



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation des films magnéto-électriques de Terfenol-D/PZT sur silicium à l'aide de nanofeuillets de $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Jacques Junior Manguelle

► **To cite this version:**

Jacques Junior Manguelle. Elaboration et caractérisation des films magnéto-électriques de Terfenol-D/PZT sur silicium à l'aide de nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . Matériaux. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMC204 . tel-03632475

**HAL Id: tel-03632475**

**<https://theses.hal.science/tel-03632475>**

Submitted on 6 Apr 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.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Elaboration et caractérisation des films magnéto-électriques de Terfenol-D/PZT sur silicium à l'aide de nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$**

Présentée et soutenue par  
**JACQUES JUNIOR MANGUELE**

Thèse soutenue le 24/03/2022  
devant le jury composé de

MME VALÉRIE BOUQUET	Maître de conférences HDR, UNIVERSITE RENNES 1	Rapporteur du jury
M. RACHEL DESFEUX	Professeur des universités, Université d'Artois	Rapporteur du jury
M. CHRISTOPHE CIBERT	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Membre du jury Co-encadrant
MME NATHALIE LEMÉE	Maître de conférences HDR, UNIVERSITE AMIENS PICARDIE JULES VERNE	Membre du jury
MME ULRIKE LUDERS	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Président du jury
M. GILLES POUILLAIN	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par GILLES POUILLAIN (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)),



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE





## Remerciements

*Au début de ma thèse, j'avais eu très rapidement des bons résultats, si bien qu'au bout des six premiers mois, un brevet d'invention était déjà déposé et en cours d'étude. J'étais tellement enthousiaste au point où je me souviens un jour, je m'étais dit : « ma thèse avance tellement vite et je pourrais la finir au bout de deux ans ». C'était pourtant une joie précoce et précipitée, car après un an de travaux, tout était stagné, rien n'avancait plus. La situation ne m'avait pas inquiété de suite, car je partageais pratiquement la même situation avec mes collègues doctorants. L'inquiétude s'était installée lorsque les pannes techniques d'appareillages se multipliaient, ajouté à cela le confinement lié à la crise sanitaire de COVID-19. Mais en gardant le moral haut et de par l'esprit d'équipe avec mes encadrants, nous avons tenu jusqu'au bout, ce qui a abouti à la réalisation de cette thèse.*

*Mes remerciements seront tout d'abord adressés à Monsieur Wilfried PRELLIER, Directeur de recherche CNRS et Directeur du Laboratoire, pour m'avoir accueilli au Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT, UMR 6508) de Caen où j'ai réalisé mes travaux de thèse. Durant cette crise sanitaire et ne pouvant pas faire du télétravail, Il a toujours été compréhensif par rapport à mes nombreuses sollicitations de présence continue au Laboratoire.*

*Je remercie l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Valérie BOUQUET, Rachel DESFEUX, Nathalie LEMEE-CALVEZ, et Ulrike LÜDERS, d'avoir accepté de rapporter et d'examiner mon travail.*

*Je tiens à remercier les membres du comité de suivi de cette thèse : Jacques NOUDEM et Otavio GIL d'avoir accepté suivre l'évolution de mon travail et donner des rapports au près l'école doctorale.*

*Je souhaite exprimer ma gratitude à mes deux encadrants : Gilles POULLAIN mon directeur de thèse et Christophe CIBERT mon co-directeur. Grâce à eux, j'ai énormément appris et mûri, je les remercie de la confiance qu'ils ont eue en moi, d'un très bon encadrement et d'un suivi rigoureux au quel j'ai eu la chance d'avoir. Ils ont su être disponibles à tout moment que j'avais besoin d'eux, principalement avec les nombreuses pannes techniques d'appareillages où leur présence était indispensable.*

*Je remercie également l'ensemble des collaborateurs avec qui tout au long de cette thèse j'ai eu la chance de travailler : Valérie DEMANGES et Florent BAUDOUIN d'avoir réalisé*

*entièrement le travail de préparation des nanofeuillets et leur dépôt sur les substrats, Arnaud FOUCHET porteur du projet ARN PolyNash dédié pour le financement de l'obtention des nanofeuillets, Bernadette DOMENGES pour son travail en microscopie électronique, Rosine COQ-GERMANICUS pour son aide avec les pointes de microscope à force atomique et Laurent GOULEUF pour son aide à la maintenance de la salle blanche.*

*Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe Films, Interfaces et Surfaces : Philippe BOULLAY, Adrian DAVID, Sébastien PETIT, Bernard MERCEY et bien d'autres. La sympathie et les bons moments passé avec eux n'est plus à témoigner.*

*Je souhaite également remercier les permanents du Laboratoire que j'ai côtoyés et qui n'ont pas hésité un seul instant de m'apporter leur soutien : Jérôme LECOURT, Éric LECOURT, Christelle BILOT, Xavier LAROSE, Fabien VEILLON, Gratien CHERRIER, et Stéphanie GASCOIN.*

*Je souhaite remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorant avec qui j'ai passé de très bons moments de discussions pendant les dîners au restaurant. Je remercie aussi tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant mes trois ans de thèse, et que je n'ai pas pu citer*

*Je finirais par remercier ma famille, principalement ma mère Josiane NGO MANGUELE et ma fiancée Rinelle TOUKAM pour leur soutien sans faille pendant les périodes difficiles traversées au cours de cette thèse. Leur amour pour moi n'est plus à démontrer !!!*

## *Sommaire*

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les matériaux multiferroïques et les nanofeuillets. ....</b>	<b>5</b>
I.1. Notions sur la piézoélectricité, la ferroélectricité et les matériaux piézoélectriques. ....	7
I.1.1. La piézoélectricité.....	7
I.1.2. La ferroélectricité. ....	9
I.1.3. Les matériaux piézoélectriques. ....	12
I.1.3.1. Présentation du zircono-titanates de plomb (PZT). ....	12
a) Structure et diagramme de phase du PZT. ....	13
b) Domaines ferroélectriques dans le PZT. ....	15
I.1.3.2. Propriétés piézoélectriques du PZT. ....	16
a) PZT à l'état massif. ....	16
b) PZT en films minces. ....	16
I.2. Ferromagnétisme, magnétostriction et matériaux ferromagnétiques-magnétostrictifs.....	18
I.2.1. Ferromagnétisme. ....	18
I.2.2. La magnétostriction .....	20
I.2.3. Les matériaux ferromagnétiques-magnétostrictifs. ....	22
I.2.3.1. Cas du Terfenol-D. ....	22
a) Structure et diagramme de phase du Terfenol-D. ....	22
b) Propriétés physiques des films minces de Terfenol-D.....	24
<i>b.1) Influence de la composition sur les propriétés des films minces du Terfenol-D.</i>	<i>24</i>
<i>b.2) Influence de l'orientation sur les propriétés magnéto-élastiques des films de Terfenol-D.</i>	<i>25</i>
I.3. Notion de multiferroïsme, couplage magnétoélectrique et les matériaux multiferroïques.	28
I.3.1. Le multiferroïsme. ....	28

I.3.2. Couplage magnétoélectrique. ....	30
I.3.3. Les matériaux multiferroïques.....	31
I.3.3.1. Les matériaux multiferroïques naturels ou monophasés.....	31
I.3.3.2. Les matériaux multiferroïques composites ou hétérostructures multiferroïques..	34
a) Composites magnétoélectriques massifs.....	35
b) Composites magnétoélectriques en films minces. ....	37
c) État de l'art sur la réalisation des dispositifs magnétoélectriques en films minces au CRISMAT. ....	39
I.3.3.3. Quelques applications des matériaux multiferroïques.....	40
I.4. Les nanofeuillets. ....	42
I.4.1. Synthèse et structure des nanofeuillets d'oxydes. ....	43
I.4.2. Synthèse des films minces en utilisant les nanofeuillets d'oxydes. ....	44
I.4.3. Présentation des nanofeuillets d'oxyde de $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (CNO) utilisés dans ce travail.	47
I.4.3.1. Structure et propriétés physiques des CNO. ....	47
I.4.3.2. Utilisation des nanofeuillets de CNO pour la synthèse de films d'oxydes.....	49
I.5. Conclusion. ....	50
<b>Chapitre II : Techniques de dépôt, de fabrication des dispositifs et de caractérisations.....</b>	<b>53</b>
II.1. Les techniques de dépôt de nanofeuillets sur substrats. ....	55
II.1.1. La technique de Langmuir-Blodgett (LB).....	55
II.1.2. La technique Drop Casting (DC). ....	56
II.2. La pulvérisation cathodique.....	58
II.2.1. Définition. ....	58
II.2.2. Description des bâtis de pulvérisation cathodique. ....	59
II.2.2.1. Les bâtis multicibles. ....	59
II.2.2.2. Les bâtis monocibles. ....	60
II.3. Caractérisations morphologiques et structurales. ....	61

II.3.1. Equipements de microscopie.....	61
II.3.1.1. Microscopie à force atomique (AFM).....	61
II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage(MEB). ....	63
a) Analyse de la composition chimique. ....	63
b) Observations en cross-section :.....	64
II.3.1.3. Microscopie électronique en transmission (TEM). ....	65
II.3.2. Diffraction des rayons X. ....	65
II.3.3. Caractérisation magnétique. ....	67
II.4. Description des techniques de fabrication des dispositifs. ....	68
II.4.1. La technique de photolithographie lift-off. ....	68
II.4.2. La gravure. ....	70
II.5. Caractérisations électriques. ....	71
II.5.1. Mesure de la résistivité des films de Pt par la méthode de sonde à quatre pointes. ....	72
II.5.2. Caractérisation des propriétés ferroélectriques et diélectriques. ....	72
II.5.2.1. Montage Sawyer-Tower. ....	72
II.5.2.2. Mesure de capacité. ....	75
II.5.3. L'amplificateur lock-in. ....	76
II.6. Méthode de mesure du coefficient magnétoélectrique direct (ME). ....	76
II.7. Appareillage de mesures d'angles de contact.....	78
<b>Chapitre III : Elaboration des films de Pt sur Si à l'aide de nanofeuillets de</b>	
<b>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.....</b>	<b>81</b>
III.1. Introduction. ....	83
III.2. Elaboration de l'électrode de Pt sur Si à l'aide des CNO. ....	84
III.2.1. Conditions d'élaboration.....	84
III.2.1.1. Synthèse des nanofeuillets de CNO. ....	84
III.2.1.2. Le dépôt des films de Pt. ....	85



III.2.2. Influence de la température de dépôt sur la cristallisation et la morphologie des films de Pt. ....	86
III.2.2.1. Analyses de DRX des films de Pt (111) déposés sous Ar pur. ....	87
III.2.2.2. Caractérisation AFM des films de Pt (111) déposés sous Ar pur. ....	91
III.2.2.3. Caractérisation MEB des films de Pt (111) déposés sous Ar pur. ....	93
III.2.3. Influence du taux de recouvrement des nanofeuillets sur la cristallisation des films de Pt. ....	94
III.3. Contrôle d'orientation de l'électrode de Pt sur substrat Si à l'aide des nanofeuillets de CNO. ....	96
III.3.1. Conditions adaptées pour contrôler l'orientation des films de Pt. ....	97
III.3.2. Analyses par DRX des films de Pt (111) et (200) déposés sous conditions adaptées. ....	98
III.3.3. Contribution de l'énergie de surface des sous-couches de CNO et TiO <sub>2</sub> sur l'orientation des films de Pt. ....	101
III.3.4. Caractérisations AFM des films de Pt déposés sous conditions adaptées. ....	104
III.3.5. Caractérisations MEB des films de Pt déposés sous conditions adaptées. ....	105
III.3.6. Influence du taux de recouvrement des nanofeuillets sur le contrôle d'orientation des films de Pt. ....	107
III.4. Influence de la température et de l'atmosphère de dépôt sur la résistivité des films de Pt. ....	108
III.5. Conclusion. ....	109
<b>Chapitre IV : Elaboration des dispositifs Pt/PZT/Pt en utilisant des nanofeuillets de Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.....</b>	<b>113</b>
IV.1. Introduction. ....	115
IV.2. Polarisation théorique attendue sur les films de PZT déposés sur substrat de Pt/Si. ....	115
IV.3. Conditions de dépôt des films de PZT. ....	117
IV.4. Nécessité de la sous-couche pour la cristallisation des films de PZT sur Pt. ....	119

IV.5. Influence du taux de recouvrement de nanofeuillets sur la cristallisation et les propriétés des films minces de PZT. ....	121
IV.5.1. Influence du taux de recouvrement sur la cristallisation et la texturation des films de PZT sur Pt/Si.....	122
IV.5.2. Influence du taux de recouvrement des nanofeuillets sur les propriétés physiques des films minces de PZT. ....	124
IV.5.2.1. Effet sur la morphologie et la microstructure. ....	124
IV.5.2.2. Effet sur les propriétés ferroélectriques et diélectriques.....	127
a) Mesures des cycles ferroélectriques avec le montage Sawyer Tower (ST). ....	127
b) Mesures des cycles ferroélectriques avec le système Radiant Technologies (RT)	128
IV.6. Influence du taux d'oxygène et de l'orientation sur les propriétés physiques. ....	131
IV.6.1. Influence du taux d'oxygène sur les films de PZT orientées (111). ....	131
IV.6.2. Effet combiné du taux d'oxygène et de l'orientation sur les propriétés électriques des films de PZT. ....	134
IV.6.3. Comparaison des données de la littérature avec notre étude des films de PZT déposés sur silicium ou verre couverts de sous-couches CNO. ....	138
IV.6.4. Influence de l'orientation et de la proportion d'oxygène sur la fatigue des films de PZT. ....	139
IV.7. Influence des nanofeuillets de CNO sur la cristallisation en fonction de la température et sur les propriétés électriques des films de PZT. ....	142
IV.7.1. Influence des nanofeuillets de CNO sur la cristallisation des films de PZT en fonction de la température.....	142
IV.7.2. Influence des nanofeuillets de CNO sur les propriétés électriques des films de PZT en fonction de la température. ....	149
IV.7.3. Mesures de fatigue des films de PZT en fonction de la température de dépôt.....	152
IV.8. Conclusion. ....	153
<b>Chapitre V : Etude des dispositifs Pt/Terfenol-D/TiN/Pt/PZT/Pt sur silicium</b>	
.....	<b>157</b>

V.1. Introduction. ....	159
V.2. Choix de la couche anti-diffusion de TiN/Pt. ....	160
V.3. Conditions d'élaboration des dispositifs Terfenol-D/PZT avec une couche anti-diffusion. .....	160
V.3.1. Dépôt des couches minces. ....	161
V.3.2. Définition des zones de mesures. ....	163
V.4. Etude des diffusions dans le dispositif Terfenol-D/PZT et rôle de la double couche TiN/Pt. .....	166
V.5. Etude de l'effet ME sur le dispositif de Terfenol-D/PZT avec nanofeuillets de CNO. .	172
V.5.1. Cycles ferroélectriques et ferromagnétiques. ....	174
V.5.2. Mesure de l'effet magnétoélectrique. ....	177
V.6. Conclusion. ....	179
Conclusion générale. ....	183
Références .....	187
Annexe : .....	209



## Introduction générale.

Les multiferroïques sont des matériaux qui ont deux ou plusieurs ordres ferroïques, tels que la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélasticité et la ferrotoroïdité. En présence d'une excitation extérieure (champ électrique, champ magnétique, etc), il est possible d'obtenir un couplage entre différents ordres ferroïques, faisant évoluer leurs propriétés physiques (électrique, magnétique, ...), ce qui permet d'obtenir des matériaux multifonctionnels. Le fait de pouvoir contrôler plusieurs propriétés physiques via un stimulus extérieur ouvre la possibilité de concevoir de nouveaux composants électroniques tels que les mémoires non volatiles à quatre états, les transducteurs d'énergie, les capteurs, etc. Les couplages ferroïques existent de deux façons : dans les multiferroïques monophasés ayant en leur sein deux ou plusieurs ordres ferroïques, ou dans les matériaux composites, composés de plusieurs matériaux ayant chacun au moins un ordre ferroïque. Ces derniers offrent la possibilité d'obtenir des couplages très importants en massif, c'est pourquoi au regard des potentielles applications, les multiferroïques composites suscitent de nombreuses études ces dernières années, en particulier les multiferroïques magnétoélectriques [1]. Les premiers résultats obtenus en massif encouragent le développement des films minces dans l'espoir de les intégrer dans la micro et la nanoélectronique.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans l'objectif de développer un dispositif magnétoélectrique (ME) composite en films minces sur substrat silicium. L'effet ME traduit le couplage entre les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques. Ce couplage est obtenu via la transmission de la déformation mécanique entre les matériaux piézoélectrique et magnétostrictif. Il permet ainsi de modifier la polarisation du matériau ferroélectrique par application d'un champ magnétique sur le matériau magnétostrictif, et inversement de modifier l'aimantation du matériau ferromagnétique par application d'un champ électrique sur le matériau ferroélectrique. Le choix des matériaux appropriés joue un rôle clé dans la fabrication des dispositifs ME avec de bonnes performances.

Au laboratoire CRISMAT, les matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs ME en couches minces sur silicium sont : des électrodes de platine (Pt), un film d'oxyde pérovskite ferroélectrique  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) et l'alliage métallique magnétostrictif  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$  (Terfenol-D). Le choix de ces matériaux est justifié par leurs propriétés physiques remarquables : le Pt est le matériau d'électrode le plus utilisé pour la commercialisation des oxydes pérovskites dans les dispositifs microélectroniques. Il a une bonne stabilité chimique

dans un environnement avec de l'oxygène et à température élevée. Le PZT est l'un des oxydes qui présente les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques et le Terfenol-D présente de très bonnes propriétés magnétostrictives et ferromagnétiques. Cependant, l'utilisation de ces matériaux en films minces sur silicium dégrade souvent leurs propriétés physiques en raison des contraintes thermiques imposées par le substrat d'une part, et d'autre part de la couche amorphe de SiO<sub>2</sub> qui ne favorise pas leur cristallisation. La solution proposée dans la littérature est d'utiliser une fine sous-couche ou couche tampon entre les films et le substrat SiO<sub>2</sub>/Si, dont le rôle est à la fois de favoriser leur croissance et leur adhérence. Plusieurs sous-couches telles que Y-ZrO<sub>2</sub> [2], Ti [3], TiO<sub>2</sub> [4], LaNiO<sub>3</sub> [5], SrO [6], La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> [7], etc, ont déjà été utilisées pour la croissance des films minces sur silicium. Mais le principal inconvénient avec ces sous-couches est qu'elles sont pour la plupart élaborées sous vide poussé avec des appareillages très coûteux, et à des températures au-dessus de 500°C, température limite souhaitée pour la fabrication des circuits microélectroniques à base de silicium. De plus, malgré l'utilisation de ces sous-couches, la température d'élaboration des films minces reste élevée (> 600°C), ce qui limite leur intégration dans la technologie silicium et le développement des dispositifs ME en particulier. Il existe donc un besoin d'une sous-couche, de faible coût, qui favorise la croissance des films minces à des températures relativement moins élevées.

En 2007, l'utilisation de nanofeuillets d'oxyde comme couche tampon a été initiée par Kikuta *et al.* [8], suivi par Shibata *et al.* [9] un an plus tard. Ces auteurs ont montré que les matériaux à deux dimensions (2D) tels que les nanofeuillets d'oxyde, en particulier de [Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>-</sup> (CNO), favorisent la croissance des matériaux d'oxydes fonctionnels sur silicium ou sur verre. Les avantages de ces nanofeuillets sont leur faible coût, et la facilité à les déposer par la méthode de Langmuir-Blodgett à température ambiante sans utiliser de techniques du vide. Au cours de ces quinze années, une large variété de films d'oxydes tels que SrTiO<sub>3</sub>, La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>, ZnO, LaNiO<sub>3</sub>, PZT, BiFeO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, etc., ont été déposés en utilisant des nanofeuillets de Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>-</sup>, [Ti<sub>10,87</sub>O<sub>2</sub>]<sup>0.52-</sup> ou [MoO<sub>2</sub>]<sup>x-</sup> [10–16]. De plus, ces nanofeuillets ont démontré leur intérêt dans l'obtention de films d'oxyde bien cristallisés à des températures souvent plus faibles que les sous-couches utilisées habituellement. Par exemple, Nguyen et al. [13] ont montré qu'il est possible de déposer des films de PZT à 450°C seulement tout en gardant les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques intéressantes.

