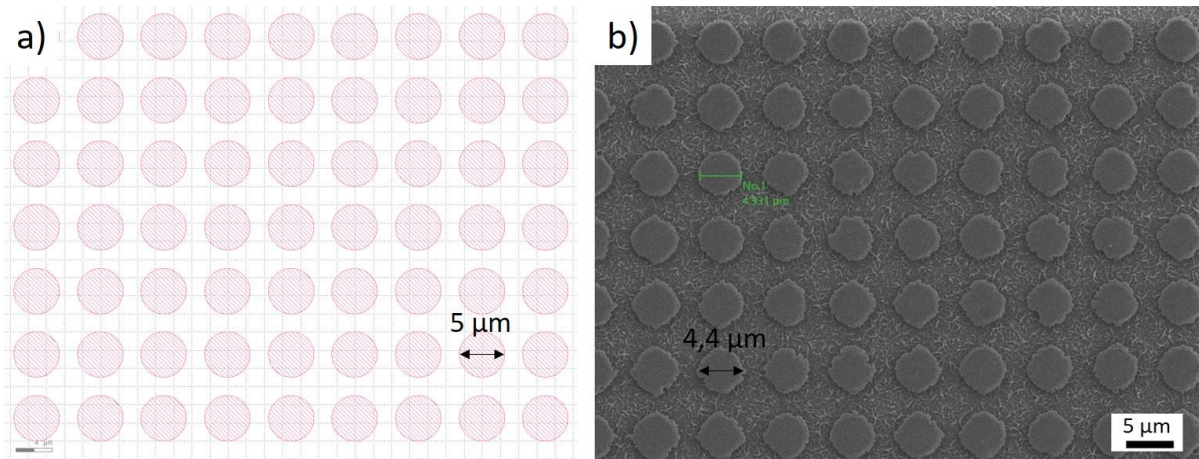


Figure V.15- a) Représentation du masque utilisé pour réaliser un réseau de piliers de 5 µm de diamètres. b) Image MEB du réseau de piliers de BNTs de 5 µm de diamètre obtenu après gravure au BOE.

Ces résultats montrent les limitations de la gravure par la voie humide. Par contre, pour des piliers de diamètre supérieur à 10 µm, cette voie présente l'avantage d'une vitesse de gravure élevée (150 nm/min) et d'une bonne sélectivité par rapport au LNO, malgré les résidus formés qui à priori peuvent être éliminés par une solution contenant plus de NH_4F .

V. Caractérisations électriques des piliers élaborés

Dans cette partie nous présentons les propriétés piézoélectriques des piliers de BNT. Comme nous l'avons montré précédemment, des micro-piliers de BNT ont été réalisés par gravure humide au BOE. Rappelons que les films de BNT ont été gravés à l'état amorphe afin d'éviter l'infiltration de l'acide dans les fissures qui se forment pendant le recuit. Ainsi à l'étape de gravure, les piliers de BNT ont été recuits sous air à 650°C dans un four conventionnel.

La Figure V.16 montre les images AFM et les mesures piézoélectriques locales des piliers de 400 nm de hauteur et de $\sim 8\mu\text{m}$ et $\sim 50\mu\text{m}$ de diamètre. Il faut noter que les piliers de 8 µm (en réalité $\sim 7,5\mu\text{m}$ à cause de la sous gravure) étaient les piliers de plus petits diamètre réussis avec notre protocole. Les images AFM montrent une forme circulaire des piliers montrant l'homogénéité de la gravure latérale des piliers. L'analyse AFM montre également que la rugosité de surface des piliers de BNT n'a pas été impactée par le processus de gravure et qu'elle est identique à celle observée sur un film de BNT non gravé ($\sim 10\text{ nm}$).

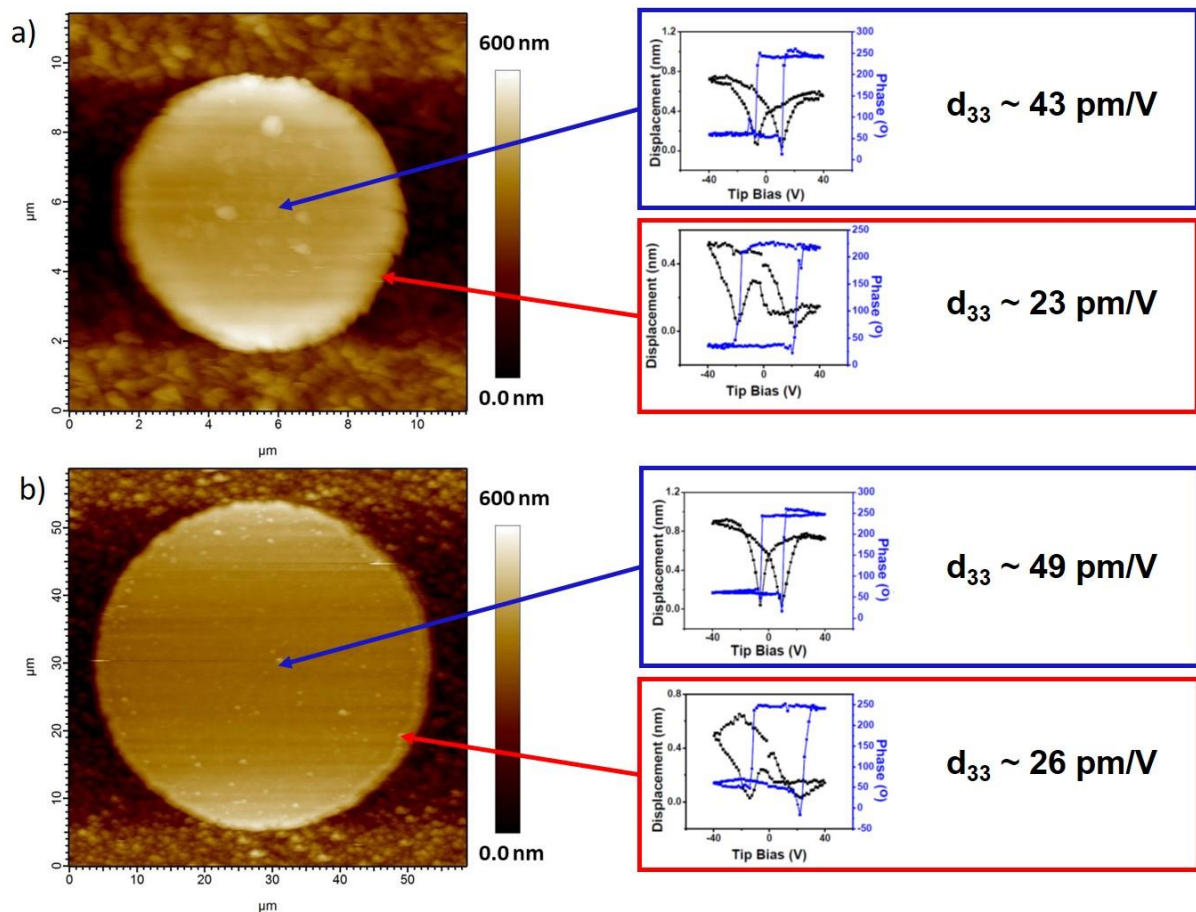


Figure V.16- Images AFM et mesures PFM locales des piliers de différents diamètres : a) 8 μm et b) 50 μm. Les mesures sont mesurées dans le pilier (encadré en bleu) et au bord du pilier (encadré en rouge).