Au cours des travaux de thèse précédents réalisés au CRISMAT par Jiang Zhu [17], suivi par Joris More-Chevalier [18], des dispositifs ME avaient été élaborés en utilisant une sous-couche tampon de TiO<sub>2</sub> entre l'électrode inférieure de Pt et le substrat SiO<sub>2</sub>/Si, puis entre cette

électrode de Pt et le film de PZT. Des coefficients ME encourageants de 150 mV/cm.Oe et jusqu'à 15,5 mV/cm.Oe avaient été obtenus. Cependant, des problèmes avaient été rencontrés : la qualité cristalline des différents films (l'électrode de Pt, le ferroélectrique PZT et le ferromagnétique Terfenol-D) était perturbée par des diffusions atomiques entre les films de PZT et de Terfenol-D, dégradant leurs propriétés physiques (principalement le PZT). Une couche intermédiaire de Pt avait été utilisée comme barrière de diffusion entre le film de Terfenol-D et le PZT, mais elle s'était avérée inefficace lors du recuit des films de Terfenol-D au-dessus de 350°C, limitant leur cristallisation à cette température. Ces problèmes de diffusions dans les matériaux ME composites ont été rapportés par d'autres auteurs [19,20].

Les objectifs de ce travail de thèse sont dans un premier temps ***d'utiliser une sous-couche bas coût de nanofeuillets de CNO*** à la place du TiO<sub>2</sub>, pour la croissance et l'adhérence des films de Pt sur silicium puis du PZT sur le Pt. *La principale difficulté ici sera d'abaisser la température de dépôt assez élevée (> 600°C) utilisée habituellement avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub>, tout en gardant une bonne cristallisation et de bonnes propriétés physiques.* Puis dans un second temps, ***nous étudierons une nouvelle couche barrière*** entre le film de Terfenol-D et le PZT, dans l'espoir de mieux limiter les diffusions. *Le challenge sera ici de pouvoir recuire les films de Terfenol-D au-delà de 350°C pour améliorer leur cristallisation, sans perdre les propriétés physiques du film ferroélectrique de PZT, ni l'effet ME.*

Cette thèse est divisée en cinq chapitres : le premier chapitre présente les propriétés physiques telles que la ferroélectricité, le ferromagnétisme et le multiferroïsme, ainsi que les matériaux utilisés pour la croissance des films minces et l'obtention de l'effet ME. Le second chapitre présente les différentes techniques de dépôts et de caractérisations utilisées au cours de cette thèse. Le troisième chapitre présente la croissance des films minces de Pt sur substrats SiO<sub>2</sub>/Si, à l'aide des nanofeuillets (CNO/SiO<sub>2</sub>/Si). Cette partie constitue la première étape de fabrication du dispositif ME. On étudiera l'influence des nanofeuillets de CNO sur la cristallisation à basse température de l'électrode inférieure de Pt, ainsi que le contrôle de son orientation. Le quatrième chapitre porte ensuite sur l'étude de la croissance des films de PZT sur l'électrode inférieure de Pt, à l'aide des nanofeuillets de CNO. Cette partie représente la deuxième étape de fabrication du dispositif ME. Le chapitre 5 est finalement consacré à l'élaboration des dispositifs ME avec le dépôt du Terfenol-D sur les structures ferroélectriques précédentes, en utilisant une nouvelle barrière de diffusion.





# **Chapitre I : Généralités sur les matériaux multiferroïques et les nanofeuillets.**



Ce chapitre a pour but de faire un bref état de l'art sur les notions de piézoélectricité et de ferroélectricité, de ferromagnétisme et de magnétostriction, et de couplage magnétoélectrique. Les matériaux utilisés dans cette thèse seront également présentés, à savoir l'oxyde  $\text{PbZr}_x\text{T}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT), l'alliage  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$  (Terfenol-D) et les nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (CNO).

## I.1. Notions sur la piézoélectricité, la ferroélectricité et les matériaux piézoélectriques.

### I.1.1. La piézoélectricité.

La piézoélectricité correspond à la propriété que possèdent certains matériaux de pouvoir se polariser électriquement sous l'application d'une contrainte mécanique et inversement, de pouvoir se déformer sous l'action d'un champ électrique. L'effet piézoélectrique *direct* fut mis en évidence pour la première fois en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie [21]. En 1881, Lippmann [22] publie ses travaux sur le principe de conservation de l'électricité où il prédit la piézoélectricité *inverse* en se basant sur des modèles mathématiques. Ces travaux furent confirmés la même année par les frères Curie, où ils démontrèrent que le quartz soumis à une tension électrique, génèrait une vibration bien définie et de fréquence stable.

L'effet piézoélectrique est illustré sur la Figure I.1. Pour l'effet piézoélectrique direct, lorsqu'on applique une contrainte au matériau, les barycentres des charges positives et négatives de la maille se déplacent l'un par rapport à l'autre, provoquant ainsi une variation de polarisation proportionnelle à la contrainte appliquée. Dans le cas de l'effet piézoélectrique inverse, l'application d'un champ électrique induit une déformation de la maille du matériau.

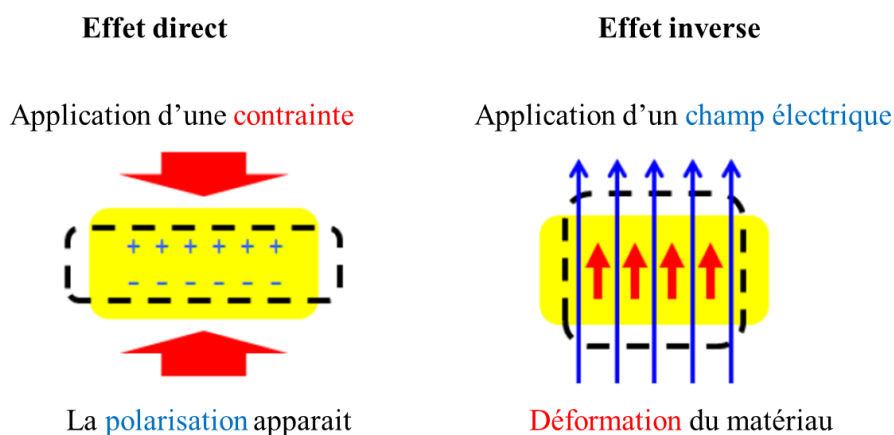
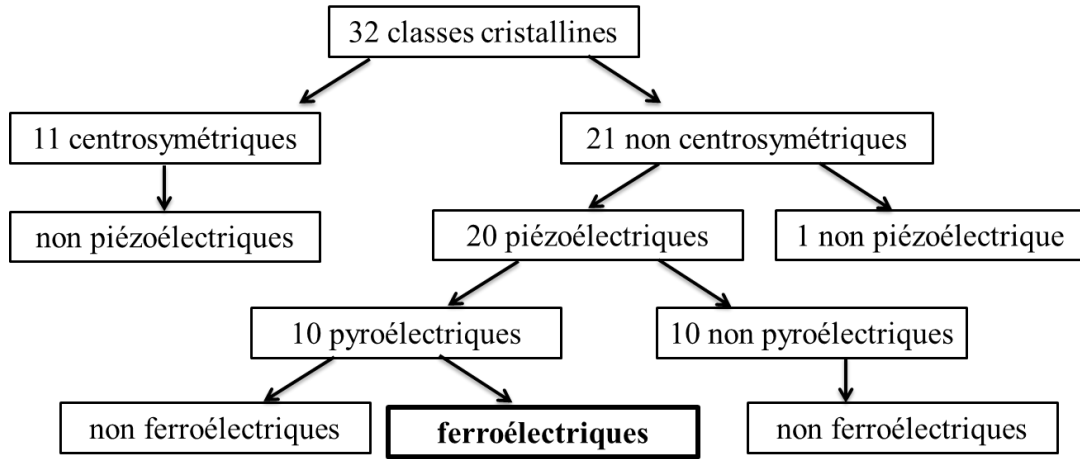


Figure I.1 : Schémas illustrant les effets piézoélectriques direct et inverse. Figure extraite de la référence [23].

Il faut noter que l'effet piézoélectrique n'est observable que dans des matériaux dont la maille cristalline est non centrosymétrique, ce qui est le cas de 21 des 32 classes de symétrie cristalline et dans ces 21 classes non centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Organigramme des 32 classes cristallines ainsi que leurs propriétés.

Parmi les matériaux piézoélectriques, certains ont une polarisation spontanée non nulle même en l'absence d'un stimulus extérieur (contrainte, champ électrique, ...). Cette polarisation non nulle varie en fonction de la température, on parle de matériaux pyroélectriques. Enfin, il y a des matériaux pyroélectriques dont la direction de polarisation spontanée peut être réorientée, ou renversée par l'application d'un champ électrique extérieur. Ces matériaux pyroélectriques sont dits ferroélectriques. La Figure I.2 montre que la structure cristalline d'un matériau conditionne fortement ses propriétés physiques.

L'effet piézoélectrique est mis en évidence dans un matériau par le couplage entre l'énergie mécanique et l'énergie électrique. Pour cela, quatre variables, dont deux électriques (le champ électrique  $E$  et l'induction  $D$ ) et deux mécaniques (la déformation  $S$  et la contrainte  $T$ ), peuvent être regroupées en quatre couples indépendants ( $T$  et  $D$ ,  $S$  et  $D$ ,  $E$  et  $T$ ,  $E$  et  $S$ ) pour décrire les équations d'état d'un matériau piézoélectrique, associant les grandeurs électriques et mécaniques [24]. On obtient les équations suivantes :

$$\begin{cases} T_m = c_{mn}^E S_n - e_{im} E_i \\ D_i = \varepsilon_{ij}^S E_j + e_{im} S_m \end{cases} \quad \begin{cases} S_m = s_{mn}^E T_n + d_{im} E_i \\ D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{im} T_m \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_i = \beta_{ij}^S D_j - h_{im} S_m \\ T_m = c_{mn}^D S_n - h_{im} D_i \end{cases} \quad \begin{cases} E_i = \beta_{ij}^T D_j - g_{im} T_m \\ S_m = s_{mn}^D T_n + g_{im} T_i \end{cases}$$

Les différentes constantes sont données dans le Tableau I.1. Les indices ( $i, j = 1, 2, 3$ ) et ( $m, n = 1, \dots, 6$ ) sont les composantes des quatre variables et des quatre constantes piézoélectriques suivant les trois axes cristallographiques  $x, y$  et  $z$  pour les valeurs 1, 2 et 3, et selon les axes de cisaillement perpendiculaires aux axes cristallographiques pour les valeurs 4, 5 et 6. Les exposants S, T, E et D désignent respectivement « à déformation constante » (plaque encastrée), « à contrainte constante » (plaque libre), « à champ constant » (électrodes court-circuitées), « à induction constante » (électrodes en circuit ouvert). Le Tableau I.1 regroupe l'ensemble des symboles, les définitions, les unités, l'ordre des tenseurs pour chacune des grandeurs physiques utilisées dans les équations piézoélectriques et le type d'énergie correspondante.

**Tableau I.1** : Définitions des grandeurs physiques utilisées dans les équations piézoélectriques.

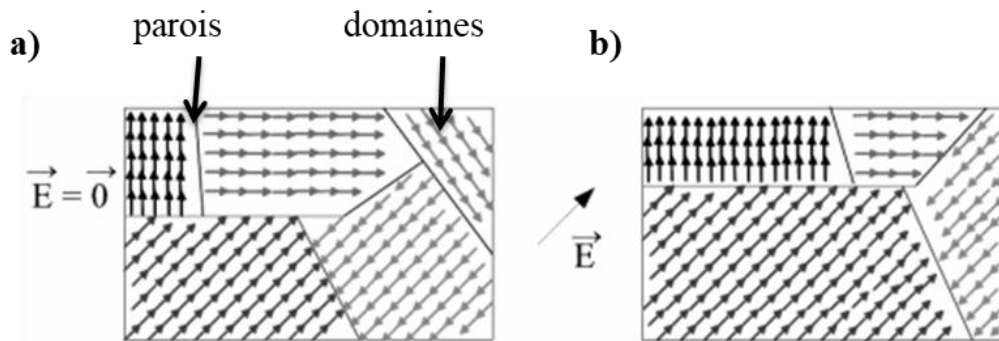
symboles	définitions	unités	Tenseurs	Type d'énergie
<b>D</b>	Induction électrique	$C.m^{-2}$	$3 \times 1$	Energie électrique
<b>E</b>	Champ électrique	$V.m^{-1}$	$3 \times 1$	
$\epsilon$	Permittivité diélectrique	$F.m^{-1}$	$3 \times 3$	
$\beta$	Constante d'imperméabilité diélectrique	$m.F^{-1}$	$3 \times 3$	
<b>S</b>	Déformation relative	Sans unité	$6 \times 1$	Energie mécanique
<b>T</b>	Contrainte	$N.m^{-2}$	$6 \times 1$	
<b>s</b>	Compliance élastique	$m^2.N^{-1}$	$6 \times 6$	
<b>c</b>	Raideur élastique	$N.m^{-2}$	$6 \times 6$	
symboles	Constante piézoélectrique traduisant la proportionnalité entre :	unités	tenseurs	Type d'énergie
<b>d</b>	Charge et contrainte	$m.V^{-1}$	$3 \times 6$	Piézoélectrique
<b>e</b>	Charge et déformation	$C.m^{-2}$	$3 \times 6$	
<b>h</b>	Déformation et champ électrique	$m^2.C^{-1}$	$3 \times 6$	
<b>g</b>	Contrainte et champ électrique	$V.m^{-1}$	$3 \times 6$	

### I.1.2. La ferroélectricité.

Un matériau est dit ferroélectrique lorsqu'il possède une polarisation électrique spontanée non nulle sans application d'un champ électrique extérieur, cette polarisation peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur de sens opposé.

L'origine de cette polarisation spontanée est liée à la présence de moments dipolaires permanents dans chaque maille élémentaire du cristal. À l'échelle macroscopique, un matériau

ferroélectrique est subdivisé en régions appelées « domaines », à l'intérieur desquelles les dipôles électriques sont orientés dans la même direction et dans le même sens, mais de manière différente par rapport aux domaines adjacents (Figure I.3). Il existe des régions perturbées électriquement, séparant les domaines, appelées « parois de domaines ». L'application d'un champ électrique extérieur peut créer de nouveaux domaines, ou encore faire bouger les parois de domaines, provoquant ainsi une croissance des domaines dans le sens du champ appliqué.



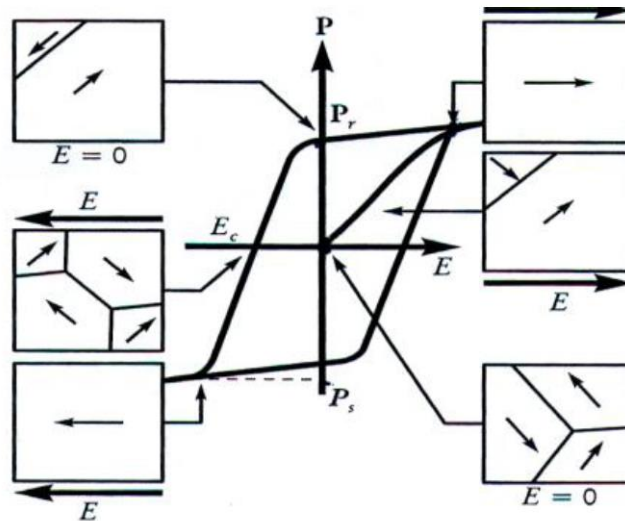
**Figure I.3** : Représentation schématique des domaines dans un matériau ferroélectrique, a) en champ électrique nul et b) en présence d'un champ électrique. Figure extraite de la référence [25].

La ferroélectricité existe pour certaines structures géométriques et certaines structures électroniques. Pour la structure géométrique, le matériau ferroélectrique possède une maille non centrosymétrique et, du fait de son anisotropie, les barycentres des charges positives et des charges négatives ne sont pas confondus. Ceci fait apparaître un moment dipolaire dans la maille qui justifie l'existence d'une polarisation spontanée. Pour que la ferroélectricité puisse exister, le matériau doit également posséder la structure électronique des isolants, donc les bandes électroniques d'énergies permises inférieures au niveau de Fermi doivent être toutes pleines, et la largeur du gap doit être supérieure à 2,5 eV environ. En effet, si certaines bandes électroniques étaient partiellement occupées, l'excès de charges pourrait diffuser dans ces bandes et la polarisation spontanée disparaîtrait.

La signature d'un matériau ferroélectrique est un cycle d'hystérésis représentant la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. La Figure I.4 représente l'évolution architecturale des domaines marquée par différentes valeurs remarquables de polarisation et de champ électrique.

A champ électrique nul, la résultante des différents vecteurs de polarisation provenant des différents domaines est nulle. Si on applique un champ électrique suffisant dans une direction et un sens donné, les domaines s'orientent et vont s'élargir suivant la même direction que le champ appliqué. Si on continue d'augmenter la valeur du champ appliqué, l'ensemble des domaines finira par s'orienter parallèlement à la direction du champ appliqué, les domaines ne grossissent plus : on parle d'état de saturation ou polarisation à saturation  $P_s$ . Puis, lorsqu'on diminue le champ électrique jusqu'à être nul, certains domaines conservent leur polarisation : cet état est appelé polarisation rémanente  $P_r$  (valeur de polarisation des domaines à champ nul). Pour annuler cette polarisation, il existe une valeur du champ électrique appelée champ coercitif  $E_c$  qu'il faut appliquer au matériau dans la même direction mais de sens opposé à celui du premier champ appliqué. On peut inverser la polarisation au cours du cycle par inversion du champ appliqué.

Dans le domaine d'application des mémoires, un matériau ferroélectrique sera dit « bon » lorsqu'il est capable de fournir une polarisation rémanente importante et un champ coercitif faible. Un faible champ coercitif permet de minimiser l'énergie à fournir pour basculer les domaines ferroélectriques et donc changer l'état de la mémoire.



**Figure I.4** : Représentation du cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique avec évolution des domaines en fonction du champ électrique appliqué. Figure extraite de la référence [26].

Les matériaux ferroélectriques étant un sous-groupe de la classe des matériaux pyroélectriques, leur polarisation électrique évolue avec la température. Il existe une

température limite appelée *température de Curie*  $T_c$ , au-delà de laquelle la polarisation spontanée disparaît : le matériau ferroélectrique devient paraélectrique. Le changement de phase du matériau ferroélectrique ( $T < T_c$ ) au paraélectrique ( $T > T_c$ ), peut être obtenu par deux types de transition, l'une de type ordre-désordre et l'autre de type displacive. Le premier cas correspond à une orientation aléatoire des moments dipolaires dans les cellules élémentaires pour  $T > T_c$ , il en résulte une polarisation globale nulle. Le deuxième cas correspond à un changement de structure cristalline entraînant une perte des moments dipolaires dans le matériau.

### I.1.3. Les matériaux piézoélectriques.

Le Tableau I.2 regroupe quelques matériaux piézoélectriques les plus étudiés et leurs propriétés.

**Tableau I.2** : Quelques caractéristiques de certains matériaux piézoélectriques. Tableau extrait de la référence [27].

	<b>Quartz</b>	<b>LiNbO<sub>3</sub></b>	<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	<b>PVDF</b>	<b>PZT</b>
Coefficient de couplage $k_{33}$ (en %)	10	17	38	0,3	60
Coefficient piézoélectrique $d_{33}$ (en $m.V^{-1}$ ou $C.N^{-1}$ ) $\times 10^{-12}$	2,3	6	190	13,6	289
Permittivité relative $\epsilon_{33}$	4,5	30	1700	5,5	450
Température de Curie ( $^{\circ}C$ )	575	1210	130	180	350

Parmi tous ces matériaux, le PZT reste le plus utilisé de nos jours pour les applications en raison des meilleures propriétés physiques qu'il possède. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec ce matériau. Par ailleurs, d'autres oxydes comme  $KNbO_3$  [28],  $(K_xNa_{1-x})NbO_3$  (KNN) [29] ou  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (BZT) [30] cristallisent en phase pérovskite comme le PZT et sont également étudiés dans le but d'éliminer le plomb, qui est nocif et a un impact négatif sur l'environnement.

#### I.1.3.1. Présentation du zircono-titanates de plomb (PZT).

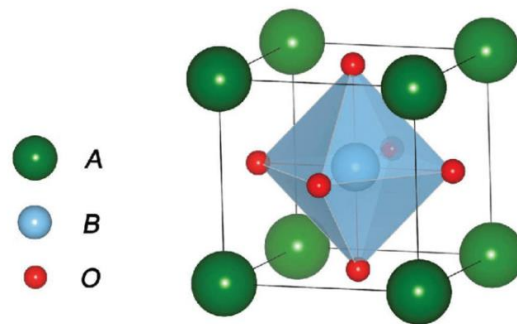
Les zircono-titanates de plomb (PZT), de formule chimique générale  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont des solutions solides composées de zirconate de plomb ( $PbZrO_3$ ) et de titanate de plomb ( $PbTiO_3$ ), élaborées pour la première fois en 1954. D'excellentes propriétés



piézoélectriques ont été obtenues par Jaffe *et al.* [31] la même année, ce qui fait du PZT un composé céramique parmi les plus étudiés jusqu'à nos jours, avec de nombreuses applications telles que la fabrication de transducteurs ferroélectriques, de mémoires, de capteurs infrarouges pyroélectriques, de systèmes micro-électro-mécaniques, etc [32–34].

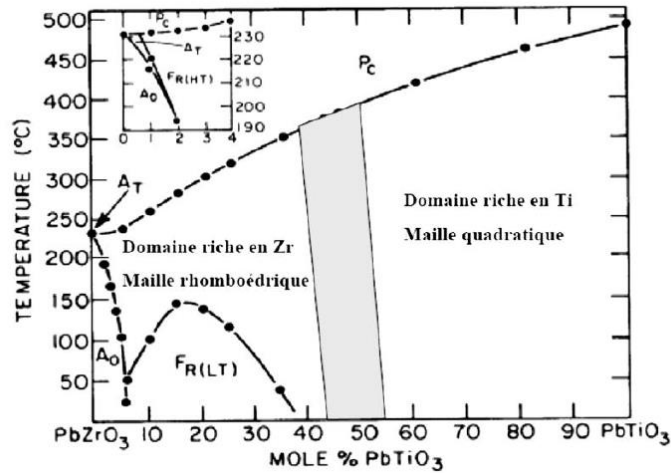
**a) Structure et diagramme de phase du PZT.**

Le PZT cristallise dans la structure pérovskite  $ABO_3$ . La Figure I.5 représente la structure la plus simple du PZT, sous la forme d'une maille cubique de groupe d'espace  $Pm3m$ . Le cation A ( $Pb^{2+}$  pour le PZT) de grand rayon est placé aux sommets du cube de coordinence 12 avec l'oxygène, le cation B ( $Ti^{4+}$  ou  $Zr^{4+}$  pour le PZT) ayant un rayon plus petit que A est au centre du cube de coordinence 6 avec l'oxygène formant l'octaèdre  $BO_6$ , et enfin les ions oxygènes  $O^{2-}$  occupant les centres des faces de la maille cubique.



**Figure I.5 :** Structure pérovskite  $ABO_3$  dans la phase cubique à faces centrées.

La structure pérovskite du PZT varie en fonction de la composition (rapport Zr/Ti) et de la température. En effet, dans les solutions solides de départ, on peut substituer le cation du site B par un autre cation ayant une valence identique et de taille susceptible de bien occuper l'espace disponible. La Figure I.6 représente le diagramme de phases du PZT.



**Figure I.6** : Diagramme de phases du PZT, la partie en gris représente la frontière de phase morphotropique.

Figure extraite de la référence [35]

Comme on peut l'observer dans le diagramme de phases, la maille cristalline du PZT peut être quadratique, rhomboédrique, orthorhombique voire même monoclinique tant que la température reste inférieure à la température de Curie  $T_c$ . Ces mailles cristallines sont non-centrosymétriques, ce qui explique les propriétés ferroélectriques et antiferroélectriques. La transition d'une maille cristalline à l'autre est également fonction du rapport ( $Zr/Ti$ ) :

- Lorsque la composition est plus riche en Zr que Ti ( $\frac{Zr}{Ti} > 1$ ), deux cas de figures se présentent :
  - Si le rapport de la composition ( $Zr/Ti$ ) est compris entre (1/0) et (0.94/0.06), la maille cristalline est orthorhombique, de groupe d'espace Cmm, et le matériau est antiferroélectrique,
  - Sinon, la maille cristalline est rhomboédrique, de groupe d'espace R3m, et le matériau est ferroélectrique,
- Lorsque la composition est plus riche en Ti que Zr ( $\frac{Zr}{Ti} < 1$ ), la maille cristalline est quadratique, de groupe d'espace P4mm, et le matériau est ferroélectrique.

Au-delà de  $T_c$ , la maille cristalline du PZT est cubique, de groupe d'espace Pm3m. Cette structure est centrosymétrique et le matériau perd ses propriétés piézoélectriques : on dit qu'il est paraélectrique, le changement de propriétés étant dû au changement de structure (transition de phase displacive). La ligne  $T_c$  représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique

et la phase ferroélectrique, elle varie en fonction de la composition (Zr/Ti) du PZT. Cette variation de  $T_c$  en fonction de la composition vient du fait que les deux matériaux de départ de la solution solide n'ont pas la même température de Curie : elle vaut  $480^\circ\text{C}$  pour le composé  $\text{PbTiO}_3$ , puis diminue avec l'enrichissement de Zr dans la structure jusqu'à  $230^\circ\text{C}$  environ pour le composé  $\text{PbZrO}_3$ .

Il existe une zone qui sépare la phase quadratique de la phase rhomboédrique, appelée frontière de phase morphotropique (FPM). Des études proposent que la FPM correspond à un mélange des deux phases quadratique/rhomboédrique pour des pourcentages de Zr compris entre 49 et 55% [6,36]. D'autres auteurs par contre pensent que dans cette région, le PZT cristalliserait dans une maille monoclinique [37].

### ***b) Domaines ferroélectriques dans le PZT.***

Lorsque la température est en dessous de  $T_c$ , le déplacement des ions dans la maille cristalline conduit à une séparation des barycentres des charges positives et des charges négatives, ce qui donne naissance à des dipôles permanents et donc à une polarisation spontanée. La direction de la polarisation change suivant la phase cristalline, autrement dit en fonction du rapport Zr/Ti :

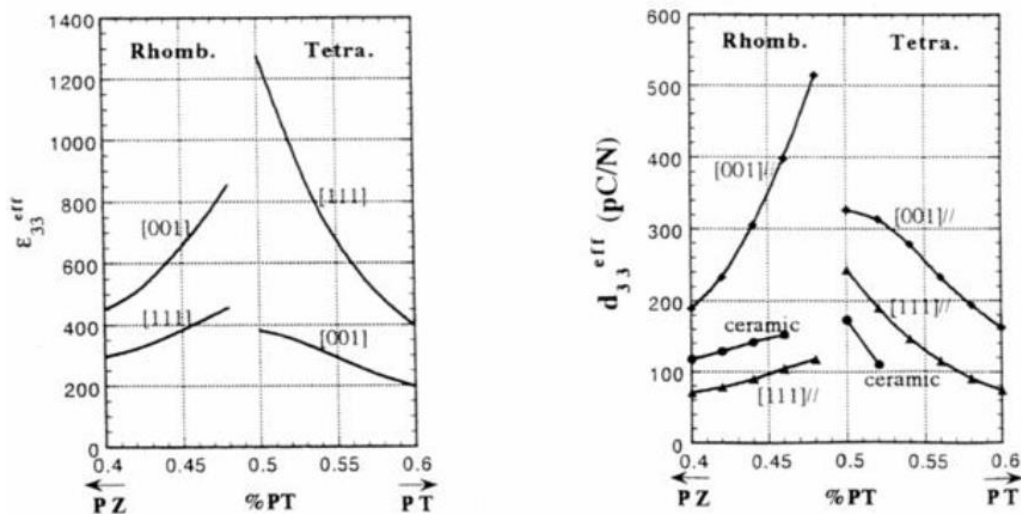
- Pour la déformation quadratique de la phase cubique initiale, les déplacements des ions se font suivant l'axe z, induisant une polarisation dans la direction [001]. Or il existe au départ dans la phase cubique 6 directions [001] équivalentes ( $[100]$  ;  $[010]$  ;  $[001]$  ;  $[\bar{1}00]$  ;  $[0\bar{1}0]$  et  $[00\bar{1}]$ ), ce qui signifie qu'au moment de la transition de phase, l'axe polaire de la phase quadratique peut prendre aléatoirement ces six directions. Ainsi, par rapport à l'une des 6 directions [001] de la phase cubique initiale, et dans le cas d'un matériau polycristallin en l'absence de toute contrainte extérieure, 1/6 des domaines seront pré-orientés dans cette direction [001], alors que 1/6 des domaines seront orientés à  $180^\circ$  et 2/3 des domaines à  $90^\circ$ .
- Dans la déformation rhomboédrique de la phase cubique initiale, le déplacement des ions se fait suivant les trois directions x, y et z, induisant une polarisation suivant la direction [111]. Il y a cette fois 8 directions équivalentes ( $[111]$  ;  $[\bar{1}11]$  ;  $[1\bar{1}1]$  ;  $[11\bar{1}]$  ;  $[\bar{1}\bar{1}1]$  ;  $[\bar{1}1\bar{1}]$  ;  $[1\bar{1}\bar{1}]$  ;  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ). Dans le cas d'un matériau polycristallin, en l'absence de toute contrainte extérieure, ceci conduit à 1/8 des domaines pré-orientés dans une

des directions [111] de la phase cubique initiale, 1/8 des domaines à 180°, 3/8 des domaines à 71° et 3/8 à 109°.

### I.1.3.2. Propriétés piézoélectriques du PZT.

#### a) PZT à l'état massif.

Le mélange  $\text{PbZrO}_3$ , qui est antiferroélectrique, avec  $\text{PbTiO}_3$ , qui est ferroélectrique, forme une solution solide de PZT dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [31]. Les propriétés physiques du PZT varient en fonction de la température, du rapport Zr/Ti et donc de la structure cristallographique. En massif, ces propriétés mesurées à la température ambiante sont optimales lorsque la composition est riche en Zr près de la zone morphotropique (Figure I.7), pour un rapport Zr/Ti = 52/48.

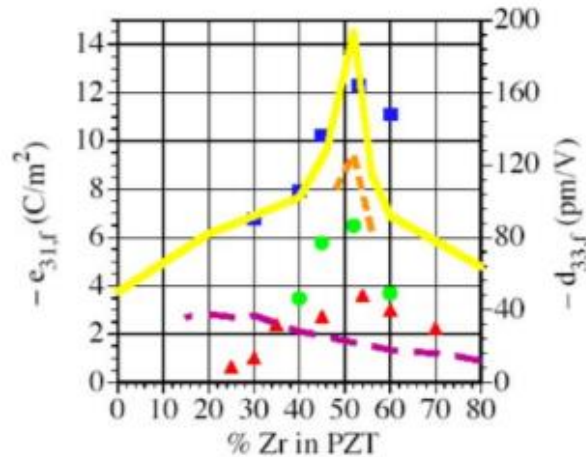


**Figure I.7** : Dépendance de la permittivité et du coefficient piézoélectrique longitudinal en fonction de la composition et des directions cristallographiques. Figure extraite de la référence [38].

#### b) PZT en films minces.

Les propriétés piézoélectriques et diélectriques du PZT en films minces ont fait l'objet de nombreux travaux. La Figure I.8 représente les résultats de plusieurs études menées sur la variation des coefficients piézoélectriques transverse  $e_{31}$  et longitudinal  $d_{33}$  de films minces de

PZT en fonction de leur composition. Comme pour le PZT à l'état massif, les propriétés piézoélectriques et diélectriques du PZT en films minces affichent un comportement optimal près de la zone morphotropique [39–42].



**Figure I.8** : Compilation des résultats de plusieurs études sur la variation des coefficients piézoélectriques en fonction de la composition en Zr dans le film. Les symboles représentent les données du coefficient piézoélectrique transverse  $e_{31}$  et les lignes le coefficient piézoélectrique longitudinal  $d_{33}$ . Figure extraite de la référence [43].

Cependant, dans les films minces, les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques ne dépendent pas uniquement de la composition, mais dépendent aussi de plusieurs autres paramètres comme l'orientation cristallographique [43,44], l'épaisseur du film [45], le type de substrat [27, 28], le type d'électrode et la qualité d'interface entre l'électrode et le film [48–50].

L'emploi des films minces de PZT dans la microélectronique requiert généralement l'utilisation du silicium comme substrat, et de platine comme électrode, le platine étant choisi pour ses propriétés physiques (bonne stabilité en température, bonne conductivité électrique etc.). Mais lorsque les films de PZT sont déposés directement sur des substrats de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (Pt/Si), l'orientation et la croissance épitaxiale des films ne sont toujours pas maîtrisées. Ceci entraîne souvent une dégradation des propriétés physiques et des problèmes de fatigue [51], alors que les propriétés physiques restent excellentes pour des films déposés sur des substrats monocristallins oxydes avec croissance épitaxiale. Pour résoudre ce problème, plusieurs études proposent d'insérer une sous-couche intermédiaire entre le PZT et le Pt, qui peut favoriser une croissance épitaxiale ou texturée des films de PZT [52–54].

Plusieurs thèses ont déjà été réalisées au sein du laboratoire CRISMAT sur le dépôt de films de PZT sur des substrats Pt/Si principalement, mais aussi sur des substrats monocristallins

[55–57]. Les derniers travaux faits par J. More-Chevalier [18] avec une structure Pt/PZT/Pt/Si pour des dispositifs magnétoélectriques, utilisant une sous-couche de  $\text{TiO}_2$  entre le PZT/Pt, ont donné une polarisation rémanente de  $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ électrique coercitif de  $40 \text{ kV}/\text{cm}$ . Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux tout en utilisant des nouvelles sous-couches de nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  pour la cristallisation et l'orientation des films de PZT.

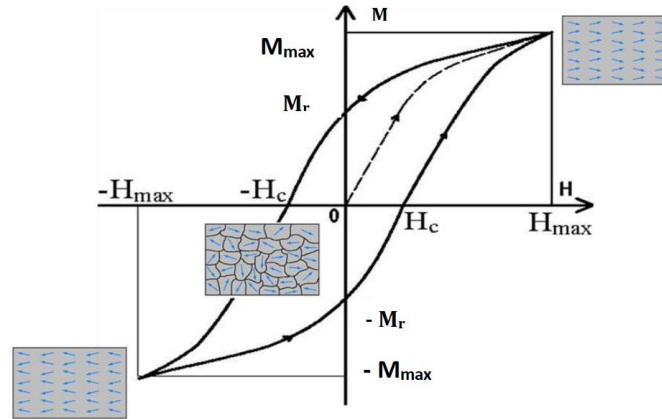
## **I.2. Ferromagnétisme, magnétostriction et matériaux ferromagnétiques-magnétostrictifs.**

### **I.2.1. Ferromagnétisme.**

Le ferromagnétisme désigne la capacité qu'ont certains matériaux de posséder une aimantation spontanée ou naturelle due à la présence d'un alignement particulier des moments magnétiques au sein du cristal.

Du point de vue microscopique, le ferromagnétisme est lié à deux phénomènes électroniques : le mouvement des électrons dans le nuage électronique qui donne naissance au magnétisme orbital, et leur rotation sur eux-mêmes qui donne naissance au magnétisme de spin.

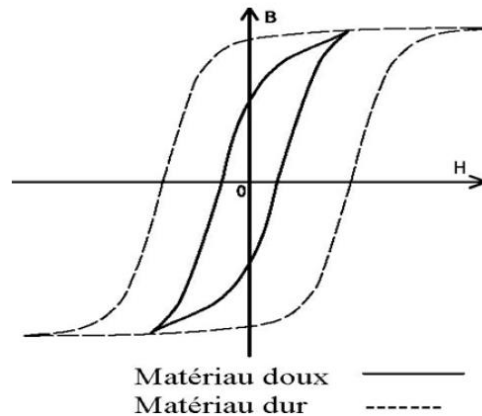
Du point de vue macroscopique, comme dans les matériaux ferroélectriques, il existe dans les matériaux ferromagnétiques des zones appelées domaines de Weiss, dans lesquelles les moments magnétiques ont tous la même direction. Ces domaines magnétiques sont sensibles au champ magnétique  $\mathbf{H}$  appliqué. Soumis à une excitation magnétique, les moments magnétiques d'un matériau ferromagnétique ont tendance à s'orienter dans la même direction que celle du champ magnétique. Si on supprime ce champ, certains moments peuvent conserver leur orientation. Par analogie au comportement d'un matériau ferroélectrique sous champ électrique, la signature d'un matériau ferromagnétique est un cycle d'hystérésis représentant la variation de l'aimantation  $\mathbf{M}$  en fonction du champ magnétique (Figure I.9).



**Figure I.9** : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique représentant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique.

L'aimantation au sein des matériaux ferromagnétiques dépend de la température. Comme dans les matériaux ferroélectriques, il existe une température critique appelée *température de Curie*  $T_c$ , au-delà de laquelle l'aimantation spontanée du matériau devient nulle : le matériau passe de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique.

On peut classer les matériaux ferromagnétiques en deux groupes : les ferromagnétiques doux (ou faibles) et les ferromagnétiques durs (ou forts). Dans le premier cas, les interactions entre les moments magnétiques de la structure sont faibles, par conséquent un faible champ magnétique est suffisant pour orienter ces moments magnétiques dans le même sens que celui du champ. Par contre, dans le deuxième cas, les interactions entre les moments magnétiques de la structure sont fortes, entraînant une résistance des moments magnétiques à s'orienter dans le sens du champ magnétique appliqué, ce qui nécessite l'apport d'un champ suffisamment important pour faire évoluer les domaines magnétiques. La Figure I.10 compare les cycles d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique dur et d'un ferromagnétique doux.



**Figure I.10** : Comparaison des cycles d'hystérésis de matériaux ferromagnétiques doux et dur.

Ces caractéristiques font que les matériaux ferromagnétiques doux sont souvent sollicités pour la fabrication des capteurs de champ magnétique tandis que les matériaux ferromagnétiques durs sont utilisés dans le domaine des aimants.

### I.2.2. La magnétostriction

La magnétostriction désigne la propriété qu'ont les matériaux ferromagnétiques de se déformer sous l'influence d'un champ magnétique, et inversement de pouvoir modifier leur aimantation en présence d'une contrainte mécanique. Du point de vue microscopique, la magnétostriction est le changement de longueur lié à la variation de la position de certains atomes du réseau cristallin, pour permettre l'alignement des moments magnétiques pendant leur orientation suivant la direction du champ magnétique appliqué.

L'effet magnétostrictif fut mis en évidence pour la première fois par le physicien anglais Joule en 1842, où il observa qu'un barreau de fer soumis à un champ magnétique s'allongeait suivant la direction du champ appliqué. De façon générale, les effets magnétostrictifs sont caractérisés dans les matériaux par le couplage magnétoélastique qui traduit le fait que l'état magnétique est sensible à l'application d'une force mécanique et inversement, que l'application d'un champ magnétique peut déformer le matériau. Les effets magnétostrictifs s'observent de différentes façons selon les expériences :

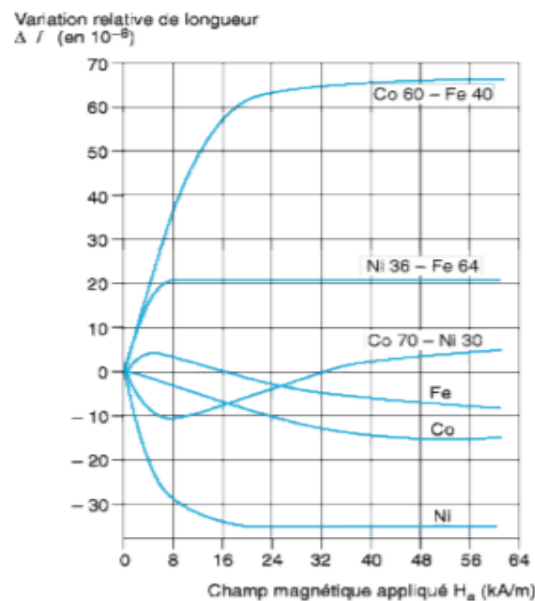
➤ *Effet Joule direct et inverse.*

Un barreau ferromagnétique, de longueur initiale  $l_0$  soumis à un champ magnétique, subit une variation  $\Delta l$  (s'allonge ou rétrécit) de ses dimensions : c'est l'effet Joule longitudinal direct. On définit alors le coefficient de magnétostriction  $\lambda$  comme l'allongement relatif du matériau :



$$\lambda = \frac{\Delta l}{l_0}$$

L'allongement relatif n'est pas linéaire, ni monotone en fonction du champ magnétique appliqué, et peut prendre des valeurs positives ou négatives selon le type de matériaux et le type de déformations. La Figure I.11 montre les variations relatives de longueur en fonction du champ magnétique appliqué sur quelques métaux et alliages. Il existe une asymptote horizontale : lorsque le champ magnétique tend vers l'infini, la variation de longueur tend vers une valeur limite  $\lambda_s$  appelée *coefficient de magnétostriction à saturation*.



**Figure I.11** : Variation relative de la longueur en fonction du champ magnétique appliqué pour quelques alliages. Figure extraite de la référence [58].

L'effet Joule inverse, encore appelé effet Villari, correspond au changement de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique par la modification de sa longueur initiale sous l'action d'une contrainte mécanique.