Les propriétés piézoélectriques à l'échelle locale des piliers ont été mesurées par PFM. Les mesures ont été réalisées à différents endroits du pilier. Nous observons que les réponses piézoélectriques mesurées dans le pilier (encadré en bleu sur la Figure V.16) sont homogènes et identiques quel que soit le diamètre du pilier. Les valeurs moyennes du d_{33} mesurées sur les piliers varient entre 40 et 50 pm/V et correspondent à celle obtenue par la même technique sur des films de BNT non gravés. En revanche, nous observons une réduction du d_{33} ainsi qu'une augmentation de la tension coercitive sur les bords du pilier (mesures encadrées en rouge). Cette dégradation des propriétés piézoélectriques est identique quel que soit le diamètre du pilier et limitée à une bande de moins de 1 μm de largeur du bord du pilier.

Ces résultats confirment que la réponse piézoélectrique du BNT n'est pas affectée par notre processus de gravure. La dégradation des performances observée sur les bords de chaque pilier

est probablement due à une mauvaise cristallisation liée à une modification chimique du BNT directement exposé à la solution de BOE (sous gravure).

VI. Conclusion

Ce chapitre était consacré à la gravure de couches de BNT afin d'élaborer des micro-piliers pour la réalisation de la structure finale du projet NanoPiC. Le processus ex-situ ayant été établi bien avant le processus in-situ, seuls les films de BNT préparés par la voie ex-situ ont été gravés.

Dans un premier temps, la gravure physique par IBE a permis de graver le BNT avec des flans quasiment verticaux. Cependant, une partie des particules pulvérisés par cette gravure physique se redéposent et s'accumulent dans les cavités produites par le surdéveloppement de la résine. Ces cavités ont ensuite été éliminées par une optimisation de l'étape de photolithographie notamment en ajustant le temps de développement. Par contre, nous n'avons pas pu mettre en œuvre de nouveaux essais de gravure physique suite à une panne technique sur le bâti.

Afin de pallier à cette situation inattendue, des essais de gravure par voie humide ont été effectués pour des piliers de large diamètre (supérieur à 5 μm). Il a été démontré que le HCl grave rapidement le LNO mais ne grave pas du tout le BNT. Concernant le HF les résultats sont très différents. Lorsque le LNO est en contact avec cet acide, une couche superficielle de LaF_3 non soluble se forme et provoque l'arrêt de la gravure. En revanche, le HF grave rapidement le BNT tout en laissant sur l'échantillon des résidus de BiF_3 en densité importante. Un bon compromis a été obtenu en utilisant un mélange de HF et NH_4F (BOE). La solution de BOE(7:1) permet de graver le BNT avec une vitesse de gravure de 150 nm/min tout en réduisant considérablement la formation de BiF_3 . D'après nos observations, une solution plus concentrée en NH_4F permettrait à priori d'éliminer totalement les résidus restants.

Finalement en associant la solution de BOE(7 :1) avec la résine AZ15nXT, des piliers de BNT de différentes tailles ont été gravés avec une faible sous gravure d'environ 200-300 nm. Nous avons montré que par attaque chimique nous ne pouvons pas réaliser des micro piliers de diamètre inférieur à 5 μm .

Des mesures PFM ont ensuite confirmés que les propriétés piézoélectriques des piliers de BNT ne sont pas altérées par les différentes étapes de fabrication sauf sur les bords où une dégradation importante a été mise en évidence. Cette dégradation est liée à la sous gravure et à la modification chimique induite par la réaction avec l'acide.

Conclusion et perspectives

Les objectifs de ces travaux étaient d'une part la synthèse par pulvérisation cathodique et les caractérisations de couches minces de céramiques piézoélectriques sans plomb de BNT et d'autre part la structuration de ces couches pour fabriquer des micros et nano-piliers. Comme c'est fréquent pour des matériaux complexes, la synthèse du BNT a occupé une grande partie de notre temps dans ce travail. En effet, différentes techniques ont été développées pour la synthèse du BNT, elles sont souvent empiriques et peu de travaux ont été publiés sur la croissance de BNT par pulvérisation cathodique.

Le travail de cette thèse s'est concentré, dans un premier temps, sur la synthèse de BNT par pulvérisation cathodique et notamment l'étude des paramètres de dépôt sur les propriétés des films. Dans un premier temps, les conditions de dépôt initiales ont été définies en se basant sur la littérature (même si elle est très limitée) et les travaux déjà effectués dans l'équipe. Les cibles sont fabriquées au laboratoire, et les films sont déposés sur des substrats LNO/SiO₂/Si. Les premiers dépôts de BNT à partir d'une cible stœchiométrique ont montré toute la difficulté d'obtenir un film à la bonne composition : le film présente un excès de Bi. Pour éliminer cet excès, différents paramètres impactant la composition des films déposés ont été étudiés, en particulier la composition de la cible et la pression de travail. Nous avons montré qu'une cible déficitaire en Bi ou une pression élevée induisent une dégradation des films liée à la diffusion et l'accumulation des ions de sodium à l'interface du film-substrat. En revanche, une cible plus riche en Bi accentue évidemment l'excès de Bi dans le film qui, pendant le recuit, diffuse en surface et on observe l'apparition de « gouttelettes » de Bi à la surface du film. Ces résultats montrent les problèmes rencontrés pour ajuster la composition du film et les limitations imposées en particulier par cette dégradation des films par les ions Na⁺. L'ensemble de ces travaux et « découvertes » ont consommé un temps conséquent dans la mesure où aucun de ces comportements n'étaient décrit dans la littérature. Une autre alternative a alors été développée afin de contrôler la composition du film sans modifier la composition de la cible mais en modifiant les conditions de dépôt. Le choix du paramètre variable a été motivé par les observations de la réduction de la vitesse de dépôt en augmentant légèrement la température de substrat. C'est la conséquence d'une très forte sensibilité du coefficient de collage du Bismuth même à des très basses températures. Nous avons mis à profit cette propriété pour éliminer l'excès de Bi dans le film et atteindre un film stœchiométrique à 200°C. A cette basse température, le film est bien évidemment amorphe et nous avons optimisé les conditions de recuit pour obtenir des films de BNT stœchiométrique et cristallisé dans la bonne phase pérovskite du BNT sans aucune phase secondaire. Ce point de fonctionnement, qui résulte d'un

nombre de dépôt conséquent, est le processus ex-situ. Nous avons alors, toujours en se basant sur le comportement du bismuth en fonction de la température du substrat, mis au point la filière in situ. Dans ce procédé le film est cristallisé à la sortie du réacteur et un recuit post dépôt n'est pas nécessaire. L'optimisation de filière passe par un contrôle précis du couple : (température du substrat T_s , % excès Bi dans la cible). Avec un ajout de 60% d'excès de Bi dans la cible, nous avons obtenu un film de BNT stœchiométrique et parfaitement cristallisé dans la phase pérovskite à 550°C. Il est bien évident que ce couple n'est valable que pour des conditions de dépôt bien précises. Le changement d'un paramètre (pression, puissance...) impactera évidemment ce couple.