➤ *Effet Wiedemann et la modification du module d'Young*

L'effet Wiedemann correspond à la torsion d'un barreau ferromagnétique plongé dans un champ magnétique longitudinal et dans lequel circule un courant électrique. L'application de ce phénomène se trouve dans la fabrication de capteurs de déplacement.

La modification du module d'Young quant à elle est liée à la variation et au changement d'aimantation générant une déformation s'ajoutant à celle créée par élasticité. Cet effet est souvent utilisé pour réaliser des matériaux ayant un module d'Young constant avec la

température : la décroissance du module d'Young avec la température est compensée par l'effet magnétostrictif.

### **I.2.3. Les matériaux ferromagnétiques-magnétostrictifs.**

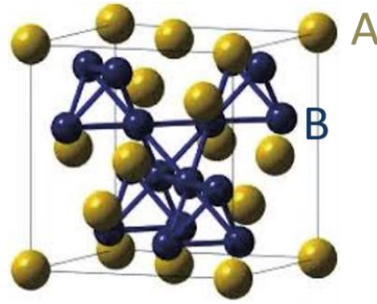
L'expérience menée sur un barreau de fer en 1842 a ouvert la voie à la découverte des matériaux magnétostrictifs. Le nickel et le cobalt ont montré des coefficients magnétostrictifs importants à température ambiante. Cette découverte avait conduit à l'invention du téléphone par Graham Bell en 1876. Une avancée considérable a été faite en 1952 avec la découverte de la ferrite monocristalline  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$  par Bozorth et Walker [59], qui a un coefficient magnétostrictif de  $\lambda_{100} = 515$  ppm à l'ambiante. Cependant les champs magnétiques à appliquer étant assez élevés ( $\sim 0,5$  T), ceci limite son utilisation dans les applications.

#### **I.2.3.1. Cas du Terfenol-D.**

Le Terfenol-D, de formule chimique générale  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$  (avec  $0,27 \leq x \leq 0,3$  et  $1,92 \leq y \leq 2$ ) [60] est un alliage métallique de fer et de terres rares. L'appellation Terfenol-D vient de l'abréviation de **T**erbium **F**e **N**aval **O**rdnance **L**aboratory **D**ysprosium. Le Naval Ordnance Laboratory est le nom du laboratoire américain qui réalisa les premiers travaux sur le Terfenol-D dans les années 1950. Le but de ces études était de développer la fabrication de transducteurs dans un système sonar. Dans cet alliage, le fer a une contribution sur les propriétés magnétiques ainsi que sur la température de Curie élevée alors que les deux terres rares contribuent aux fortes propriétés magnétostrictives [61], et le dysprosium spécifiquement à la diminution du champ coercitif du cycle ferromagnétique.

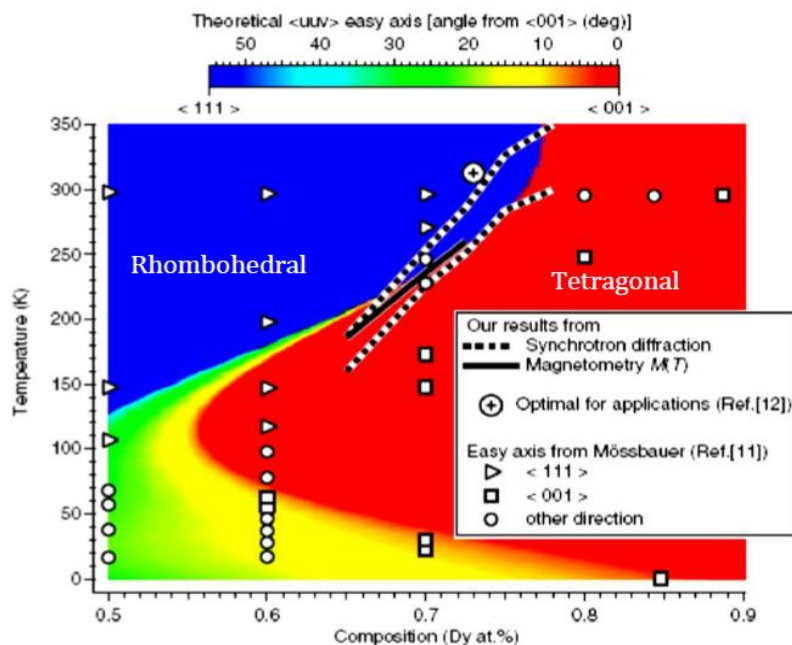
##### ***a) Structure et diagramme de phase du Terfenol-D.***

Le Terfenol-D a une structure cubique de type  $\text{AB}_2$ , de groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$ , où A représente les atomes de dysprosium (Dy) et de terbium (Tb), formant la structure de type diamant, alors que B représente les atomes de fer formant des tétraèdres qui eux-mêmes sont placés sur les sites tétraédriques non occupés par les atomes A (Figure I.12).



**Figure I.12** : Structure du Terfenol-D.

La structure magnétique du Terfenol-D change avec sa composition en atomes de Tb et de Dy. La Figure I.13 représente le diagramme de phases de la structure magnétique du Terfenol-D et est un peu analogue à celui du PZT. A la température ambiante, pour une composition riche en Dy, la structure du matériau est quadratique de groupe d'espace  $4/mmm$ , tandis que pour une composition riche en Tb, le matériau adopte une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $R-3m$ . Les axes d'aimantation facile changent d'une structure à une autre : dans la structure rhomboédrique, les axes d'aimantation facile sont les quatre diagonales de la maille, alors que pour la structure quadratique, ce sont les trois orientations des arêtes de la structure. Le matériau garde ses propriétés magnétiques jusqu'à une température limite de  $380^{\circ}\text{C}$ , appelée température de Curie. Au-delà de cette température, le matériau perd ses propriétés ferromagnétiques et devient paramagnétique.

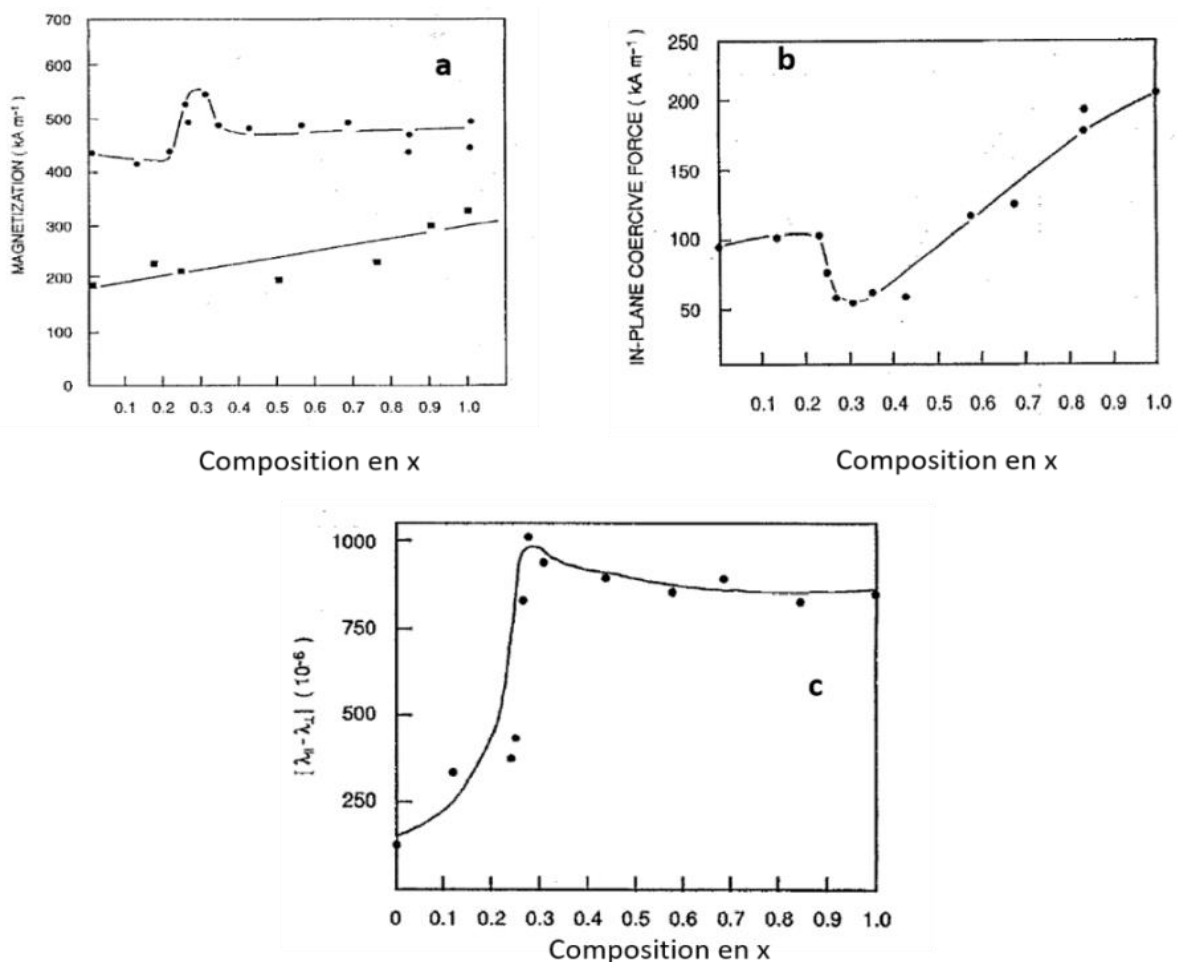


**Figure I.13** : Diagramme de phases de la structure magnétique du Terfenol-D. Figure extraite de la référence [62].

**b) Propriétés physiques des films minces de Terfenol-D.**

*b.1) Influence de la composition sur les propriétés des films minces du Terfenol-D.*

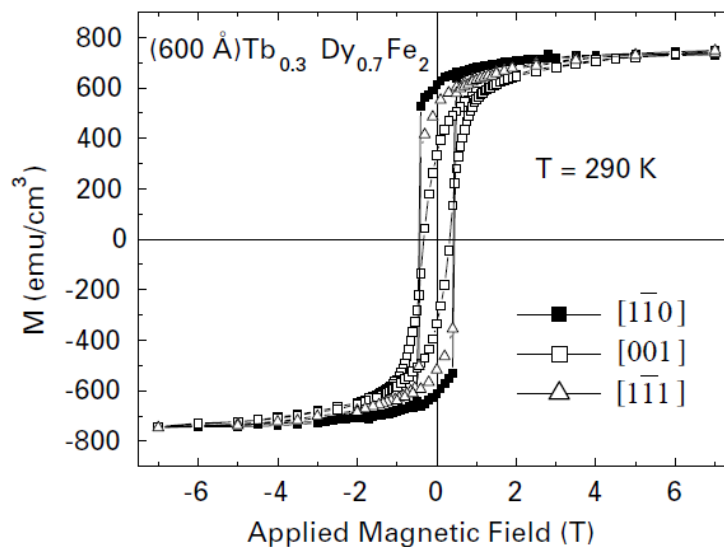
Les premières études sur les alliages de  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$  ont été réalisées par Williams *et al.* [63], qui ont déposé ces films par pulvérisation cathodique DC sur des substrats en verre et en mica. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés magnétiques dépendent fortement du rapport Tb/Dy dans la structure. La Figure I.14 donne l'allure des variations de l'aimantation, du champ coercitif et de la moyenne du coefficient de magnétostriction en fonction de la composition. Comme on peut l'observer, les propriétés magnétiques et magnétostrictives optimales sont obtenues pour des valeurs comprises entre  $0,27 \leq x \leq 0,3$  : l'aimantation et le coefficient magnétostrictif sont maximaux alors que le champ coercitif est minimal pour ces valeurs. L'évolution de l'aimantation et du champ coercitif en fonction de la composition est en accord avec les résultats obtenus pour les matériaux de Terfenol-D massifs [64,65].



**Figure I.14 :** Evolution du comportement a) de l'aimantation, b) du champ coercitif et c) de la magnétostriction planaire en fonction de la composition  $x$  dans le matériau  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ . La ligne droite de tendance dans la figure a) représente le film amorphe. Figure extraite de la référence [63].

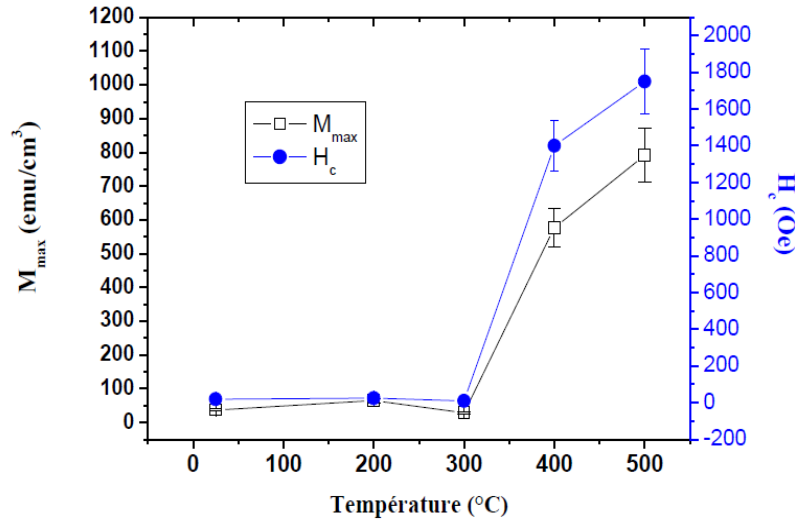
b.2) Influence de l'orientation sur les propriétés magnéto-élastiques des films de Terfenol-D.

Les propriétés magnétiques des films de Terfenol-D évoluent selon leur orientation cristallographique. Arnaud *et al.* [66] ont déposé, par épitaxie par jet moléculaire, des films de  $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$  orientés dans la direction  $[110]$ , d'épaisseur  $600 \text{ \AA}$  sur des substrats en saphir. La Figure I.15 représente l'évolution de l'aimantation à la température ambiante en fonction du champ magnétique appliqué dans les trois directions  $[1\bar{1}0]$ ,  $[001]$  et  $[1\bar{1}1]$ . L'aimantation à saturation la plus élevée a été obtenue pour un champ magnétique appliqué dans la direction  $[1\bar{1}0]$  perpendiculaire à la direction  $[110]$  des films.



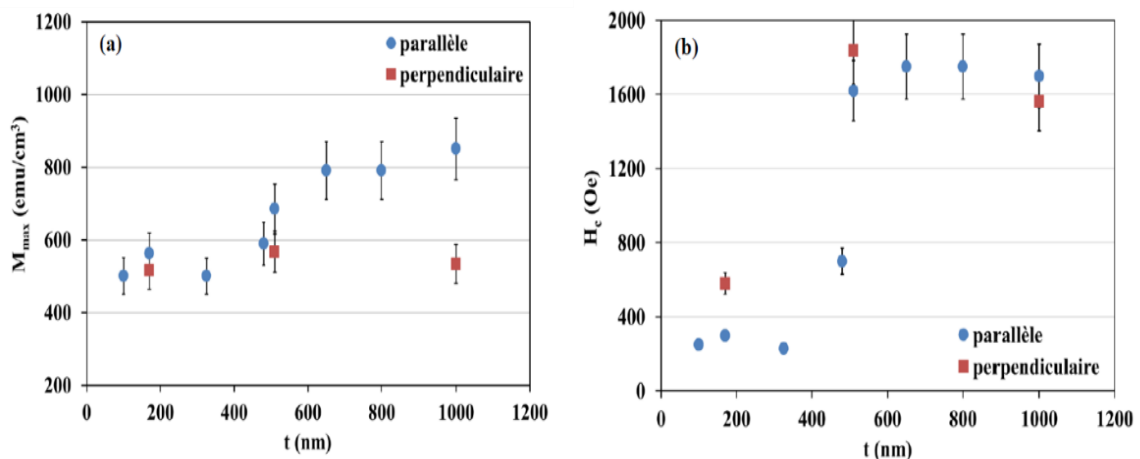
**Figure I.15 :** Évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon les directions  $[1\bar{1}0]$ ,  $[001]$  et  $[1\bar{1}1]$  dans les films de  $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$  orientés  $[110]$ . Figure extraite de la référence [66].

Au laboratoire CRISMAT, les derniers travaux sur le Terfenol-D ont été décrits dans la thèse de J. More-Chevalier [18] en 2015. Des films de  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$  (avec  $0,27 \leq x \leq 0,3$ ) avaient été déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats de  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  en faisant varier la température de dépôt et l'épaisseur des films. Pour étudier l'influence de la température sur les propriétés magnétiques, l'épaisseur des films était fixée à  $640 \text{ nm}$ . La Figure I.16 montre l'évolution de l'aimantation maximale et du champ coercitif en fonction de la température. Comme on peut l'observer, l'aimantation maximale de  $790 \text{ emu/cm}^3$  a été obtenue à  $500^\circ\text{C}$ , au détriment d'un fort champ coercitif d'environ  $1750 \text{ Oe}$  à la même température.



**Figure I.16** : Evolution de l'aimantation maximale et du champ coercitif en fonction de la température de cristallisation des films de  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$  (avec  $0,27 \leq x \leq 0,3$ ). Figure extraite de la référence [18].

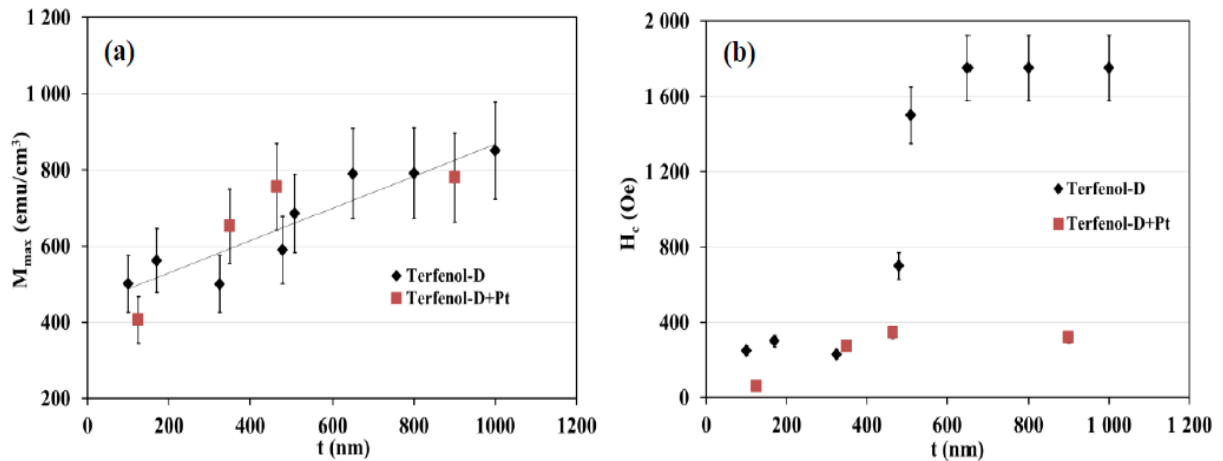
Pour étudier l'influence de l'épaisseur des films sur les propriétés magnétiques, la température de dépôt a été fixée à 500°C. La Figure I.17 montre l'évolution de l'aimantation maximale et du champ coercitif en fonction de l'épaisseur respectivement. Globalement, l'aimantation maximale augmente avec l'épaisseur, mais deux zones distinctes sont observées pour le champ coercitif : aux faibles épaisseurs, le champ coercitif reste faible (environ 300 Oe), puis au-delà de 500 nm, il augmente brusquement jusqu'à 1750 Oe.



**Figure I.17** : Evolution a) de l'aimantation maximale et b) du champ coercitif en fonction de l'épaisseur des films de  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$  (avec  $0,27 \leq x \leq 0,3$ ). Figure extraite de la référence [18].

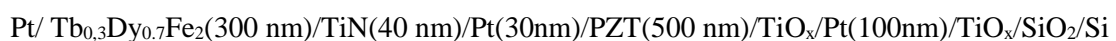
Pour améliorer les valeurs du champ coercitif aux plus faibles valeurs, J. More-Chevalier [18] a fait une co-pulvérisation de Pt et de  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$  (avec  $0,27 \leq x \leq 0,3$ ) à 500°C, donnant des films mixtes de Pt+Terfenol-D. La Figure I.18.b) montre l'évolution du champ coercitif en

fonction de l'épaisseur des films mixtes Pt+Terfenol-D. Les valeurs du champ coercitif restent en dessous de 400 Oe jusqu'aux grandes épaisseurs de 900 nm environ. Les valeurs d'aimantation maximales quant à elles sont comparables à celles obtenues pour des films de Terfenol-D (Figure I.18.a)).