Les caractérisations électriques aussi bien à l'échelle macroscopique que nanoscopique des couches minces de BNT obtenues par les voies ex-situ et in-situ ont été effectuées. Les films de 420 nm obtenus par la voie ex-situ présentent des bonnes performances électriques avec notamment un coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}} = 64$ pm/V. La comparaison des performances des films de BNT obtenus in-situ et ex-situ a montré une amélioration des propriétés électriques pour les films déposés in-situ. Le tableau ci-dessous résume les propriétés pour un film de 350 nm :

	ϵ	$\tan \delta$	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	$d_{33\text{eff}}$ (pm/V)
Ex-situ	420	0,04	32	8	100	22
In-situ	750	0,03-0,04	48	14	90	36

Enfin, la dernière partie du travail a porté sur la gravure des couches minces de BNT. Au départ, nous avons prévu une gravure IBE mais très vite nous avons stoppé les essais dans la mesure où le bâti de gravure a été mis en arrêt. Nous nous sommes alors orientés vers la gravure chimique et différentes solutions ont été étudiées, c'est le BOE (7-1) qui a été retenu. Des micro piliers de BNT avec des diamètres supérieurs à 5 μm ont été réalisés avec une faible sous gravure d'environ 200-300 nm.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont montré le potentiel du BNT comme alternative au PZT. Malgré les différentes et nombreuses difficultés rencontrées, la croissance et le contrôle de la composition des films ont pu être maîtrisés dans les deux voies ex-situ et in-situ par le biais de la température de substrat. Ce contrôle de la composition est impératif car seule la composition 50/50 présente d'excellentes propriétés électriques.

Suite à ce travail, diverses perspectives s'ouvrent pour mieux comprendre certains mécanismes et améliorer les résultats :

- Afin de réaliser des dépôts sur des wafer 3 pouces, homogènes en composition et en épaisseur, il faut envisager comme prévu des dépôts avec un désaxement et mise en rotation du porte substrat. Il est par ailleurs nécessaire d'envisager des modifications de l'élément chauffant pour assurer une homogénéité de température sur tout le porte substrat.
- Des mesures de composition (WDS) doivent être envisagées pour les dépôts in-situ afin d'affiner le point de fonctionnement.
- Il est connu que le dépôt des oxydes à des hautes températures entraîne un manque d'oxygène dans le film ce qui se traduit par une conductivité plus élevées (présence de lacunes d'oxygène). Ces lacunes d'oxygène peuvent être compensées par un dépôt réactive sous atmosphère Ar+O₂, il sera donc intéressant d'étudier l'influence de l'ajout d'oxygène dans le plasma sur les propriétés des films in-situ.
- Afin de mieux comprendre la dégradation des films induites par la diffusion des ions Na⁺ vers l'interface film-substrat pendant le dépôt, plusieurs études peuvent être envisagées comme des analyses de plasma ou une polarisation du substrat qui pourrait être une solution pour limiter la diffusion des ions Na⁺ pendant le dépôt.
- Nous avons observé que le bismuth diffuse dans le film vers les joints de grains et vers la surface du film. Il serait intéressant d'étudier davantage ce comportement pour vérifier si le bismuth diffuse également vers le substrat.
- Dans le processus ex-situ, des fissures ont apparu pour des épaisseurs supérieures à 400 nm. Il serait intéressant de déterminer l'origine de ces fissures, pour disposer de films plus épais. Toutefois, une approche de reprise de croissance peut être mise en place permettant de contourner ce problème de fissures.
- Reprendre la gravure par plasma des couches de BNT pour la fabrication des nanopiliers.

Finalement, après l'optimisation de la croissance des films de BNT, il serait intéressant d'améliorer davantage ses performances électriques. Pour ce faire, plusieurs voies sont couramment étudiées :

- Dopage du BNT par Mn : le manganèse a été souvent utilisé comme dopant dans les oxydes piézoélectriques (PZT, BNT, KNN ...). Il permet d'éliminer les lacunes d'oxygènes et de réduire les courants de fuites dans le matériau et par conséquent l'amélioration des propriétés électriques.
- Solutions solides BNT-BT : tout comme le PZT, les propriétés électriques du BNT pourraient être exaltées par l'ajout de BaTiO₃ et la formation d'une phase morphotropique souvent observée, sur la céramique, à environ 6-7% de BT. Le contrôle de la croissance du BNT et des cibles fabriquées « maison » devraient nous permettre rapidement de produire des films de BNT-BT.

Références bibliographiques

1. K. Uchino, Chapter 9 - Piezoelectric Composite Materials, in K. Uchino (Ed.), *Advanced Piezoelectric Materials (Second Edition)*, Woodhead Publishing, (2017): pp. 353–382.
2. E. K. Akdogan, M. Allahverdi, and A. Safari, Piezoelectric composites for sensor and actuator applications, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 52 (5) (2005) 746–775.
3. J. Curie and P. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Bulletin de Minéralogie* (1880) 90–93.
4. G. Lippmann, Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques, *J. Phys. Theor. Appl.* 10 (1) (1881) 381–394.
5. J. Curie and P. Curie, Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Bulletin de Minéralogie* (1881) 90–93.
6. W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik*, Teubner Leipzig, (1928).
7. M.A. Ainslie, Introduction, in M. Ainslie (Ed.), *Principles of Sonar Performance Modelling*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2010): pp. 3–26.
8. B. JAFFE, W.R. COOK, and H. JAFFE, CHAPTER 7 - SOLID SOLUTIONS OF Pb(Ti, Zr, Sn, Hf)O₃, in B. JAFFE, W.R. COOK, H. JAFFE (Eds.), *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, (1971): pp. 135–183.
9. B. Noheda et al., Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃, *Phys. Rev. B* 61 (13) (2000) 8687–8695.
10. B. Jaffe, R.S. Roth, and S. Marzullo, Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics, *Journal of Applied Physics* 25 (6) (1954) 809–810.
11. D. Damjanovic, Comments on Origins of Enhanced Piezoelectric Properties in Ferroelectrics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 56 (8) (2009) 1574–1585.
12. T.R. Shrout and S. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *Journal of Electroceramics* 19 (1) (2007) 185–185.
13. P. Muralt, PZT thin films for microsensors and actuators: Where do we stand?, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 47 (4) (2000) 903–915.
14. S. Trolier-McKinstry and P. Muralt, Thin Film Piezoelectrics for MEMS, *Journal of Electroceramics* 12 (1) (2004) 7–17.
15. EC, Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of the European Union* L37 (2003) 19.
16. EC, Corrigendum to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21, *Off J Eur Union* 50 (2007) pp 3-280.

17. J. Rödel and J.-F. Li, Lead-free piezoceramics: Status and perspectives, *MRS Bulletin* 43 (8) (2018) 576–580.
18. S.-W. Zhang et al., Potassium-Sodium-Niobate-Based Thin Films: Lead Free for Micro-Piezoelectrics, *Annalen Der Physik* 531 (7) (2019) 1800525.
19. I. Coondoo, N. Panwar, and A. Kholkin, Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives, *J. Adv. Dielect.* 03 (02) (2013) 1330002.
20. M. Pan and C. A. Randall, A brief introduction to ceramic capacitors, *IEEE Electrical Insulation Magazine* 26 (3) (2010) 44–50.
21. W. Liu and X. Ren, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics, *Phys. Rev. Lett.* 103 (25) (2009) 257602.
22. J. Gao et al., Microstructure basis for strong piezoelectricity in Pb-free Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 99 (9) (2011) 092901.
23. Y. Tian et al., Low-temperature sintering and electric properties of BCT–BZT and BCZT lead-free ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26 (6) (2015) 3750–3756.
24. Y. Zhang, H. Sun, and W. Chen, A brief review of Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ based lead-free piezoelectric ceramics: Past, present and future perspectives, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 114 (2018) 207–219.
25. K. Tanaka et al., Grain Size Effect on Dielectric and Piezoelectric Properties of Alkoxy-Derived BaTiO₃-Based Thin Films, *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (9B) (2004) 6525–6529.
26. Y. Guo et al., Dielectric and piezoelectric properties of highly (100)-oriented BaTiO₃ thin film grown on a Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrate using LaNiO₃ as a buffer layer, *Journal of Crystal Growth* 284 (1) (2005) 190–196.
27. Y. Guo et al., Thickness Dependence of Electrical Properties of Highly (100)-Oriented BaTiO₃ Thin Films Prepared by One-Step Chemical Solution Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* 45 (2A) (2006) 855–859.
28. G. Kang, K. Yao, and J. Wang, (1 – x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃–x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ Ferroelectric Thin Films Prepared from Chemical Solutions, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (3) (2012) 986–991.
29. A. Piorra et al., Piezoelectric properties of 0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃) – 0.5[Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃] ferroelectric lead-free laser deposited thin films, *Journal of Applied Physics* 109 (10) (2011) 104101.
30. B.C. Luo et al., Orientation-dependent piezoelectric properties in lead-free epitaxial 0.5BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃-0.5Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 103 (12) (2013) 122903.
31. B.T. Matthias and J.P. Remeika, Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates, *Phys. Rev.* 82 (5) (1951) 727–729.
32. P. Günter, Piezoelectric Tensor of KNbO₃, *Japanese Journal of Applied Physics* 16 (9) (1977) 1727–1728.
33. A. Safari and M. Hejazi, Lead-Free KNN-Based Piezoelectric Materials, in S. Priya, S. Nahm (Eds.), *Lead-Free Piezoelectrics*, Springer New York, New York, NY, (2012): pp. 139–175.

34. J. Hao et al., Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 135 (2019) 1–57.
35. R.E. JAEGER and L. EGERTON, Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates, *Journal of the American Ceramic Society* 45 (5) (1962) 209–213.
36. Y. Saito et al., Lead-free piezoceramics, *Nature* 432 (7013) (2004) 84–87.
37. T. Zheng et al., The structural origin of enhanced piezoelectric performance and stability in lead free ceramics, *Energy Environ. Sci.* 10 (2) (2017) 528–537.
38. K. Xu et al., Superior Piezoelectric Properties in Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Ceramics, *Advanced Materials* 28 (38) (2016) 8519–8523.
39. B. Wu et al., Giant Piezoelectricity and High Curie Temperature in Nanostructured Alkali Niobate Lead-Free Piezoceramics through Phase Coexistence, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (47) (2016) 15459–15464.
40. H.J. Lee et al., Ferroelectric and piezoelectric properties of Na_{0.52}K_{0.48}NbO₃ thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 94 (9) (2009) 092902.
41. K. Shibata et al., Improvement of Piezoelectric Properties of (K,Na)NbO₃ Films Deposited by Sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (4) (2011) 041503.
42. M.D. Nguyen et al., Lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ thin films by pulsed laser deposition driving MEMS-based piezoelectric cantilevers, *Materials Letters* 164 (2016) 413–416.
43. S.S. Won et al., Lead-free Mn-doped (K_{0.5},Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric thin films for MEMS-based vibrational energy harvester applications, *Appl. Phys. Lett.* 108 (23) (2016) 232908.
44. K. Shibata et al., Applications of lead-free piezoelectric materials, *MRS Bulletin* 43 (8) (2018) 612–616.
45. G. A. Smolenskii et al., New ferroelectrics of complex composition, *Soviet Physics, Solid State* 2 (11) (1961) 2651–2654.
46. Yuji Hiruma, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka, Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics* 105 (8) (2009) 084112.
47. T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (Part 1, No. 9B) (1991) 2236–2239.
48. M. Chen et al., Structure and electrical properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO₃ piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (4) (2008) 843–849.
49. J. Rödel et al., Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (6) (2015) 1659–1681.
50. T. Zheng et al., Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials, *Progress in Materials Science* 98 (2018) 552–624.
51. T. Yu, K. Kwok, and H. Chan, Sol-gel derived lead-free piezoelectric Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ thin film for MEMS applications, in 2006 15th Ieee International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, (2006): pp. 186–188.

52. W. Sakamoto et al., Influence of volatile element composition and Mn doping on the electrical properties of lead-free piezoelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ thin films, *Sensors and Actuators A: Physical* 200 (2013) 60–67.
53. S.A. Dargham et al., Synthesis and Characterization of BNT Thin Films Prepared by Sol-gel Method1, *Materials Today: Proceedings* 3 (3) (2016) 810–815.
54. S. Quignon, C. Soyer, and D. Remiens, Synthesis and Electrical Properties of Sputtered (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ Thin Films on Silicon Substrate, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (10) (2012) 3180–3184.
55. S.K. Acharya et al., Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free BaTiO₃ doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ thin films from metal-organic solution deposition, *Journal of Alloys and Compounds* 540 (2012) 204–209.
56. T. Harigai et al., Piezoelectric Properties of Lead-Free (Na,Bi)TiO₃–BaTiO₃(001) Epitaxial Thin Films around the Morphotropic Phase Boundary, *Applied Physics Express* 3 (11) (2010) 111501.
57. M. Abazari et al., Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Bi,Na)TiO₃-based thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (8) (2010) 082903.
58. Y.H. Jeon et al., Large Piezoresponse and Ferroelectric Properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃–Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition, *Journal of the American Ceramic Society* 96 (7) (2013) 2172–2178.
59. Y. Tanaka et al., Structural Modification and Large Piezoelectricity of Strained (Na, Bi) TiO₃–BaTiO₃ Epitaxial Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (11) (2012) 3547–3553.
60. W. Jo et al., Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications – status and perspective, *Journal of Electroceramics* 29 (1) (2012) 71–93.
61. Vincent Dorcet, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BiFeO₃, *Université de Limoges* (2008).
62. G.O. Jones and P.A. Thomas, Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, *Acta Crystallographica Section B* 58 (2) (2002) 168–178.
63. V. Dorcet, G. Trolliard, and P. Boullay, Reinvestigation of Phase Transitions in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ by TEM Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition, *Chemistry of Materials* 20 (15) (2008) 5061–5073.
64. Elena Aksel et al., Monoclinic crystal structure of polycrystalline Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, *Applied Physics Letters* 98 (15) (2011) 152901.
65. S. Gorfman and P.A. Thomas, Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, *Journal of Applied Crystallography* 43 (6) (2010) 1409–1414.
66. Y.S. Sung et al., Effects of Na nonstoichiometry in (Bi_{0.5}Na_{0.5+x})TiO₃ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2) (2010) 022901.
67. Y. S. Sung et al., Effects of Bi nonstoichiometry in (Bi_{0.5+x}Na)TiO₃ ceramics, *Applied Physics Letters* 98 (1) (2011) 012902.