**Figure I.18** : Evolution de a) l'aimantation maximale et b) du champ coercitif en fonction de l'épaisseur des films mixtes de Pt+Terfenol-D et de Terfenol-D. Figure extraite de la référence [18].

Les propriétés magnétiques et magnétostrictives des films de  $Tb_xDy_{1-x}Fe_y$  (avec  $0,27 \leq x \leq 0,3$  et  $1,92 \leq y \leq 2$ ) sont influencées par plusieurs paramètres tels que la composition en Tb et en Dy dans la structure, qui sont optimales pour ( $0,27 \leq x \leq 0,3$ ), l'orientation cristallographique, la température de dépôt et l'épaisseur des films. Pour nos dispositifs, nous emploierons donc les conditions de fabrication des films de Terfenol-D déterminées au cours de la thèse de J. More-Chevalier : dépôt à température ambiante de la composition  $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$ , dépôt d'une couche protectrice de platine, puis recuit à 500°C pendant 30 min sous air. Par contre, pour limiter les diffusions entre le film de PZT et le film de Terfenol-D, la couche intermédiaire de Pt sera partiellement remplacée par une couche de TiN qui devrait mieux limiter les diffusions. L'épaisseur de la couche de Terfenol-D, sera nécessairement inférieure à celle du PZT, sinon les dispositifs « éclatent ». L'empilement retenu pour les dispositifs devrait donc être :

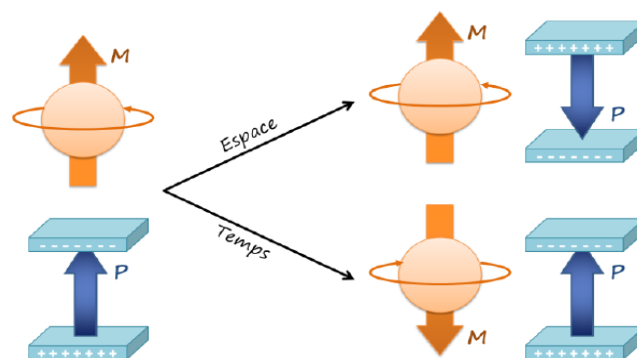


### I.3. Notion de multiferroïsme, couplage magnétoélectrique et les matériaux multiferroïques.

#### I.3.1. Le multiferroïsme.

Un matériau multiferroïque est un matériau qui comporte deux ou plusieurs ordres ferroïques et ceci même en l'absence d'un stimulus extérieur. La définition d'un matériau multiferroïque fut donnée pour la première fois par Aizu en 1970 [67]. Il affirmait qu'« un cristal est dit multiferroïque lorsqu'il possède deux ou plusieurs états orientés en l'absence de champ extérieur, et que l'on peut passer d'un état à l'autre par application d'un champ magnétique, d'un champ électrique, de contraintes mécaniques ou de toute combinaison de ceux-ci ».

A la base, seuls trois ordres ferroïques, à savoir la ferroélasticité, la ferroélectricité et le ferromagnétisme, permettent de parler du multiferroïsme, la ferroélasticité étant la propriété qu'ont certains matériaux de se déformer lors de l'application d'une contrainte mécanique. Ces trois ordres ferroïques partagent un point commun dans les matériaux : leur présence occasionne une rupture de l'une des opérations de symétrie principales, à savoir l'inversion spatiale ou l'inversion temporelle. L'inversion spatiale correspond à la modification simultanée des trois coordonnées de l'espace d'un solide, alors que l'inversion temporelle correspond au changement de signe de tous les moments magnétiques ou de tous les moments dipolaires. La Figure I.19 illustre l'influence des ordres ferroïques sur les moments magnétiques et dipolaires d'un matériau multiferroïque.


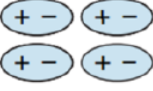
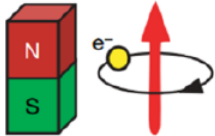
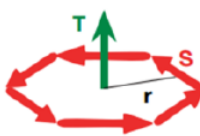


**Figure I.19** : Schéma représentatif de l'inversion de l'espace et du temps des moments magnétiques et dipolaires d'un multiferroïque. Figure extraite de la référence [68].

Plus récemment, en 2007, Van Aken *et al.* [69] ont proposé d'ajouter un quatrième ordre ferroïque qui est la ferrotoroïdité. La différence entre ce quatrième ordre ferroïque et les trois

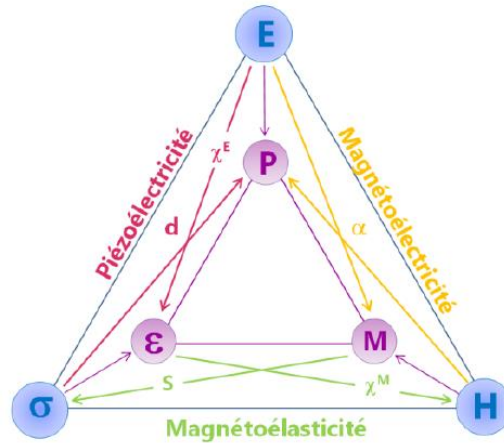


autres est qu'il entraîne une rupture simultanée des deux opérations de symétrie principale. La Figure I.20 résume l'ensemble des quatre ordres ferroïques selon leur influence au sein d'un matériau.

Espace Temps	Invariance	Changement
Invariance	Ferroélastique 	Ferroélectrique 
Changement	Ferromagnétique 	Ferrotoroïdique 

**Figure I.20** : Représentation des quatre ordres ferroïques selon Van Aken *et al.* [69].

Bien que le quatrième ordre ferroïque ait été proposé, seuls les trois premiers sont largement étudiés. Lorsque ces trois premiers ordres existent au sein d'un matériau, il peut y avoir des couplages entre eux de telle sorte qu'on peut passer d'un ordre ferroïque à un autre en appliquant une excitation extérieure (champ électrique, champ magnétique, contrainte ...) au matériau multiferroïque. La Figure I.21 montre les couplages possibles qui peuvent exister entre les trois principaux ordres ferroïques. Ainsi on parle de la piézoélectricité lorsqu'il y a un couplage entre la ferroélasticité et la ferroélectricité. De même, la magnétoélasticité résulte du couplage entre la ferroélasticité et le ferromagnétisme, où l'aimantation se développe dans le matériau sous l'action d'une contrainte et inversement le matériau est capable de se déformer sous champ magnétique. Enfin la magnétoélectricité traduit le couplage entre les ordres ferroélectrique et ferromagnétique.



**Figure I.21** : Différents ordres ferroïques et couplages possibles au sein d'un matériau multiferroïque. Figure extraite de la référence [68].

### I.3.2. Couplage magnétoélectrique.

Le couplage magnétoélectrique (ME) désigne la propriété qu'ont certains matériaux de pouvoir modifier leur polarisation sous l'action d'un champ magnétique, et inversement de modifier leur aimantation sous l'action d'un champ électrique. L'histoire de l'effet magnétoélectrique remonte en 1894 lorsque Pierre Curie avait déclaré qu'il serait possible pour un corps moléculaire asymétrique de se polariser sous l'influence d'un champ magnétique [70]. Plus tard, Landau et Lifshitz [71] ont montré par des considérations de symétrie, qu'un effet magnétoélectrique linéaire peut se produire dans les cristaux ordonnés magnétiquement. En 1959, sur la base d'analyses théoriques, Dzyaloshinskii [72] a prédit l'existence de l'effet magnétoélectrique dans le trioxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , qui fut observé expérimentalement par Astrov [73,74] en mesurant l'aimantation induite par le champ électrique, confirmé plus tard par Rado et Folen [75] par la détection de la polarisation induite par le champ magnétique.

Lorsqu'un matériau magnétoélectrique est soumis à une excitation extérieure (champ électrique, champ magnétique), sa réponse vis-à-vis de cette excitation est quantifiée en mesurant une grandeur physique : le coefficient ME. On désigne alors  $\alpha_{ME}^H$  le coefficient ME direct qui traduit l'apparition d'une polarisation aux bornes du matériau via l'application d'un champ magnétique H, et  $\alpha_{ME}^E$  le coefficient de l'effet ME inverse, c'est-à-dire la modification de l'aimantation du matériau sous l'action d'un champ électrique E. Les relations suivantes définissent ces deux grandeurs :

$$\alpha_{ME}^H = \frac{\delta E}{\delta H} \quad \text{et} \quad \alpha_{ME}^E = \frac{\delta M}{\delta E}$$

### I.3.3. Les matériaux multiferroïques.

On distingue deux types de matériaux multiferroïques à couplage ME : les multiferroïques naturels et les multiferroïques composites.

#### I.3.3.1. Les matériaux multiferroïques naturels ou monophasés.

Les multiferroïques naturels sont des matériaux qui regroupent simultanément plusieurs ordres ferroïques dans une seule phase. Pour ces multiferroïques monophasés, l'effet magnétoélectrique résulte de l'interaction locale entre les sous-réseaux magnétiques et ferroélectriques ordonnés.

Cependant, la coexistence entre les ordres ferroélectrique et ferromagnétique au sein d'un même matériau n'est pas toujours évidente. En effet, les deux propriétés (ferroélectrique et ferromagnétique) semblent s'exclure et sont limitées de façon a priori contradictoire par la structure électronique et la symétrie du cristal :

- La structure électronique du cristal : par définition, la ferroélectricité ne concerne que des matériaux isolants. Le caractère isolant du matériau permet l'établissement de la polarisation électrique due au déplacement des charges électroniques dans le cristal. A l'opposé de la ferroélectricité, le ferromagnétisme concerne plutôt les matériaux métalliques avec les orbitales  $d$  partiellement occupées. Particulièrement dans le cas des oxydes à structure pérovskite de type  $ABO_3$ , les propriétés magnétiques proviennent des électrons  $d$  du métal de transition placé dans le site B. La présence d'électrons  $d$  des éléments de transition (favorables au magnétisme) défavorise l'hybridation avec l'oxygène et donc un déplacement cationique indispensable pour le développement de la ferroélectricité.
- La symétrie du cristal : la ferroélectricité impose une rupture de l'opération de symétrie d'inversion spatiale (figée) tout en gardant l'opération de symétrie d'inversion temporelle variable. Par contre le développement du magnétisme (ferro ou antiferro) impose une rupture de l'opération de symétrie d'inversion temporelle. De plus, la plupart des composés ferromagnétiques ou antiferromagnétiques ont une structure

cristalline centro-symétrique, ce qui exclut toute propriété ferroélectrique. Du coup, la coexistence des deux ordres ferroélectrique et ferromagnétique n'est possible que si la symétrie du cristal exclut les opérations de symétrie d'inversion spatiale et temporelle. En pratique, seuls 13 groupes (1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm2' m'm'2', 6 et 6m'm') parmi les 233 groupes de Shubnikov permettent le développement spontané d'une polarisation et d'une aimantation.

L'incompatibilité intrinsèque entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme est la principale raison de la rareté des multiferroïques naturels. Toutefois, au cours de ces dernières décennies, les matériaux multiferroïques monophasés ont fait l'objet de nombreuses études [76–79]. L'effet magnétoélectrique a été observé dans des matériaux à structure pérovskite,  $\text{BaMF}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ),  $\text{Cr}_2\text{BeO}_4$  et les spinelles inversés [80]. En 1980, Ismailzade *et al.* [81] ont signalé la présence d'un effet magnétoélectrique linéaire dans  $\text{BiFeO}_3$ , matériau de nature antiferromagnétique-ferroélectrique. La combinaison de  $\text{BiFeO}_3$  avec le titanate de baryum et le titanate de bismuth forme une famille de formule chimique générale  $\text{Bi}_4\text{Bi}_{m-3}\text{Ti}_3\text{Fe}_{m-3}\text{O}_{3m+3}$  ( $m = 4, 5$  et  $8$ ) dans laquelle la coexistence de la ferroélectricité et du ferromagnétisme à des températures élevées a été montrée par Singh *et al.* [82]. Schmid [83] a travaillé sur les composés boracites appartenant à la grande famille de formule chimique générale  $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$  avec  $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Mg, Cu}$  ou  $\text{Ni}$  et  $X = \text{OH, Cl, F, Br, I}$  ou  $\text{NO}_3$ .

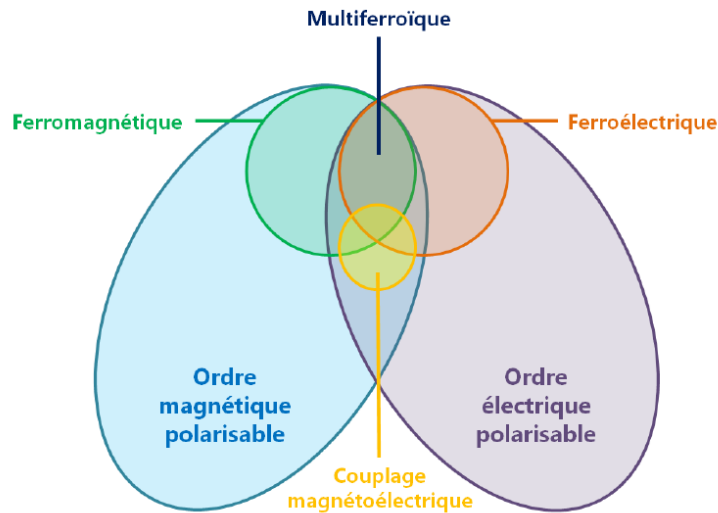
Le Tableau I.3 regroupe quelques multiferroïques naturels étudiés au cours de dernières décennies avec certaines de leurs propriétés physiques. Malheureusement, comme on peut l'observer dans le tableau, les propriétés ferroélectrique et ferromagnétique ne se développent au sein de ces matériaux qu'à basse température, donc l'effet magnétoélectrique également. De plus, les coefficients magnétoélectriques pour ces composés naturels sont souvent très faibles [84], de l'ordre de  $1$  à  $20 \text{ mV.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$ . La manifestation des effets magnétoélectriques à basse température et les faibles coefficients magnétoélectriques limitent l'utilisation des matériaux multiferroïques naturels dans des applications.  $\text{BiFeO}_3$  est le seul matériau largement étudié car il possède un faible couplage magnétoélectrique à la température ambiante [85]. Une solution à ces limites est la réalisation de composites magnétoélectriques qui présentent des effets magnétoélectriques à température ambiante avec des coefficients magnétoélectriques supérieurs, jusqu'à plus de cent fois l'ordre de grandeur de ceux obtenus avec les multiferroïques monophasés [84], ce qui les rend plus attractifs du point de vue applicatif. Nous aborderons les multiferroïques composites dans le paragraphe suivant.

**Tableau I.3** : Tableau représentatif de quelques multiferroïques naturels. Tableau extrait de la référence [86].

Matériau	Origine du multiferroïsme	Polarisation $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Transition ferroélectrique (K)	Transition ferromagnétique (K)	référence
$R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ $R=\text{Gd}, \text{Tb}$ , $B=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$	Groupe ferroélectrique $\text{BO}_3$	9 à 40 kOe	38	37	[87]
	$\text{Pb}(\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3$ $B=\text{Nb}, \text{W}, \text{Ta}$	B ions – ferroélectriques B' ions – ferromagnétiques	65	385	143
$\text{BiFeO}_3$	Paires isolées des sites A	P[001] 75	1103	643	[89,90]
$\text{BiMnO}_3$	Paires isolées des sites A	20	800	100	[91]
$\text{Bi}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{O}_3$	Paires isolées des sites A	60	-	-	[92]
$(\text{Y}, \text{Yb})\text{MnO}_3$	Ferroélectricité géométrique	6	950	77	[93]
$\text{HoMnO}_3$	Ferroélectricité géométrique	5,6	875	5	[94]
$\text{InMnO}_3$	Ferroélectricité géométrique	2	500	50	[95]
$\text{YCrO}_3$	Ferroélectricité géométrique	2	475	140	[96]
$\text{Y}(\text{Ho})\text{MnO}_3$	Antiferromagnétisme type E	100	28	28	[97]
$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	Ordre de charge	4,4	230	230	[98]
$\text{Pr}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	Ordre de charge/orbital	-	-	320	[99]
$\text{LuFe}_2\text{O}_4$ $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$	Frustration de charge	26	330	330	[100]
	Etat de charge ordonnées et magnétostrictions	90	16,5	16	[101]
$\text{RMn}_2\text{O}_5$ $R=\text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}$	Etat de charge ordonnées et magnétostrictions	40	38	4	[102]
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiO}_3$	Ferromagnétisme faible induit par la polarisation	-	-	-	[103]
$\text{DyFeO}_3$	Magnétostriction entre ions antiferromagnétiques Dy et Fe	0,4 à 90 kOe	3,5	4	[104]

Il est important de noter que tous les matériaux multiferroïques ne possèdent pas nécessairement un couplage magnétoélectrique et inversement, les matériaux à couplage

magnétoélectrique ne sont pas forcément multiferroïques. La Figure I.22 montre les relations entre les multiferroïques et les matériaux magnétoélectriques. On voit clairement qu'on peut obtenir des effets magnétoélectriques dans des matériaux non multiferroïques, non ferroélectriques ou encore non ferromagnétiques.



**Figure I.22** : Différenciation entre matériaux multiferroïques et matériaux à couplage magnétoélectrique.  
Figure extraite de la référence [68].

### I.3.3.2. Les matériaux multiferroïques composites ou hétérostructures multiferroïques.

L'appellation « composite multiferroïque » signifie qu'on combine deux ou plusieurs matériaux ayant des ordres ferroïques différents, on parle encore d'hétérostructure multiferroïque. Dans le cas des composites à couplage magnétoélectrique, l'effet magnétoélectrique ne résulte pas directement des propriétés intrinsèques de la phase du matériau, mais plutôt des interactions et du couplage entre deux phases intrinsèques, l'une piézoélectrique et l'autre piézomagnétique.

L'idée de combiner deux phases ferroélectrique et ferromagnétique vient de Van Suchtelen en 1972 [105], où il décrivait la magnétoélectricité comme la résultante des effets relatifs propres dans chaque phase. Il avait donc synthétisé un matériau magnétoélectrique artificiel en combinant  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) ferroélectrique-piézoélectrique avec  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) ferromagnétique-piézomagnétique. En effet, lorsqu'on associe un matériau ferroélectrique ayant des propriétés piézoélectriques avec un second matériau ferromagnétique ayant des propriétés magnétostrictives, l'application d'un champ magnétique va déformer le matériau

ferromagnétique par effet magnétostrictif ; ces déformations sont transmises au matériau ferroélectrique, ce qui va induire une polarisation via l'effet piézoélectrique. Inversement, la déformation du matériau ferroélectrique par application d'un champ électrique va modifier l'état d'aimantation du ferromagnétique par effet magnétostrictif. L'effet magnétoélectrique résulte donc des interactions élastiques et des effets propres à chacun des matériaux.

Comme pour les matériaux magnétoélectriques monophasés, il est possible pour les matériaux magnétoélectriques composites, de définir un coefficient de couplage magnétoélectrique qui permet de quantifier les grandeurs magnétiques et électriques mises en jeu lors des interactions élastiques entre les effets magnétostrictif et piézoélectrique. D'une manière générale, l'effet magnétoélectrique dans les composites peut s'écrire comme suit [106] :

$$\text{Effet magnétoélectrique direct} = \frac{\text{électrique}}{\text{mécanique}} \times \frac{\text{mécanique}}{\text{magnétique}} = \alpha_{ME}^H$$

$$\text{Effet magnétoélectrique inverse} = \frac{\text{magnétique}}{\text{mécanique}} \times \frac{\text{mécanique}}{\text{électrique}} = \alpha_{ME}^E$$

La réponse magnétoélectrique au champ appliqué évolue avec la fréquence. A une fréquence donnée, le matériau composite peut entrer en résonance, autrement dit les interactions élastiques responsables des effets magnétoélectriques s'effectuent à la même fréquence que celle du champ extérieur stimulateur : les pertes d'énergie par contraintes sont minimales et l'effet magnétoélectrique se trouve ainsi au maximum.

En 2012, Vaz [107] a démontré qu'au-delà des interactions des déformations élastiques, d'autres mécanismes peuvent être à l'origine de l'effet magnétoélectrique dans les matériaux composites, tels que les interactions d'échange magnétique entre les différentes phases du composite, ou encore le transport de charges dans le matériau composite. Dans cette thèse, nous exploiterons uniquement les interactions de déformation élastiques comme la seule origine de l'effet magnétoélectrique pour nos composites.

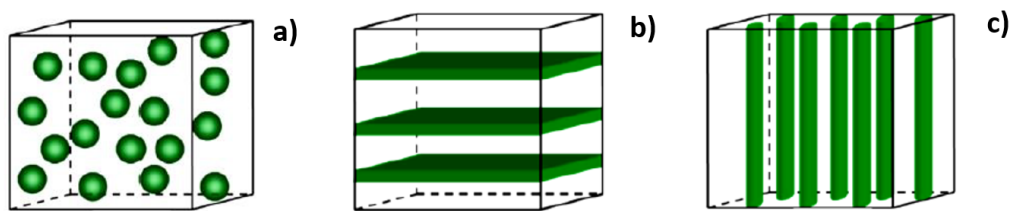
#### ***a) Composites magnétoélectriques massifs.***

Les tous premiers composites BTO/CFO synthétisés par Van Suchtelen ont été repris et largement étudiés par Van Boomgaard *et al.* [108,109]. De ces études, le plus grand coefficient magnétoélectrique obtenu à l'ambiante était de  $130 \text{ mV.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$  [110]. Ce résultat était encourageant comparé aux faibles coefficients magnétoélectriques faibles obtenus à basse

température avec les multiferroïques monophasés. Cependant, jusqu'aux années 2000, très peu de recherches étaient orientées dans les composites magnétoélectriques à cause de nombreuses difficultés rencontrées pendant leur élaboration [111,112].

Toutefois, depuis les années 2000, des composites magnétoélectriques ont été élaborés et optimisés avec une combinaison de céramiques ayant des coefficients piézoélectriques élevés telles que BTO ou  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) et à magnétostriction « géantes » telles que l'alliage  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$  (Terfenol-D). Des coefficients magnétoélectriques « géants » (supérieurs à  $1000 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ ) pour ces composites furent prédits théoriquement en 2001 par Nan [113], puis furent obtenus expérimentalement la même année [114]. Du fait des prédictions d'effets magnétoélectriques géants dans les composites BTO/Terfenol-D et PZT/Terfenol-D, de nombreux travaux ont démarré sur ces matériaux au cours de ces deux dernières décennies.

Différentes géométries (Figure I.23) de connectivité ou d'assemblage des composites ont été réalisées afin d'optimiser l'effet magnétoélectrique : la géométrie 0-3 caractérisée par l'inclusion de particules d'un matériau dans la matrice de l'autre, la géométrie 2-2 représentant l'empilement de plusieurs couches alternées, et enfin la géométrie 1-3 représentant l'inclusion de fibres de l'un dans la matrice de l'autre [115]. Le Tableau I.4 regroupe les composites ayant donné les coefficients magnétoélectriques les plus performants avec différents types de géométrie.



**Figure I.23** : Schéma d'assemblage des trois types de connectivité des composites : a) géométrie 0-3, b) géométrie 2-2 et c) géométrie 1-3. Figure extraite de la référence [115].



**Tableau I.4** : Composites magnétoélectriques massifs avec leurs coefficients magnétoélectriques.  
Tableau extrait de la référence [86].

Composite ME <sup>[a]</sup>	connectivité	Coefficient ME mV.cm <sup>-1</sup> .Oe <sup>-1</sup>	Fréquence <sup>[b]</sup>	Référence
<i>Composites céramiques</i>				
<i>CFO/BTO</i>	0-3	50	fr ≈ 70 kHz	[108]
<i>NZFO/PZT</i>	0-3	155	1 kHz	[116]
<i>NCZF/PZT/NCZF</i>	2-2	782	1 kHz	[117]
<i>Composites céramiques/alliages</i>				
<i>Terfenol-D/PMT-PT</i>	2-2	33.10 <sup>3</sup>	95 kHz	[118]
<i>Terfenol-D-époxy/PZT</i>	1-3	500/18.10 <sup>3</sup>	40 kHz	[119]
<i>Terfenol-D/PZT/Terfenol-D</i>	2-2	93,6. 10 <sup>3</sup>	fr = 100 kHz 1 kHz	[120]
<i>FeBSiC/fibre-PZT</i>	2-1	22.10 <sup>3</sup> /500.10 <sup>3</sup>	1 Hz	[121]
<i>FeCoSiB/AlN</i>	2-2	3.10 <sup>3</sup> /737.10 <sup>3</sup>	fr ≈ 22 kHz 1 Hz fr ≈ 753 Hz	[122]
<i>Composites basés sur des polymères</i>				
<i>Terfenol-D-PVDF/PZT-PVDF</i>	2-2	80/3.10 <sup>3</sup>	1 kHz	[123]
<i>Terfenol-D/PVDF</i>	2-2	1,43.10 <sup>3</sup>	1 kHz	[124]
<i>NiMnGa/PVDF</i>	2-2	580	1 kHz	[125]
<i>FeBSiC/PVDF</i>	2-2	22. 10 <sup>3</sup>	20 Hz	[126]
<i>CFO/P(VDF-TrFE)</i>	0-3	40	5 kHz	[127]

<sup>[a]</sup> NZFO : Ni<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; NCZF : Ni<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; PMN-PT : Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>

PVDF: polyvinylidene-fluoride; P(VDF-TrFE) : poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene).

<sup>[b]</sup> fr : fréquence de la résonance électromécanique.

### *b) Composites magnétoélectriques en films minces.*

Les matériaux composites massifs de type 2-2 sont assemblés par le biais de colles [128]. Cependant, il est possible que ces couches adhésives subissent une certaine fatigue, ce qui impacte souvent le couplage magnétoélectrique, et les performances des dispositifs massifs peuvent être abaissées. En plus s'ajoute la problématique de la diminution de la taille des composants pour des applications technologiques. Les composites en films minces sont une alternative pour palier à ces problèmes. En effet, on peut déposer directement le matériau magnétique sur le substrat piézoélectrique en utilisant des procédés de dépôt de matériaux en

couches minces [129]. Par exemple, Pan [130] avait déposé directement du nickel par électrodéposition sur PZT, ce qui a permis d'améliorer les performances des dispositifs Ni/PZT/Ni avec un coefficient magnétoélectrique de  $35 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$  à la résonance. En terme d'applications, les composites en films minces sont plus avantageux que des composites massifs pour l'intégration dans des applications technologiques.

Un autre avantage d'élaborer les composites en films minces est que les méthodes de dépôt des films minces offrent la possibilité d'élaborer des phases chimiques métastables ou des phases sous contraintes. Ces contraintes peuvent être contrôlées en adaptant le paramètre de maille du film avec celui du substrat et peuvent permettre d'obtenir des effets magnétoélectriques importants.

Compte tenu des nombreux intérêts que présentent les composites en films minces, plusieurs études sont focalisées sur ces composites de nos jours (voir Tableau I.5).

**Tableau I.5** : Matériaux composites en films minces avec leurs coefficients magnétoélectriques.  
Tableau extrait de la référence [86].

Composite ME <sup>[a]</sup>	Coefficient ME $\text{mV.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$	Référence
<i>Composites en films minces</i>		
<i>BTO/NFO</i>	79	[131]
<i>BTO-Co type 0-3</i>	170	[132]
<i>PZT/NZFO</i>	30	[133]
<i>PbTiO<sub>3</sub>/CFO</i>	500	[134]
<i>NZF/PZT</i>	140	[135]
<i>Galfenol/PMN-PT</i>	5,05	[136]
<i>BTO/BFO</i>	$21.10^3$	[137]
<i>Terfenol-D/PZT</i>	$1,27.10^3$	[138]
<i>PZT/CFO type 0-3</i>	549	[139]
<i>Composites en films minces de type poutre</i>		
<i>FeCoSiB/AlN</i>	$20\ 000.10^3$	[140]
<i>PZT/Galfenol</i>	$34.10^3$	[141]

<sup>[a]</sup> NFO :  $\text{NiFeO}_3$  ; NZFO :  $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ; NZF :  $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2$  ; PMN-PT :  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  ; BTO :  $\text{BaTiO}_3$  ; CFO :  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ; Galfenol :  $\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$ .

**c) État de l'art sur la réalisation des dispositifs magnétoélectriques en films minces au CRISMAT.**

Depuis 2009, le laboratoire CRISMAT a choisi de travailler avec les matériaux Terfenol-D et PZT présentés dans les paragraphes précédents, pour la réalisation des composites magnétoélectriques en films minces, en raison de leurs coefficients piézomagnétiques et piézoélectriques élevés respectivement. Des coefficients ME intéressants avaient déjà été obtenus pour les composites massifs avec la combinaison de ces deux matériaux [120], et l'objectif du laboratoire était de transposer ces résultats aux films minces. Toutefois, au cours de l'élaboration des dispositifs magnétoélectriques en films minces, des problèmes de diffusion entre l'alliage métallique (Terfenol-D) et l'oxyde (PZT) ont été rencontrés, et une couche intermédiaire entre les deux matériaux (de platine) d'épaisseur quelques dizaines de nm a été proposée dès 2009 par Zhao *et al.* pour limiter la diffusion [142].

Les premiers travaux au CRISMAT portaient sur l'élaboration et la mise au point des films minces de Terfenol-D sur substrats de silicium, et ont été effectués par Jiang Zhu (thèse soutenue en 2012) [17]. J. Zhu avait élaboré sur silicium recouvert d'une électrode de platine des films de Terfenol-D avec des aimantations à saturation proches de  $700 \text{ emu/cm}^3$  et des champs coercitifs inférieurs à 400 Oe. Il avait également réalisé les premiers dispositifs avec l'empilement Terfenol-D/PZT, et avait obtenu au maximum un coefficient magnétoélectrique de  $150 \text{ mV/cm.Oe}$ . Des problèmes de diffusion entre les deux matériaux avaient été rencontrés et l'utilisation d'une couche intermédiaire de Pt d'épaisseur 60 nm avait réduit une partie de ces problèmes. Les mesures ME réalisées à cette époque présentaient toutefois des problèmes importants de fiabilité liés à la présence de signaux parasites du même ordre de grandeur que l'effet ME obtenu.

La deuxième phase de travail sur les dispositifs magnétoélectriques en films minces de Terfenol-D/PZT a été réalisée pendant la thèse de Joris More-Chevalier [18], soutenue en 2015. Dans ce travail, la présence de courants de Foucault induits par les champs magnétiques excitateurs directement dans les fils conducteurs avait été mise en évidence (en plus des courants induits par les boucles des fils de mesures). Ces courants sont à l'origine d'une tension parasite aux bornes des dispositifs ME qui peut être de l'ordre de grandeur du signal ME à mesurer. Ceci avait conduit à un modèle électrique expliquant de façon détaillée les différentes contributions au signal et une technique de mesure permettant de supprimer les parasites avait été mise au point (elle sera présentée dans la partie expérimentale). Parallèlement, la thèse avait

permis d'améliorer les performances des dispositifs ME, en modifiant les conditions d'élaboration et en utilisant une couche intermédiaire de Pt d'épaisseur 80 nm et J. More-Chevalier avait obtenu un coefficient ME maximal de 15,5 V/cm.Oe.

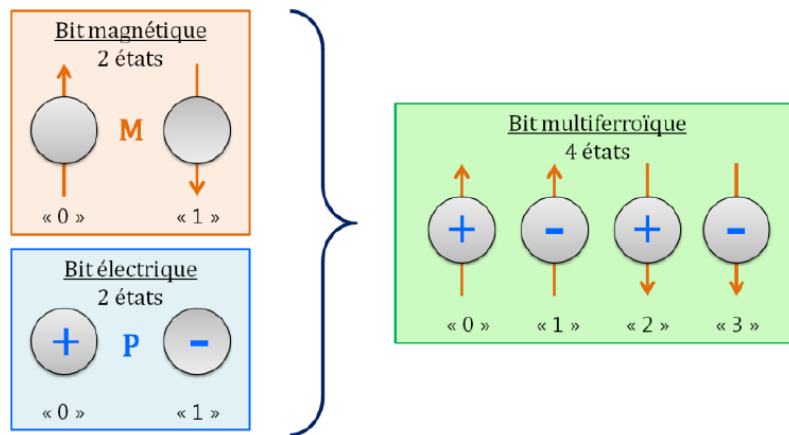
Cette thèse s'inscrit dans la continuité d'améliorer l'effet ME dans ces dispositifs Terfenol-D/PZT en utilisant une couche en nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (CNO) comme couche de germination de différents matériaux à élaborer, qui pourrait optimiser leurs propriétés physiques et donc le couplage magnétoélectrique, afin de faciliter leur intégration dans la microélectronique.

### **I.3.3.3. Quelques applications des matériaux multiferroïques.**

Les multiferroïques sont des matériaux dans lesquels plusieurs propriétés physiques peuvent être exploitées. Le fait de pouvoir contrôler l'aimantation ou la polarisation d'un matériau via un stimulus extérieur (champ magnétique, champ électrique, contrainte ...) permet d'obtenir des matériaux multifonctionnels qui pourront être intégrables dans des applications technologiques. Les effets magnétoélectriques importants obtenus à la température ambiante avec les composites magnétoélectriques offrent une possibilité à la fabrication de composants électroniques tels que les mémoires pour le stockage de l'information, les capteurs de champ magnétique (magnétomètres, capteur de courant, ...), les transducteurs d'énergie, les composants RF (filtres, antennes, ...), etc.

#### **➤ Les mémoires.**

Actuellement, le stockage de l'information se fait avec des mémoires magnétiques à deux bits. Avec les composites magnétoélectriques, on peut obtenir des mémoires à quatre états (deux états de polarisation électrique et deux états magnétiques) comme le montre la Figure I.24. La densité de stockage double donc avec les mémoires magnétoélectriques, ce qui constitue un avantage pour la miniaturisation des mémoires. Une autre possibilité serait de conserver les mémoires magnétiques actuelles, mais de profiter du couplage magnétoélectrique pour commander les bits magnétiques via un champ électrique ce qui est souvent plus aisé d'un point de vue technologique, que de continuer à utiliser le champ magnétique plus compliqué à manipuler et qui consomme plus d'énergie [143,144].



**Figure I.24** : Couplage entre bits magnétiques et bits électriques. Figure extraite de la référence [68].

➤ **Les capteurs.**

La détection par des capteurs magnétoélectriques utilise le principe des interactions élastiques régissant le couplage magnétoélectrique : lorsqu'on applique un champ électrique au matériau ferroélectrique, des contraintes sont provoquées par effet piézoélectrique, puis ces contraintes seront transmises au second matériau ferromagnétique et son aimantation sera modifiée via l'effet magnétostrictif. Plusieurs études sur les composites magnétoélectriques lamellaires ont été réalisées pour la détection de champs magnétiques. Par exemple, les dispositifs magnétoélectriques à base de Terfenol-D/PZT ont montré une sensibilité en champ magnétique de l'ordre de 100 nT à basse fréquence, et de 10 nT à la résonance [145]. En 2011, Gao *et al.* [146] ont amélioré cette sensibilité en développant un dispositif magnétoélectrique composé de Metglas/Pb(Mg<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ; leur capteur magnétoélectrique peut détecter les changements de faibles champs magnétiques de l'ordre de 5 nT à 1 kHz et 1 nT proche de la résonance.

➤ **Les transducteurs d'énergie.**

Les transducteurs d'énergie à base de matériaux magnétoélectriques peuvent être utilisés en télé-alimentation (capteurs biomédicaux implantés). Leur principe de fonctionnement est basé sur l'excitation de la couche magnétostrictive par un champ magnétique extérieur, cette couche va ensuite jouer le rôle d'actionneur mécanique en appliquant des contraintes mécaniques sur la couche piézoélectrique ; ainsi une tension électrique est récupérable aux bornes de celle-ci. En 2017, Malleron *et al.* [147] ont développé un transducteur d'énergie composite à base de Terfenol-D/PZT-5H, et ont obtenu une puissance délivrable proche de 60

$\mu\text{W}$  à des fréquences inférieures à 100 KHz et pour des champs magnétiques de l'ordre de 0,04T.

#### **I.4. Les nanofeuillets.**

Les nanofeuillets sont des matériaux à deux dimensions (2D) obtenus par délamination de composés lamellaires, d'épaisseur environ 0,45 à 2,2 nm [148]. Ces composés résultent généralement de l'empilement de couches organiques ou inorganiques de structure cristallographique simple. Une couche correspond par exemple à un octaèdre d'oxygène entourant un cation métallique ou à une structure de type NaCl. Le feuillet est donc composé d'un empilement de plusieurs structures simples, comme plusieurs octaèdres par exemple (typiquement 2 ou 3 octaèdres superposés), dont l'épaisseur est globalement de l'ordre du nanomètre, d'où l'appellation nanofeuillet.

Au début des années 1980, Dion *et al.* [149] ont montré que de nouvelles phases de pérovskites oxydes lamellaires (plus tard appelées phases Dion-Jacobson) à base de métaux alcalins, alcalino-terreux et de transition, pouvaient échanger leurs cations alcalins inter-couches de grande taille tels que  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  et  $\text{K}^+$  avec des cations de taille plus petite tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , ou  $\text{NH}_4^+$  en utilisant un sel de nitrate ou de chlorure en solution aqueuse comme milieu d'échange. Cette étude constitue la première étape dans le processus de délamination. Plus tard, en partant du fait que certains minéraux argileux subissent spontanément une délamination dans l'eau pour produire des « suspensions colloïdales monocouches », Jacobson a montré qu'une exfoliation similaire pouvait être obtenue pour plusieurs matériaux lamellaires [150].

Les couches individuelles résultant de la délamination peuvent être considérées comme une nouvelle classe de nanomatériaux 2D. Leur forte anisotropie en dimensions (épaisseur d'environ 0,5 à 2 nm, mais de dimensions latérales de plusieurs dizaines de micromètres) montre non seulement une morphologie intéressante de bi-dimensionnalité [151], mais génère également des propriétés physico-chimiques distinctes de celles des matériaux lamellaires massifs [152]. L'un des intérêts des nanofeuillets est qu'on peut les utiliser pour élaborer de nouveaux matériaux ou encore pour déposer des films minces [153,154].

La délamination a été observée pour divers composés lamellaires, le Tableau I.6 regroupe quelques exemples de nanofeuillets synthétisés à partir de matériaux lamellaires, avec pour certains leurs propriétés physiques. Depuis les années 2000, plusieurs études ont été consacrées

à la synthèse des nanofeuillets d'oxydes, qui offrent de nouvelles fonctionnalités dues à la fois à leur diversité structurale et à leurs propriétés électroniques, avec un potentiel d'applications allant de la catalyse à l'électronique et à la spintronique [148].

**Tableau I.6** : Nanofeuillets issus de matériaux lamellaires avec quelques propriétés physiques.

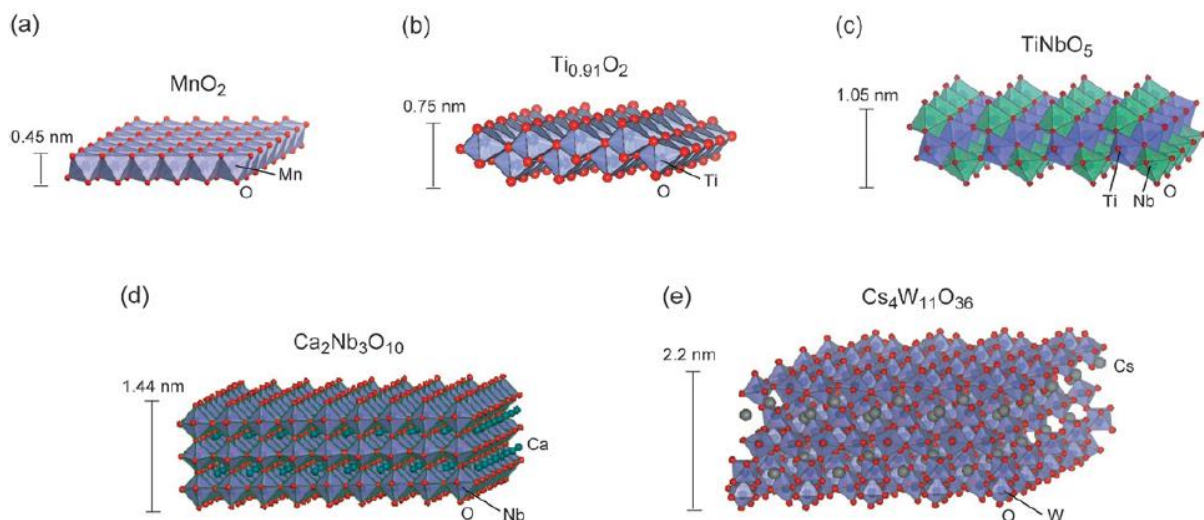
Groupes de matériaux lamellaires	Exemples de nanofeuillets	Propriétés physiques	Référence	
<i>Minéraux d'argile smectite</i>	Silicates		[155]	
<i>Chalcogénures</i>	MoS <sub>2</sub>		[156,157]	
	WS <sub>2</sub>		[158]	
<i>Phosphates métalliques</i>	$\alpha$ -[Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub>	Catalyse hétérogène, conduction protonique, etc	[154]	
	$\gamma$ -ZrPO <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> P(OH) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O		[159]	
	VOPO <sub>4</sub>		[160]	
<i>Oxydes métalliques</i>	MnO <sub>2</sub>	Métallique/semi-métallique	[161]	
	RuO <sub>2.1</sub>	Métallique/semi-métallique	[162]	
	Ti <sub>0,91</sub> O <sub>2</sub>	Semi-conducteur/isolant (diélectrique)	[163]	
	Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub>		[164]	
	Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>		[165]	
	TiNbO <sub>5</sub> , Ti <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> , TiTaO <sub>5</sub>		[166]	
	Ba <sub>5</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>15</sub>		[167]	
	Nb <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		[168]	
	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>		[169]	
	Sr <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>		[170]	
	Ti <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x ≤ 0,2)		Magnéto-optique	[171]
	Ti <sub>0,8-x/4</sub> Fe <sub>x/2</sub> Co <sub>0,2-x/4</sub> O <sub>2</sub> (x = 0,2, 0,4, 0,6)			[172]
	Cs <sub>4</sub> W <sub>11</sub> O <sub>36</sub>	Photochromisme	[173]	
	La <sub>0,90</sub> Sm <sub>0,05</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Photoluminescence	[174]	
	Eu <sub>0,56</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		[175]	
<i>Carbone</i>	Graphène		[176]	

#### I.4.1. Synthèse et structure des nanofeuillets d'oxydes.

La plupart des nanofeuillets d'oxydes sont obtenus *via* l'exfoliation d'oxydes de métaux de transition. Dans cette approche, un oxyde lamellaire tel que Cs<sub>0,7</sub>Ti<sub>1,825</sub>Δ<sub>0,175</sub>O<sub>4</sub> (Δ : lacune de Ti) [152], K<sub>0,5</sub>MnO<sub>2</sub> [177] ou KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [169], est utilisé comme matériau de départ (phase parente) pour la synthèse des nanofeuillets. Une caractéristique commune qu'ont ces

oxydes lamellaires est leur possibilité d'échanges de cations impliquant les ions des métaux alcalins situés dans les espaces interlamellaires entre les couches, ce qui est essentiel pour faciliter l'exfoliation.