68. R. Zuo et al., Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5)\text{TiO}_3$ ceramics, *Materials Chemistry and Physics* 110 (2) (2008) 311–315.
69. M. Naderer et al., The influence of Ti-nonstoichiometry in $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (3) (2013) 663–667.
70. X.-G. Tang et al., Preparation and Electrical Properties of Highly (111)-Oriented $(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)\text{TiO}_3$ Thin Films by a Sol–Gel Process, *Chem. Mater.* 16 (25) (2004) 5293–5296.
71. F. Rémondrière et al., Synthesis and crystallization pathway of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ thin film obtained by a modified sol–gel route, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (13) (2007) 4363–4366.
72. C.H. Yang et al., Properties of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ ferroelectric films prepared by chemical solution decomposition, *Journal of Crystal Growth* 284 (1) (2005) 136–141.
73. T. Yu, K.W. Kwok, and H.L.W. Chan, Preparation and properties of sol–gel-derived $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric thin film, *Thin Solid Films* 515 (7) (2007) 3563–3566.
74. M. Christensen, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, Fabrication of Lead-Free $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ Thin Films by Aqueous Chemical Solution Deposition, *Materials* 10 (2) (2017).
75. S.A. Dargham et al., Synthesis and electrical properties of lead-free piezoelectric $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ thin films prepared by Sol-Gel method, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (4) (2018) 1450–1455.
76. D.H. Kang and Y.H. Kang, Dielectric and Pyroelectric Properties of Lead-Free Sodium Bismuth Titanate Thin Films Due to Excess Sodium and Bismuth Addition, 20 (2013).
77. H. Zhou et al., Er^{3+} -doped $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films with enhanced electrical properties and strong green up-conversion luminescence, *Applied Physics A* 119 (3) (2015) 937–940.
78. J. Xu et al., Ferroelectric and non-linear dielectric characteristics of $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ thin films deposited via a metallorganic decomposition process, *Journal of Applied Physics* 104 (11) (2008) 116101.
79. F. Remondiere et al., Study of the crystallization pathway of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ thin films obtained by chemical solution deposition, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 46 (2) (2008) 117–125.
80. C.-Y. Kim et al., The Synthesis of Lead-Free Ferroelectric $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ Thin Film by Solution-Sol–Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33 (3) (2005) 307–314.
81. P. Li et al., Composition dependence of phase structure and electrical properties of BiMnO_3 -modified $\text{Bi}_0.5(\text{Na}_0.8\text{K}_0.2)_0.5\text{TiO}_3$ thin films, *RSC Adv.* 5 (77) (2015) 62713–62718.
82. C. Yang et al., $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5(\text{Ti}_0.98\text{Zr}_0.02)\text{O}_3$ thin film with improved performance by modifying annealing atmosphere and Zr doping content, *Journal of Alloys and Compounds* 637 (2015) 315–320.

83. C. Yang et al., Preparation of perovskite Fe-doped $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ thin film from polyethylene glycol-modified solution precursor on LaNiO_3/Si substrate, *Materials Letters* 102–103 (2013) 109–111.
84. Y. Zhao, X. Hao, and M. Li, Dielectric properties and energy-storage performance of $(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)\text{TiO}_3$ thick films, *Journal of Alloys and Compounds* 601 (2014) 112–115.
85. T. Zhang et al., Study on Resistance Switching Properties of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ Thin Films Using Impedance Spectroscopy, *Nanoscale Research Letters* 4 (11) (2009) 1309.
86. X.-C. Zheng et al., Thermo-electrical energy conversions in $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ thin films prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films* 522 (2012) 125–128.
87. S.K. Acharya et al., Effect of Li doping on ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Ba}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (BNT–BT) thin films, *Journal of the Korean Physical Society* 62 (5) (2013) 794–799.
88. C. Feng et al., Effect of Fe doping on the crystallization and electrical properties of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ thin film, *Ceramics International* 41 (3, Part A) (2015) 4214–4217.
89. C. Yang et al., Ferroelectric and dielectric properties of manganese-doped $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ nanocrystalline thin films prepared by metal organic decomposition: A single-layer thickness-dependent study, *Ceramics International* 42 (14) (2016) 15338–15342.
90. X.J. Zheng et al., Structural and electrical properties of $(\text{Na}_0.85\text{K}_0.15)_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ thin films deposited on LaNiO_3 and Pt bottom electrodes, *Applied Surface Science* 256 (10) (2010) 3316–3320.
91. W. Li et al., The effect of stress on the piezoelectric properties of BNT–BT–ST thin films, *Materials Letters* 162 (2016) 135–137.
92. F. Rémondière et al., Piezoforce microscopy study of lead-free perovskite $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 90 (15) (2007) 152905.
93. C.-Y. Kim, T. Sekino, and K. Niihara, Optical, mechanical, and dielectric properties of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ thin film synthesized by sol–gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 55 (3) (2010) 306–310.
94. H. Maiwa et al., Preparation and Properties of $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ Thin Films by Chemical Solution Deposition, *Ferroelectrics* 405 (1) (2010) 204–210.
95. Y.L. DING et al., PREPARATION AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF LEAD-FREE $\text{A}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ (A = Na OR K) THIN FILMS, *Surf. Rev. Lett.* 18 (03n04) (2011) 121–125.
96. H. Ji et al., Structure and electrical properties of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ ferroelectric thick films derived from a polymer modified sol-gel method, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 58 (10) (2011) 2042–2049.
97. K.S. Ojha, Structural Optimization of Bismuth Sodium Titanate Thin Films, *Ferroelectrics* 474 (1) (2015) 163–168.
98. A. Lahmar et al., Energy storage property of Lead-free $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ ceramic and thin film, in 2017 International Conference in Energy and Sustainability in Small Developing Economies (ES2DE), (2017): pp. 1–4.
99. J. Zhao et al., Recoverable Self-Polarization in Lead-Free Bismuth Sodium Titanate Piezoelectric Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (34) (2017) 28716–28725.