La première étape dans le processus de délamination est la protonation de la phase parente dans un milieu acide au cours de laquelle les ions des métaux alcalins inter-couches peuvent être complètement échangés par les protons  $H^+$  de l'acide tout en maintenant la structure hôte protonée sous des formes telles que  $H_{0,7}Ti_{1,825}O_{0,175}O_4 \cdot H_2O$  [152],  $H_{0,13}MnO_2 \cdot 0,7H_2O$  [177] ou  $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot 1,5H_2O$  [169]. Les oxydes protonés résultants sont ensuite exfoliés par réaction acido-basique avec une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) [169–176,178]. Les ions  $OH^-$  de l'hydroxyde réagissent avec les protons contenus dans la phase lamellaire pour former de l'eau et les ions  $TBA^+$  réagissent avec les nanofeuillets chargés obtenus ( $TiO_2$ ,  $MnO_2$  ou  $Ca_2Nb_3O_{10}$ ) produisant une suspension colloïdale de nanofeuillets dans la solution. La Figure I.25 présente les structures de quelques nanofeuillets d'oxydes.



**Figure I.25** : Représentation des structures de quelques nanofeuillets d'oxydes de : a)  $MnO_2$ , b)  $TiO_2$ , c)  $TiNbO_5$ , d)  $Ca_2Nb_3O_{10}$ , et e)  $Cs_4W_{11}O_{36}$ . Figure extraite de la référence [148].

#### I.4.2. Synthèse des films minces en utilisant les nanofeuillets d'oxydes.

Grâce à leur géométrie 2D, les nanofeuillets d'oxydes sont prometteurs pour la cristallisation de films minces d'oxydes pérovskites sur des substrats amorphes tels que les verres, ou cristallins tels le silicium (mono ou polycristallin) [179–181]. En effet, les précurseurs lamellaires d'oxydes de métaux de transition sont souvent très bien cristallisés, et

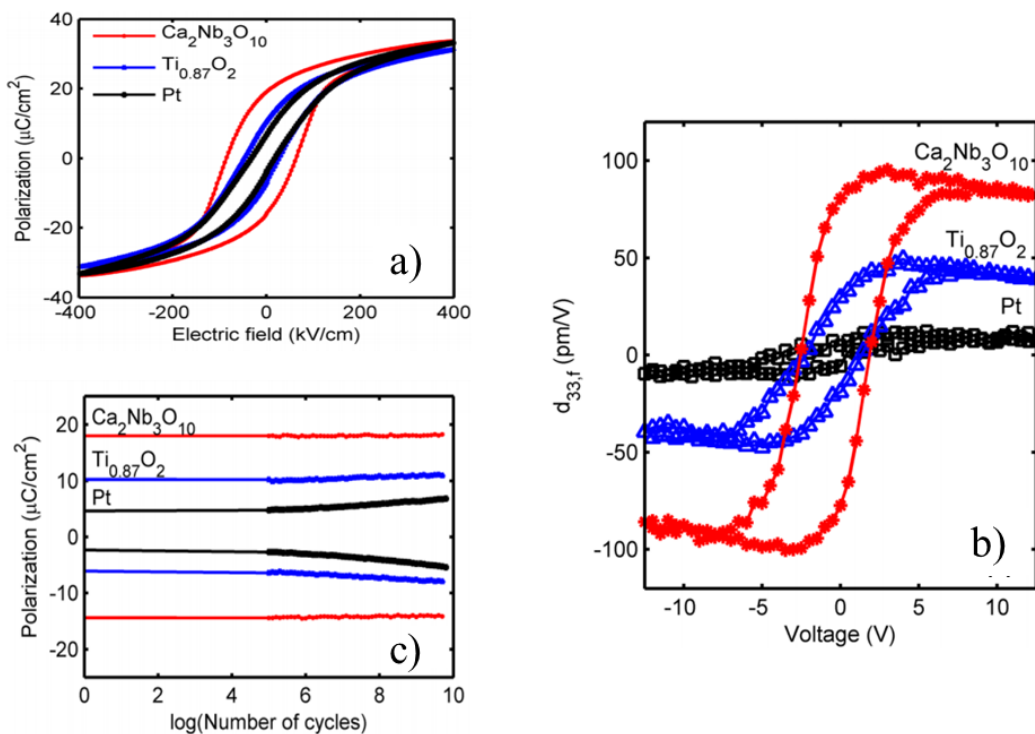


les nanofeuillets issus de la délamination peuvent individuellement être considérés comme des monocristaux 2D, ce qui pourrait favoriser la cristallisation des films. Pour contrôler la croissance épitaxiale des films de pérovskites, les substrats monocristallins oxydes tels que MgO, SrTiO<sub>3</sub> (STO) et LaAlO<sub>3</sub> (LAO) sont souvent utilisés. Bien que ces substrats permettent d'obtenir des films épitaxiés, leur principal inconvénient est qu'ils restent très coûteux et ne permettent pas l'intégration sur silicium. L'emploi des sous-couches d'oxydes de cristallisation entre les films d'oxydes pérovskites et les substrats bas coût reste aussi coûteux dans la mesure où ces sous-couches sont déposées sous vide et à température élevée (au-delà de 500°C). L'utilisation de nanofeuillets d'oxydes peu coûteux (synthétisés et déposés sur substrats à l'ambiante) pour la cristallisation de films d'oxydes fonctionnels sur des substrats comme du silicium ou les verres, pourrait non seulement révolutionner les processus de dépôt des films minces, mais pourrait aussi permettre un gain économique et une intégration facilitée de nouveaux matériaux sur silicium.

Les premiers films d'oxydes synthétisés en utilisant des nanofeuillets d'oxyde comme sous-couche de cristallisation ont été réalisés en 2007 par Kikuta *et al.* [8], qui ont synthétisé par dépôt chimique en solution, des films minces de LaNiO<sub>3</sub> (LNO) à 700°C et de PZT à 650°C sur des substrats en verre en utilisant des nanofeuillets de [Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>-</sup> (CNO) comme sous-couche de cristallisation. Ces nanofeuillets sont issus de la délamination de la phase pérovskite Dion-Jacobson KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Ils ont été ensuite transférés de la suspension colloïdale sur le substrat par la méthode de Langmuir-Blodgett (LB) (cf. paragraphe II.1.1) [182]. Kikuta *et al.* [8] ont montré que les films de LNO et de PZT déposés sur les substrats recouverts de nanofeuillets étaient fortement orientés suivant les plans (00 $l$ ), et que cette orientation permettait d'améliorer la polarisation à saturation des films de PZT qui passait à 64  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , contre 52  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour des films polycristallins. Cette orientation préférentielle est obtenue car les symétries et les paramètres de mailles des nanofeuillets et du film à déposer sont très proches (3,86 Å pour CNO de symétrie 2D carrée et de 3,95 à 4,10 Å pour PZT et 3,84 Å pour LNO de symétrie cubique). Un an plus tard, Shibata *et al.* [9] ont déposé par sol-gel des films de STO, de TiO<sub>2</sub> et de ZnO sur des substrats en verre en utilisant des nanofeuillets de CNO et de MnO<sub>2</sub> (symétrie 2D hexagonale, de paramètre de maille  $a = 2,87$  Å) comme sous-couche de cristallisation. Ils ont montré qu'en raison des accords entre les paramètres de mailles de STO ( $a = 3,90$  Å), de TiO<sub>2</sub> ( $a = 3,79$  Å et  $c = 9,51$  Å) et de ZnO ( $a = 3,25$  Å et  $c = 5,21$  Å), les films de STO et de TiO<sub>2</sub> déposés sur les nanofeuillets de CNO ( $a = 3,86$  Å) et le film de ZnO déposé sur les nanofeuillets de MnO<sub>2</sub> présentaient une orientation préférentielle contrairement aux

films déposés directement sur les substrats en verre sans nanofeuillets, lesquels étaient polycristallins ou amorphes.

Plusieurs autres oxydes tels que  $\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrRuO}_3$  (SRO),  $\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ , et  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (LSMO), ont été cristallisés sur des nanofeuillets de CNO, de  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ , de  $\text{MnO}_2$  et de  $\text{MoO}_2$  [11,12,183,184] déposés sur des substrats en verre ou en silicium. Il est important de noter que les propriétés physiques de ces films dépendent de l'orientation et donc du type de nanofeuillets utilisé. Par exemple, Bayraktar *et al.* [10] ont étudié la croissance de films de PZT sur des nanofeuillets de CNO et de  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$  déposés par PLD à  $600^\circ\text{C}$  sur des substrats en verre. Ils ont montré que ces films étaient orientés (100) sur nanofeuillets de CNO et (110) sur nanofeuillets de  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$  respectivement, et que les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques ont été obtenues sur CNO (Figure I.26.a) et Figure I.26.b)), avec la polarisation qui reste stable après  $5 \times 10^9$  cycles (Figure I.26.c)).



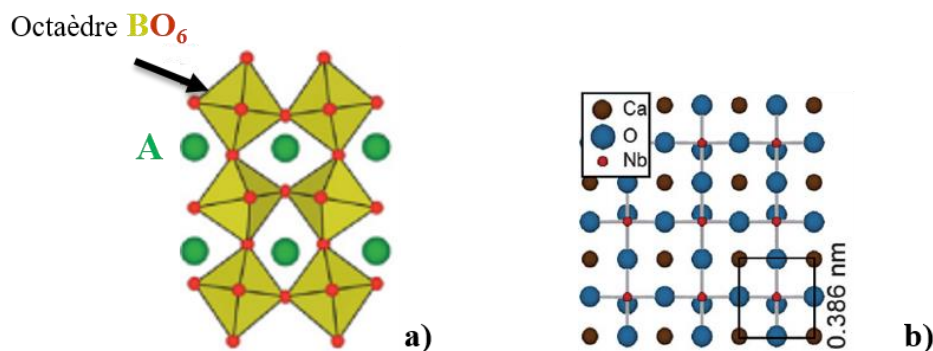
**Figure I.26** : Evolution de la polarisation en fonction du champ électrique (a), du coefficient piézoélectrique longitudinal en fonction de la tension (b) et de la polarisation rémanente en fonction du nombre de cycles (c) pour des films de PZT déposés sur des substrats de Pt/Si avec ou sans nanofeuillets. Figure extraite de la référence [10].

Ces résultats montrent que le choix du type de nanofeuillets est important pour les propriétés des films déposés. Dans cette thèse, nous avons travaillé avec des nanofeuillets de CNO comme sous-couche de croissance en raison de leur utilisation assez large pour la croissance des films d'oxydes, et de l'accord des paramètres de maille de CNO avec ceux du platine ( $a = 3,91 \text{ \AA}$ ) et du PZT ( $a = 3,95 \text{ à } 4,10 \text{ \AA}$ ).

### I.4.3. Présentation des nanofeuillets d'oxyde de $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (CNO) utilisés dans ce travail.

#### I.4.3.1. Structure et propriétés physiques des CNO.

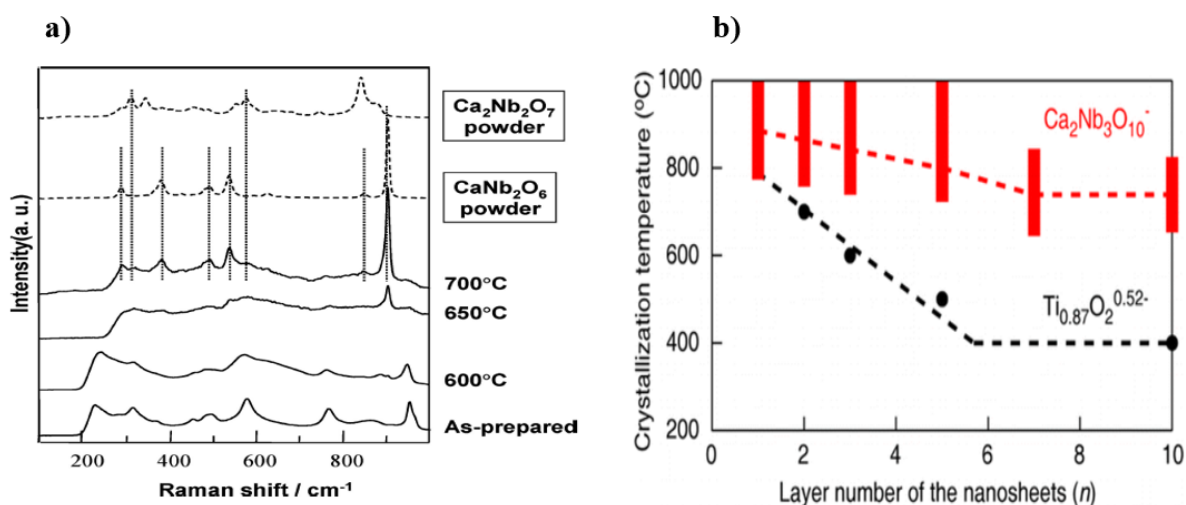
La structure des nanofeuillets de CNO est de type pérovskite ( $A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$ ), où A représente l'ion bivalent  $\text{Ca}^{2+}$ , B représente l'ion pentavalent  $\text{Nb}^{5+}$  et  $m = 3$  le nombre d'octaèdre  $\text{NbO}_6$  dans la couche pérovskite. Les octaèdres  $\text{NbO}_6$  sont joints *via* le partage de sommets pour donner un réseau 2D et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  remplissent les vides entre les octaèdres. Dans le plan, un nanofeuillet de CNO est caractérisé par un réseau carré dont le paramètre de maille vaut  $a = 3,86 \text{ \AA}$  [11].



**Figure I.27** : Structures des nanofeuillets de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ , a) hors du plan [185] et b) dans le plan. Figure extraite de la référence [11].

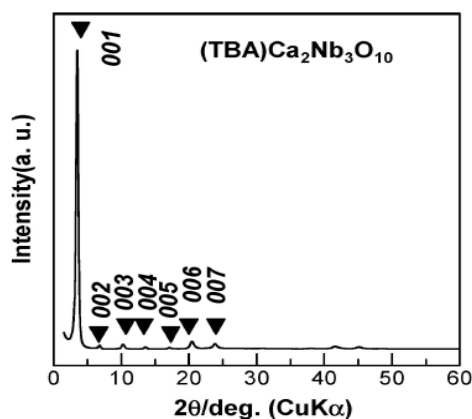
Les nanofeuillets de CNO sont des matériaux isolants à forte constante diélectrique « high-k » ( $\epsilon_r = 210$ ) et à faible densité de courant de fuite ( $J < 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ) [180], ayant une bonne stabilité chimique et thermique. La Figure I.28.a, réalisée par Kikuta *et al.* [8], montre la stabilité thermique sous air de nanofeuillets de CNO déposés par dip-coating déterminée par spectroscopie Raman. Comme on peut l'observer sur les spectres, la structure de base de la phase  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  reste stable jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , puis deux autres phases sont observées au-delà de  $650^\circ\text{C}$ , à savoir  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  de type colombite et  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  de type pyrochlore. Par la suite, Li *et al.* [180] ont montré par diffraction des rayons X qu'un nanofeuillet unique déposé par la méthode de Langmuir-Blodgett (cf. paragraphe II.1.1) est stable thermiquement sous air jusqu'à

800°C, alors qu'un empilement de 7 à 10 nanofeuillets reste stable jusqu'à 700°C (Figure I.28.b) avant de subir les mêmes transitions de phases observées par Kikuta *et al* [8].



**Figure I.28** : Etude en stabilité thermique de nanofeuillets de CNO : a) observation par spectroscopie Raman de nanofeuillets déposés par dip-coating. Figure extraite de la référence [8] ; b) observation des transitions de phases par DRX en fonction du nombre de couches de CNO déposés par la méthode de Langmuir-Blodgett. Les traits rouges indiquent la plage de température où la structure de CNO se transforme en CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Les données des nanofeuillets de Ti<sub>0,87</sub>O<sub>2</sub><sup>0,52-</sup> servent de comparaison. Figure extraite de la référence [180].

La qualité cristalline des nanofeuillets de CNO a été étudiée par Kikuta *et al.* [8], par l'acquisition de diffractogrammes de rayons X de CNO déposés sur substrats en verre (Figure I.29). Seuls les plans (00*l*) ont été observés, indiquant que les nanofeuillets de CNO ont une structure bien ordonnée et texturée. Ce résultat a été confirmé par Osada *et al.* [186], en réalisant des diffractogrammes sur un cristal de dix nanofeuillets de CNO, dont seuls les plans (00*l*) ont été observés.



**Figure I.29** : Diffractogramme de RX des nanofeuillets de [Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>-</sup> déposés sur substrat de verre. Figure extraite de la référence [8].

#### I.4.3.2. Utilisation des nanofeuillets de CNO pour la synthèse de films d'oxydes.

Les nanofeuillets de CNO sont de bons candidats pour la cristallisation de films minces d'oxydes, au regard des nombreux avantages qu'ils présentent. D'après l'étude structurale précédente, un nanofeuillet de CNO a une forte anisotropie 2D dans le plan [148]. En ajoutant à sa géométrie 2D, une bonne qualité cristalline avec une orientation préférentielle selon les plans (00 $l$ ) [8,186], un nanofeuillet de CNO peut être considéré localement comme un monocristal, et donc peut être utilisé pour la croissance et la cristallisation des films d'oxydes sur des substrats à bas coût tels que le verre ou le silicium [10,187].

De plus, du fait de leur stabilité thermique jusqu'à 800°C [180], les nanofeuillets de CNO peuvent être utilisés pour la synthèse d'une large gamme de films d'oxydes qui cristallisent souvent à partir de 600°C, mais aussi pour la cristallisation de films d'oxydes à basses températures. Par exemple, Nguyen *et al.* ont montré via le dépôt par ablation par laser pulsé (PLD) qu'on pouvait baisser la température de cristallisation des films de PZT de 600 à 450°C sur les substrats de verre, et ceci grâce à l'utilisation des nanofeuillets de CNO [13]. Tout récemment en 2018, Kweon *et al.* [184] ont déposé par pulvérisation cathodique magnétron des films pérovskites de (Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub> (KNN) sur substrats de silicium à 400°C en utilisant des nanofeuillets de CNO, contre 700°C sans nanofeuillet. Les films de KNN obtenus étaient bien cristallisés avec une orientation préférentielle (001) et des propriétés piézoélectriques encourageantes. Il est bien connu que la cristallisation des films d'oxydes sur des substrats amorphes ou polycristallins nécessite un budget thermique plus élevé que sur monocristaux. L'utilisation des nanofeuillets de CNO comme sous-couche de cristallisation à basse température sur les substrats très peu coûteux tels que le verre ou le silicium faciliterait l'intégration de ces films d'oxydes dans les applications microélectroniques, où les températures souvent sollicitées pour la réalisation de tels dispositifs sont généralement en dessous de 500°C.