100. H. Zhou et al., Strong red emission in lead-free ferroelectric Pr³⁺-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films without the need of charge compensation, *Journal of Applied Physics* 110 (3) (2011) 034102.
101. H. Sui et al., Effects of annealing temperature on the microstructure, electrical properties of Fe-doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 586 (2014) 683–687.
102. D.Z. Zhang et al., Ferro-piezoelectric properties of 0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃–0.06BaTiO₃ thin film prepared by metal–organic decomposition, *Journal of Alloys and Compounds* 504 (1) (2010) 129–133.
103. W. Li et al., Enhanced dielectric and piezoelectric properties in lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–BaTiO₃–SrTiO₃ thin films with seed layer, *Ceramics International* 41 (2015) S356–S360.
104. J.-R. Duclère et al., Lead-free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ferroelectric thin films grown by Pulsed Laser Deposition on epitaxial platinum bottom electrodes, *Thin Solid Films* 517 (2) (2008) 592–597.
105. M. Bousquet et al., Electrical properties of (110) epitaxial lead-free ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films grown by pulsed laser deposition: Macroscopic and nanoscale data, *Journal of Applied Physics* 111 (10) (2012) 104106.
106. J.M. Song et al., Switching properties of epitaxial La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ ferroelectric capacitor, *RSC Advances* 8 (8) (2018) 4372–4376.
107. H.-W. Cheng et al., Combinatorial studies of (1–x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–xBaTiO₃ thin-film chips, *Appl. Phys. Lett.* 85 (12) (2004) 2319–2321.
108. N.D. Scarisoreanu et al., Lead-free ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition, *Applied Physics A* 101 (4) (2010) 747–751.
109. M. Bousquet et al., Macroscopic and nanoscale electrical properties of pulsed laser deposited (100) epitaxial lead-free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films, *Journal of Applied Physics* 107 (3) (2010) 034102.
110. M. Bousquet et al., Optical properties of an epitaxial Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin film grown by laser ablation: Experimental approach and density functional theory calculations, *Journal of Applied Physics* 107 (10) (2010) 104107.
111. A.S. Daryapurkar, J.T. Kolte, and P. Gopalan, Growth and Characterization of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Thin Films with BaTiO₃ Buffer Layer (Study of Au/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃/BaTiO₃/Pt Capacitor), *Ferroelectrics* 447 (1) (2013) 46–55.
112. D. Carbone et al., Structural observation of piezoelectric inhomogeneity in a mixed-orientation Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskite thin film, *Appl. Phys. Lett.* 105 (24) (2014) 242901.
113. A.S. Daryapurkar et al., Structural and electrical properties of sodium bismuth titanate (Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃) thin films optimized using the Taguchi approach, *Ceramics International* 40 (1, Part B) (2014) 2441–2450.
114. A.S. Daryapurkar, J.T. Kolte, and P. Gopalan, Influence of oxygen gas pressure on phase, microstructure and electrical properties of sodium bismuth titanate thin films grown using pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 579 (2015) 44–49.

115. Y. Kitanaka et al., Local polarization switching in epitaxial thin films of ferroelectric $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, *Journal of Asian Ceramic Societies* 3 (2) (2015) 160–163.
116. K. Miriyala and R. Ramadurai, Tunable ferroelectric domain orientation in polycrystalline and highly oriented $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ Thin Films, *Materials Letters* 178 (2016) 23–26.
117. K. Miriyala and R. Ramadurai, Microstructural influence on piezoresponse and leakage current behavior of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ Thin Films, *MRS Advances* 1 (37) (2016) 2597–2602.
118. K. Dorywalski et al., Optical properties of epitaxial $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric thin films: Ellipsometric and theoretical studies, *Applied Surface Science* 421 (2017) 367–372.
119. K. Miriyala and R. Ramadurai, Microstructural influence on ferroelectric domain pattern and piezoelectric properties of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ thin films, *Ceramics International* 44 (12) (2018) 14556–14562.
120. S. Pattipaka et al., Thickness-dependent microwave dielectric and nonlinear optical properties of $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ thin films, *Applied Surface Science* 488 (2019) 391–403.
121. J. Song et al., Structure and Electrical Properties of $\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3$ Epitaxial Films with (110) Orientation, *Crystals* 9 (11) (2019).
122. D.Y. Wang et al., Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in doped lead-free $(\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5)_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 97 (21) (2010) 212901.
123. D.Y. Wang et al., Piezoresponse and ferroelectric properties of lead-free $[\text{Bi}_0.5(\text{Na}_0.7\text{K}_0.2\text{Li}_0.1)_0.5]\text{TiO}_3$ thin films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 92 (22) (2008) 222909.
124. M.M. Hejazi, E. Taghaddos, and A. Safari, Reduced leakage current and enhanced ferroelectric properties in Mn-doped $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ -based thin films, *Journal of Materials Science* 48 (9) (2013) 3511–3516.
125. M. Watanabe and N. Ichinose, Preparation and properties of Bi-system perovskite oxide thin films by sputtering method, in (2000): pp. 969–972 vol. 2.
126. Z. H. Zhou et al., Ferroelectric and electrical behavior of $(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)\text{TiO}_3$ thin films, *Applied Physics Letters* 85 (5) (2004) 804–806.
127. Z. H. Zhou et al., Leakage current and charge carriers in $(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)\text{TiO}_3$ thin film, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (4) (2005) 642.
128. Y. Yao et al., High energy-storage performance of BNT-BT-NN ferroelectric thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds* 750 (2018) 228–234.
129. Y.-H. Lin et al., Properties of RF magnetron sputtered $0.95(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)\text{TiO}_3$ – 0.05BaTiO_3 thin films, *Ceramics International* 37 (8) (2011) 3765–3769.
130. S. Cheng et al., Piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{TiO}_3$ thin films on polycrystalline nickel foils, *Ceramics International* 41 (2015) S319–S322.
131. Y. Tanaka et al., High electromechanical strain and enhanced temperature characteristics in lead-free $(\text{Na},\text{Bi})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 thin films on Si substrates, *Scientific Reports* 8 (1) (2018) 7847.

132. J. Wu et al., Ferromagnetic, ferroelectric, and fatigue behavior of (111)-oriented BiFeO₃/(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ lead-free bilayered thin films, *Appl. Phys. Lett.* 94 (17) (2009) 172906.
133. H. Adachi et al., Large Transverse Piezoelectricity in Strained (Na,Bi)TiO₃–BaTiO₃ Epitaxial Thin Films on MgO(110), *Applied Physics Express* 4 (5) (2011) 051501.
134. C.-C. Diao, C.-Y. Chen, and J.-J. Lin, Crystallization and Electrical Characteristics of 095 (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-005 BaTiO₃ Thin Films Under Different Annealing Temperature and Atmosphere, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (2011) 10562–6.
135. Y. Tanaka et al., Preparation and piezoelectric properties of self-polarized (Na,Bi)TiO₃–BaTiO₃ thin films on Si substrate, *Japanese Journal of Applied Physics* 53 (9S) (2014) 09PA01.
136. N. Laegreid and G.K. Wehner, Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and Ne⁺ Ions with Energies from 50 to 600 eV, *Journal of Applied Physics* 32 (3) (1961) 365–369.
137. H. Frey and H.R. Khan, *Handbook of thin film technology*, Springer, (2015).
138. M. Stepanova and S.K. Dew, Discrete-path transport theory of physical sputtering, *Journal of Applied Physics* 92 (3) (2002) 1699–1708.
139. BILLARD Alain and PERRY Frédéric, Pulvérisation cathodique magnétron, *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu* base documentaire : TIB360DUO (ref. article : m1654) (2005).
140. J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (4) (1974) 666–670.
141. R. Messier, A.P. Giri, and R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2 (2) (1984) 500–503.
142. S. Mahieu et al., Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films* 515 (4) (2006) 1229–1249.
143. A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films* 518 (15) (2010) 4087–4090.
144. N. Sama et al., On the influence of the top and bottom electrodes: A comparative study between Pt and LNO electrodes for PZT thin films, *Journal of Crystal Growth* 310 (14) (2008) 3299–3302.
145. Xiao-hong Du et al., Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, *Applied Physics Letters* 72 (19) (1998) 2421–2423.
146. X. Du, U. Belegundu, and K. Uchino, Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate: Theoretical Expectation for Thin Films, *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (Part 1, No. 9A) (1997) 5580–5587.
147. D.V. Taylor and D. Damjanovic, Piezoelectric properties of rhombohedral Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with (100), (111), and “random” crystallographic orientation, *Appl. Phys. Lett.* 76 (12) (2000) 1615–1617.
148. M. Bousquet, Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques des films minces du matériau ferroélectrique Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃, 2010.

149. M. Detalle and D. Rémiens, Chemical and physical characterization of LaNiO₃ thin films deposited by sputtering for top and bottom electrodes in ferroelectric structure, *Journal of Crystal Growth* 310 (15) (2008) 3596–3603.
150. Nossikpendou Sama, Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃, *Université de Valenciennes et Du Hainaut-Cambresis* (2010).
151. M. Watanabe and N. Ichinose, Preparation and properties of Bi-system perovskite oxide thin films by sputtering method, in ISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IEEE Cat. No.00CH37076), (2000): pp. 969–972 vol. 2.
152. C.C. Diao and C.F. Yang, Effects of rapid thermal annealing treatment on 0.95(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.05BaTiO₃ thin films, *Advances in Applied Ceramics* 109 (7) (2010) 421–425.
153. S. Quignon, Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb, 2014.
154. L. M. Mansfield et al., Sodium-doped molybdenum targets for controllable sodium incorporation in CIGS solar cells, in (2011): pp. 003636–003641.
155. H.S. Lee et al., High thermoelectric power in a Na_xCoO₂ thin film prepared by sputtering with rapid thermal annealing, *Current Applied Physics* 15 (3) (2015) 412–416.
156. D. Horwat, J.F. Pierson, and A. Billard, Magnetron sputtering of NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) thin films Part I: Limitations of the classical methods, *Surface and Coatings Technology* 201 (16) (2007) 7013–7017.
157. B.E. WATTS et al., Surface Segregation Mechanisms in Dielectric Thin Films, *Null* 62 (1) (2004) 3–11.
158. V. Fruth et al., Chemical solution deposition and characterization of BiFeO₃ thin films, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (13) (2007) 4417–4420.
159. J. -P. Krumme et al., Surface segregation and preferential sputtering of bismuth in rf-magnetron-sputtered iron-garnet films, *Journal of Applied Physics* 64 (8) (1988) 3965–3971.
160. G. Vélú, Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisations électriques de couches minces ferroélectriques de PZT, Valenciennes, 1998.
161. O. Delorme et al., Molecular beam epitaxy and characterization of high Bi content GaSbBi alloys, *Journal of Crystal Growth* 477 (2017) 144–148.
162. G. Feng, K. Oe, and M. Yoshimoto, Temperature dependence of Bi behavior in MBE growth of InGaAs/InP, *Journal of Crystal Growth* 301–302 (2007) 121–124.
163. S. Migita et al., Self-limiting process for the bismuth content in molecular beam epitaxial growth of Bi₂Sr₂CuO_y thin films, *Appl. Phys. Lett.* 71 (25) (1997) 3712–3714.
164. J.F. Ihlefeld et al., Adsorption-controlled molecular-beam epitaxial growth of BiFeO₃, *Appl. Phys. Lett.* 91 (7) (2007) 071922.
165. J.L. Vossen, Control of Film Properties by rf-Sputtering Techniques, *Journal of Vacuum Science and Technology* 8 (5) (1971) S12–S30.

166. J.L. Zilko and J.E. Greene, Growth of metastable $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ thin films by multitarget sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 33 (3) (1978) 254–256.
167. A. Iljinis and V. Stankus, Influence of deposition temperature on structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films, *Applied Surface Science* 381 (2016) 2–5.
168. T. Haccart, *Élaboration et caractérisations de films minces piézoélectriques de PZT et de PNZT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique Intégration dans les microsystèmes*, Valenciennes, 2000.
169. R. Herdier, *Étude de films minces de matériaux à forte potentialité de déformation destinés à la réalisation d'actionneurs pour le contrôle santé de structures*, Lille 1, 2008.
170. S. Abou Dargham, *Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS*, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2016.
171. R. Herdier et al., Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient d_{33} on thin film, *Review of Scientific Instruments* 77 (9) (2006) 093905.
172. K. Nadaud et al., Effect of manganese doping of BaSrTiO_3 on diffusion and domain wall pinning, *Journal of Applied Physics* 117 (8) (2015) 084104.
173. K. Yamamoto et al., High-Performance $\text{Bi}_0{.}5\text{Na}_0{.}5\text{TiO}_3$ Single Crystals Grown by High-Oxygen-Pressure Flux Method, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (9) (2008) 7623–7629.
174. P. Du et al., Effect of excess Bi content on the electrical properties of $\text{Bi}_0{.}95\text{La}_0{.}05\text{FeO}_3$ thick films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 25 (12) (2014) 5316–5321.
175. Q. Guo et al., Effect of excess Bi content on electrical properties of $\text{BiFe}_0{.}95\text{Cr}_0{.}05\text{O}_3$ thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (23) (2017) 17399–17404.
176. L.X. Chen et al., Study on leakage current, ferroelectric and dielectric properties of BFMO thin films with different bismuth contents, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (8) (2019) 7704–7710.
177. D.H. Kang and Y.H. Kang, Dielectric and pyroelectric properties of lead-free sodium bismuth titanate thin films due to excess sodium and bismuth addition, *J. Microelectron. Packaging Soc* 20 (2013) 25–30.
178. T. Yu, K.W. Kwok, and H.L.W. Chan, Preparation and properties of sol–gel-derived $\text{Bi}_0{.}5\text{Na}_0{.}5\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric thin film, *Thin Solid Films* 515 (7) (2007) 3563–3566.
179. Q. Fan et al., Manipulating leakage behavior via thickness in epitaxial $\text{BaZr}_0{.}35\text{Ti}_0{.}65\text{O}_3$ thin film capacitors, *Appl. Phys. Lett.* 116 (19) (2020) 192902.
180. J. Pérez de la Cruz et al., Thickness effect on the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of ferroelectric lead zirconate titanate thin films, *Journal of Applied Physics* 108 (11) (2010) 114106.

181. N.D. Quan, V.N. Hung, and D.D. Dung, Influence of film thickness on ferroelectric properties and leakage current density in lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO₃ films, *Materials Research Express* 4 (8) (2017) 086401.
182. C. WENHAN et al., Investigation of thickness dependence of electric properties of sol-gel BNT-BT thin films with stepwise crystallization, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 124 (4) (2016) 464–468.
183. M. Detalle et al., INTERFACIAL EFFECTS ON THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF PMN-PT FILMS DEPOSITED ON LNO OR Pt BOTTOM ELECTRODES, *Integrated Ferroelectrics* 98 (1) (2008) 171–182.
184. L. Wang et al., Effects of thickness on structures and electrical properties of Mn-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ films, *Journal of Alloys and Compounds* 582 (2014) 759–763.
185. G. Velu and D. Remiens, In situ deposition of sputtered PZT films: control of the growth temperature by the sputtered lead flux, *Vacuum* 56 (3) (2000) 199–204.
186. S.V. Kalinin and D.A. Bonnell, Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces, *Phys. Rev. B* 65 (12) (2002) 125408.
187. S.V. Kalinin, E.A. Eliseev, and A.N. Morozovska, Materials contrast in piezoresponse force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (23) (2006) 232904.
188. C. Blach-Legend et al., COMPARATIVE ANALYSIS FOR THE LOCAL PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF ION BEAM AND REACTIVE ION BEAM ETCHED Pb(Zr,Ti)O₃ THIN FILMS, *Null* 98 (1) (2008) 230–240.
189. A. Ferri et al., Local Electrical Characterization of PVDF Textile Filament, *Fibers and Polymers* 20 (7) (2019) 1333–1339.
190. M.A. McLachlan et al., Probing Local and Global Ferroelectric Phase Stability and Polarization Switching in Ordered Macroporous PZT, *Advanced Functional Materials* 21 (5) (2011) 941–947.
191. Á. Hoffmann, T. Jungk, and E. Soergel, Cross-talk correction in atomic force microscopy, *Review of Scientific Instruments* 78 (1) (2007) 016101.
192. B.J. Rodriguez et al., Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy, *Nanotechnology* 18 (47) (2007) 475504.
193. S.M. Yang et al., Decoupling indirect topographic cross-talk in band excitation piezoresponse force microscopy imaging and spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 108 (25) (2016) 252902.
194. A. Ferri et al., Local Piezoelectric Hysteresis Loops for the Study of Electrical Properties of 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ Thin Films: Bottom Electrode Dependence and Film Thickness Effect, *Null* 362 (1) (2008) 21–29.
195. C. Soyer et al., Ion beam etching of lead-zirconate-titanate thin films: Correlation between etching parameters and electrical properties evolution, *Journal of Applied Physics* 92 (2) (2002) 1048–1055.
196. T. Kobayashi et al., Fabrication of piezoelectric microcantilevers using LaNiO₃buffered Pb(Zr,Ti)O₃thin film, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18 (3) (2008) 035007.

197. P. Garnier, V. Joseph, and R. Krachewski, Lanthanum Interaction with Surface Preparations, *ECS Transactions* 58 (6) (2013) 119–125.
198. L.-P. Wang et al., Wet-Etch Patterning of Lead Zirconate Titanate (PZT) Thick Films for Microelectromechanical Systems (MEMS) Applications, *MRS Online Proceedings Library* 657 (1) (2001) 539.
199. T.-H. Yeh et al., Chemical Reactions During Wet-Etching Process of LSMO/PZT/LSMO-Structured Device Fabrication, *Null* 380 (1) (2009) 97–101.

Résumé :

Ce travail est consacré à la synthèse de films de BNT, leurs caractérisations physico-chimiques et électriques et leurs structurations. Les films ont été déposés par pulvérisation cathodique rf magnétron sur des substrats LNO/SiO₂/Si à partir des cibles fabriquées au laboratoire. Dans un premier temps, afin de contrôler la composition des films de BNT, nous avons étudié l'influence de paramètres de dépôt : composition de la cible, pression de travail et température de substrat. Ces études ont permis d'identifier les difficultés et les comportements dans la croissance du BNT, ces derniers n'ont pas été décrits dans la littérature. Malgré ces difficultés, nous avons réussi à déterminer un protocole pour contrôler la composition des films de BNT de façon non empirique et de définir les conditions de dépôts permettant d'obtenir des films de BNT stoechiométriques à la fois par les voies ex-situ et in-situ. Les films obtenus sont cristallisés dans la phase pérovskite avec une orientation préférentielle (100). Les mesures électriques macroscopiques ainsi qu'à l'échelle locale réalisées sur ces films montrent de bonnes performances électriques notamment avec un coefficient piézoélectrique macroscopique $d_{33\text{eff}} = 64 \text{ pm/V}$ pour un film d'épaisseur de 420 nm. Enfin, des micro piliers de BNT ont été fabriqués par gravure chimique.

Mots clés : (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ , couche mince, piézoélectrique sans plomb, pulvérisation cathodique rf magnétron, caractérisations physico-chimiques et électriques , gravure chimique.

Abstract:

The present work is devoted to the synthesis, the characterization and the etching of piezoelectric BNT thin films. The films were deposited by rf magnetron sputtering on LNO/SiO₂/Si substrates from homemade targets. First, in order to control the composition of BNT films, the influence of deposition parameters: composition of the target, working pressure and substrate temperature were investigated. During these studies, difficulties which have not been described in the literature were identified. Despite these difficulties, we succeeded in determining a protocol to control the composition of BNT films and to define the deposition conditions allowing obtaining stoichiometric BNT films by both ex-situ and in-situ processes. The obtained films are well crystallized in the perovskite phase with a high (100) preferential orientation. The macroscopic and local electrical measurements carried out on these films exhibit good electrical performances in particular with a macroscopic piezoelectric coefficient $d_{33\text{eff}} = 64 \text{ pm/V}$ for a 420 nm thick film. Finally, BNT films were etched and BNT micro pillars were fabricated.

Keywords: (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ , Thin film, lead-free piezoelectric, rf magnetron sputtering, ferroelectricity, physicochemical and electrical characterizations, chemical etching.