Par ailleurs, les contraintes influencent généralement les propriétés physiques des matériaux en films minces. Ces contraintes sont souvent générées d'une part par les différences de paramètres de maille entre le film et le substrat, et d'autre part par des déformations élastiques dues à la différence des coefficients d'expansion thermique. Le réseau carré 2D des nanofeuillets de CNO, de paramètre de maille  $a = 3,86 \text{ \AA}$ , correspond approximativement aux paramètres de maille de quelques matériaux oxydes (structure cubique du STO ( $a = 3,90 \text{ \AA}$ ),

structure tétragonale de  $\text{TiO}_2$  anatase ( $a = 3,86 \text{ \AA}$  et  $c = 9,51 \text{ \AA}$ ), structure cubique de KNN ( $a = 3,94 \text{ \AA}$ ), structure pseudo-cubique de  $\text{LaNiO}_3$  ( $a = 3,84 \text{ \AA}$ ) et du PZT ( $a = 3,95 \text{ \AA} - 4,10 \text{ \AA}$ ) [8,9,184]. Ceci constitue un avantage pour la croissance épitaxiale des films et la diminution des contraintes. Par exemple, Nijland *et al.* [187] ont déposé à  $670^\circ\text{C}$  des films de  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) par PLD sur des substrats de silicium recouverts de nanofeuillets de CNO et de  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ . Les films de SRO, de structure pseudo-cubique ( $a = 3,928 \text{ \AA}$ ), étaient orientés (001) sur les nanofeuillets de CNO ( $a = 3,86 \text{ \AA}$ ), avec un écart des paramètres de  $+ 1,7\%$ , contre une orientation (110) sur les nanofeuillets de  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$  ( $a = 3,76 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,97 \text{ \AA}$ ), avec un écart des paramètres de  $+ 4,3\%$ . Ces écarts de paramètre influençaient la morphologie et l'orientation des films de SRO.

Plusieurs oxydes pérovskites, en particulier le PZT, ont fait l'objet d'études sur la cristallisation et l'optimisation de leurs propriétés physiques en utilisant des nanofeuillets de CNO [10,12,183]. Par exemple, Nguyen *et al.* [13] ont déposé à  $600^\circ\text{C}$  par PLD des films de PZT sur substrats en verre et en silicium, en utilisant des nanofeuillets de CNO et de  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2$ . Ils ont obtenu un coefficient piézoélectrique longitudinal  $d_{33f}$  de  $356 \text{ pm/V}$  pour des films de PZT d'épaisseur  $2 \text{ \mu m}$  déposés sur les nanofeuillets de CNO. De meilleures caractéristiques (forte valeur d'énergie de stockage) avaient aussi été obtenues pour des films de  $\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  déposés sur des nanofeuillets de CNO [183].

## I.5. Conclusion.

L'association des matériaux ferroélectriques-piézoélectriques avec des matériaux ferromagnétiques-magnétostrictifs, donne lieu à l'obtention de nouveaux matériaux multifonctionnels avec de nouvelles propriétés physiques comme la magnétoélectricité. Ces nouveaux matériaux sont commandables par un champ électrique ou par un champ magnétique, ce qui permet leur utilisation dans de nombreuses applications. Les films de PZT et de Terfenol-D sont des matériaux prometteurs pour obtenir un couplage magnétoélectrique dans de tels dispositifs, car ils possèdent les meilleures propriétés piézoélectriques et magnétostrictives respectivement, mais des problèmes d'interdiffusion entre ces deux films ont été rencontrés dans le passé. D'autre part, le dépôt de ces matériaux en films minces sur des substrats à bas coût comme le silicium (le plus utilisé en microélectronique) rencontre de nombreuses difficultés comme la cristallisation à haute température, ou la non maîtrise du contrôle de l'orientation préférentielle des films, ce qui limite leur utilisation dans la technologie silicium.

Par ailleurs, les nanofeuillets d'oxydes bidimensionnels tels que  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc. permettent de cristalliser et de texturer les oxydes pérovskites, en particulier le PZT sur des substrats comme le silicium ou le verre, et sont prometteurs pour améliorer leurs propriétés physiques en diminuant la température de dépôt, ce qui pourrait faciliter l'intégration de ces oxydes dans la technologie silicium.

Dans cette thèse, les nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  sont au centre de notre travail, dans la mesure où nous allons les utiliser comme sous-couche de cristallisation et de texturation à la fois de l'électrode inférieure en Pt sur les substrats de Si et des films de  $\text{PbZr}_x\text{T}_{1-x}\text{O}_3$  ( $0,52 \leq x \leq 0,54$ ) sur l'électrode de Pt. Par la suite, nous allons optimiser les propriétés physiques des dispositifs comportant des hétérostructure PZT/Pt/ $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$  (avec  $0,27 \leq x \leq 0,3$  et  $1,92 \leq y \leq 2$ ) en introduisant une nouvelle barrière de diffusion (TiN) entre le film de Terfenol-D et le PZT afin de limiter plus fortement cette diffusion. Enfin on étudiera les coefficients magnétoélectriques des dispositifs à bases de PZT et de Terfenol-D avec ces nouvelles conditions d'élaborations.





# **Chapitre II : Techniques de dépôt, de fabrication des dispositifs et de caractérisations**



Dans ce chapitre, nous décrivons les techniques de dépôt et les appareillages utilisés pour mener ce travail de thèse. Nous commencerons par présenter les techniques utilisées pour transférer les nanofeuillets sur les substrats : Langmuir Blodgett (LB) et Drop Casting, puis la technique de pulvérisation cathodique magnétron qui permet le dépôt des couches minces. Ensuite nous allons décrire les techniques de réalisation des dispositifs magnétoélectriques. Enfin nous allons aborder l'ensemble des techniques de caractérisation structurale de nos couches minces déposées, ainsi que les techniques de caractérisation des propriétés physiques et de l'effet magnétoélectrique.

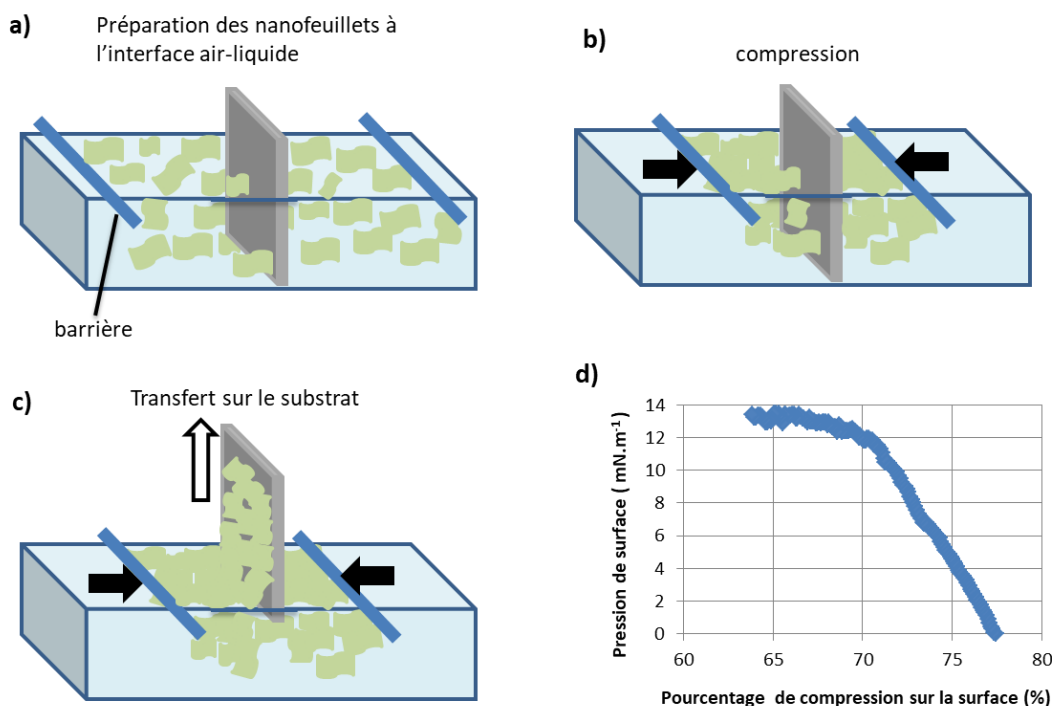
## **II.1. Les techniques de dépôt de nanofeuillets sur substrats.**

La structure des nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (CNO) a été présentée au chapitre 1, leur synthèse sera présentée au chapitre III. Ici, nous présentons uniquement les techniques utilisées pour les transférer de la solution au substrat. La synthèse des nanofeuillets et leur dépôt sur substrat de silicium (substrat de base utilisé pour nos dispositifs magnétoélectriques) ont été réalisés par l'équipe chimie du solide et matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) UMR 6226 CNRS/Université de Rennes 1, par Valérie Demange et Florent Baudouin, dans le cadre du projet ANR Polynash (ANR-17-CE08-0012). Lorsque les nanofeuillets sont synthétisés sous forme de suspension colloïdale en solution, ils doivent être rassemblés sur un support (substrat) sous forme de nanomatériaux pour être utilisables. A notre connaissance, deux techniques existent pour déposer les nanofeuillets en monocouche sur un support : la technique de Langmuir-Blodgett (LB) et le dépôt par gouttes à l'aide d'une pipette ou « Drop Casting » (DC)

### **II.1.1. La technique de Langmuir-Blodgett (LB).**

La technique de Langmuir-Blodgett [188,189] permet de transférer les nanofeuillets sur un support solide (substrat) à partir de la surface du liquide les contenant. Le transfert sur le substrat avec la technique LB comporte principalement deux étapes : la compression des nanofeuillets puis leur dépôt sur le substrat. Tout d'abord, le substrat est plongé verticalement, et presque entièrement dans une cuve remplie de la solution colloïdale contenant les nanofeuillets où il est placé entre deux barrières mobiles (Figure II.1.a)). Ces deux barrières vont progressivement se rapprocher l'une de l'autre, ce qui va rassembler les nanofeuillets présents à la surface de la solution (Figure II.1.b)) et modifier la pression de surface du liquide. Quand les nanofeuillets sont suffisamment « compactés » (à une pression de surface de limite

préalablement définie), le substrat est progressivement remonté hors de la solution, les nanofeuillets se déposant à sa surface au fur et à mesure qu'il est retiré de la solution (Figure II.1.c)). Une fois déposés sur le substrat, les nanofeuillets sont exposés à la lumière UV pendant 45 min, puis subissent un séchage à 110°C pendant 90 min afin d'améliorer leur adhérence sur le substrat et d'éliminer les résidus organiques de TBA<sup>+</sup>.



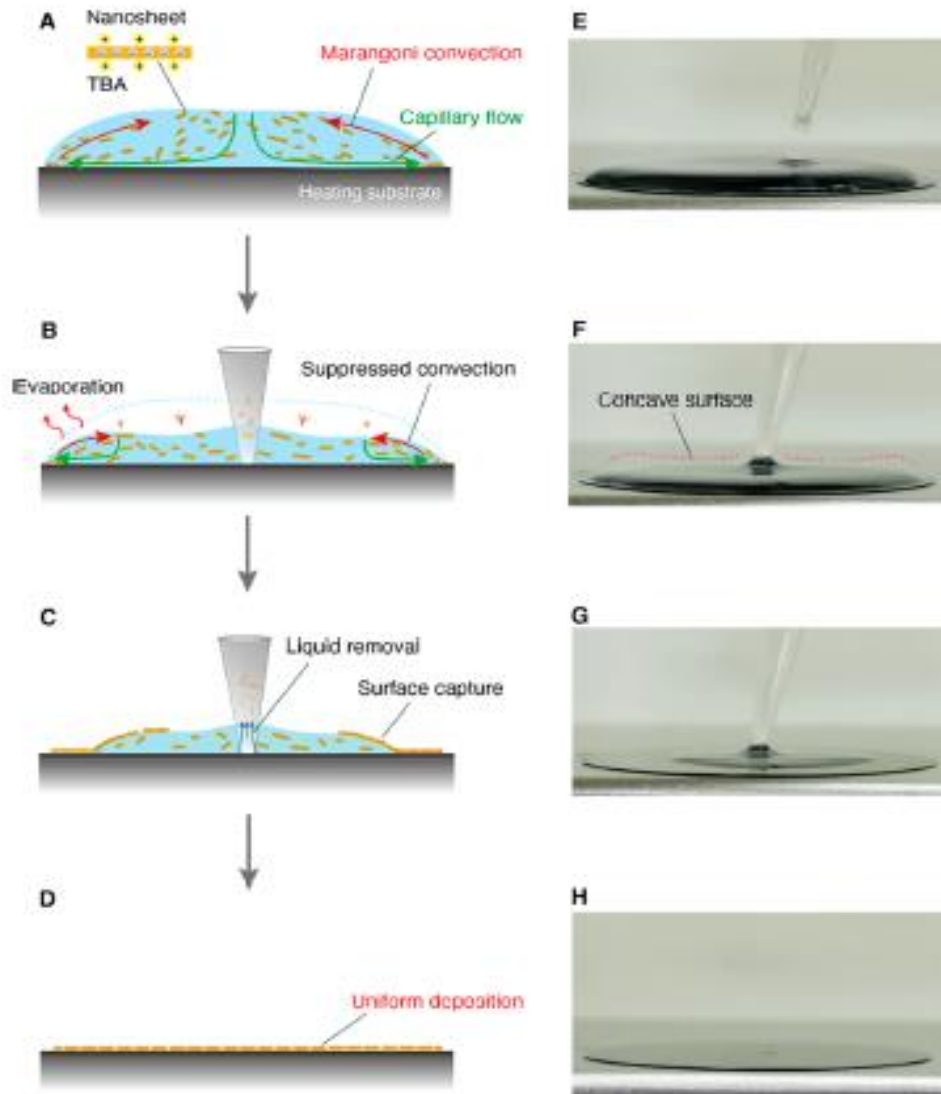
**Figure II.1** : Différentes étapes de la technique de Langmuir-Blodgett : a) cuve remplie de la solution de nanofeuillets dans laquelle est plongé le substrat, b) compression des nanofeuillets par mouvement de barrière à l'interface air/liquide, c) transfert des nanofeuillets sur le substrat et d) représentation de la pression de surface en fonction du pourcentage de compression sur la surface du liquide dans le cas des CNO (figure reportée avec l'autorisation de Florent Baudouin\*).

\*Florent Baudouin, doctorant de l'équipe chimie du solide des matériaux, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) UMR 6226 CNRS/Université de Rennes 1.

### II.1.2. La technique Drop Casting (DC).

La technique Drop Casting, développée tout récemment en 2020 par Shi *et al.* [190] consiste à déposer directement une goutte de solution contenant les nanofeuillets sur le substrat solide chauffé préalablement puis, avec le retrait de la solution, les nanofeuillets restent sur le substrat. Le mode opératoire est le suivant : on mélange la solution de départ contenant les nanofeuillets avec de l'eau ultra pure et de l'éthanol puis, à l'aide d'une pipette ordinaire, on prélève 600  $\mu\text{L}$  de la solution que l'on dépose sur le substrat solide préalablement chauffé entre

100 et 120°C. Des courants de convection (convection Marangoni) issus d'un gradient de tension superficielle, se forment dans la goutte dus au chauffage et à l'éthanol. Ce dernier permet de réduire la tension de surface de l'eau et d'augmenter ces courants de convection, permettant ainsi aux nanofeuillets de se retrouver à la surface de la goutte et de s'accumuler de manière à former une couche à sa surface. Lorsque le liquide est retiré, la couche se "colle" sur la surface du substrat et les nanofeuillets sont ainsi déposés.



**Figure II.2** : Illustration des étapes de dépôt de nanofeuillets par Drop Casting (A-D). A la droite des photographies pour chaque étape (E-H). La hauteur et l'angle de contact de la goutte de solution diminuent tout en maintenant le contact entre la goutte et le substrat (A-B et E-F). Une surface concave se forme entre le centre et les bords de la goutte (B et F). Cette surface concave implique la suppression des courants de convection dans la partie centrale de la goutte, tandis qu'ils restent vers les bords à partir desquels les nanofeuillets vont former une couche à la surface du liquide (C et G). Lorsque la hauteur de la goutte est diminuée jusqu'à une valeur critique, la solution est retirée et les nanofeuillets se déposent sur le substrat (D et H). Figure extraite de la référence [190].

Au début de cette thèse, nous avons travaillé avec des nanofeuillets déposés sur substrats par la technique LB et, vers la fin, nous avons travaillé avec ceux déposés avec la technique DC, la première technique étant plus ancienne, et la deuxième étant récente (2020). La technique DC est très rapide (temps à passer par échantillon : 1 min environ), tandis que la technique LB est très lente, soit environ 1h-1h30 par échantillon.

## **II.2. La pulvérisation cathodique.**

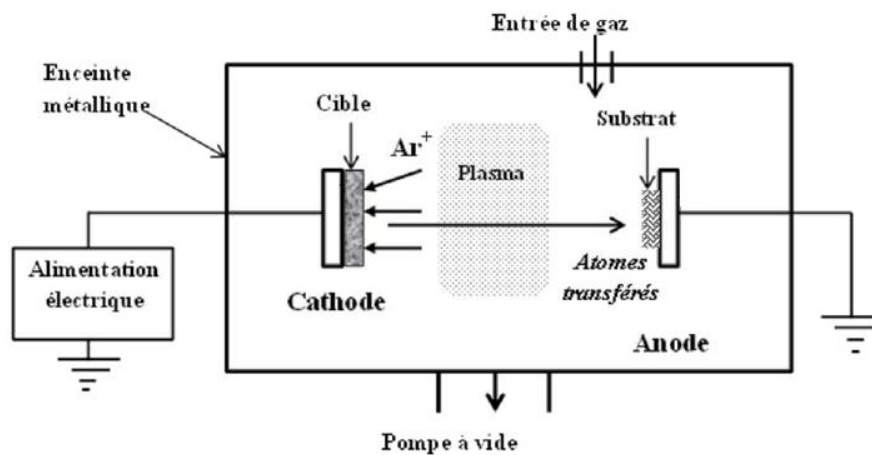
### **II.2.1. Définition.**

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt de films minces sous vide (avec une pression de travail pendant la pulvérisation de 0,1 à 5 Pa), utilisant un plasma pour arracher de la matière à une cible solide. L'enceinte comporte un porte-substrat constituant l'anode, reliée à la masse, tandis que la cathode portant la cible à pulvériser est polarisée négativement. Le procédé de pulvérisation est mené en introduisant dans l'enceinte, un gaz plasmagène (généralement de l'argon), puis l'application d'une tension électrique aux bornes du système, crée une décharge électrique générant un plasma constitué principalement d'ions argon ( $\text{Ar}^+$ ). Les ions  $\text{Ar}^+$  sont attirés par la cathode, et viennent bombarder la cible, arrachant et éjectant des atomes qui se déposeront sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible (Figure II.3). Pendant la phase de dépôt, il est également possible d'introduire d'autres gaz, comme l'oxygène, afin de réaliser une réaction chimique pendant la pulvérisation.

La polarisation de la cible peut se faire avec une tension continue (DC), on parle de pulvérisation cathodique à diode continue, ou avec une tension alternative (par exemple radio fréquence (RF) à 13,56 MHz), on parle de pulvérisation cathodique RF. La polarisation cathodique DC ne peut être utilisée qu'avec des cibles conductrices. En effet, si la cible est isolante, les ions  $\text{Ar}^+$  vont s'accumuler à sa surface et la pulvérisation cessera de fonctionner au bout d'un certain temps.

Pour pallier à ce problème, on applique un champ électrique alternatif à la cathode : une auto-polarisation est générée à la surface de la cible isolante, permettant sa pulvérisation. Ainsi la pulvérisation cathodique RF permet de faire des dépôts de matériaux conducteurs ou isolants. Un autre avantage de l'application d'un champ alternatif est que cela provoque davantage de collisions entre les électrons et les atomes d'argon et donc favorise la formation et l'entretien du plasma, ce qui permet de diminuer la tension appliquée aux bornes des cibles par rapport à la pulvérisation DC. Le problème qu'on rencontre avec la pulvérisation cathodique RF est sa

faible vitesse de dépôt et une augmentation de la température du substrat, due à un bombardement intense de la cible avec des électrons très énergétiques. Pour éviter un tel inconvénient, la pulvérisation cathodique RF est couplée à un système magnétron : on parle de pulvérisation cathodique RF magnétron. Le champ magnétique provenant des aimants placés sous la cible va piéger les électrons secondaires émis par le bombardement ionique. Il en résulte une augmentation de la quantité d'ions argon et donc de la vitesse de la pulvérisation. Pendant cette thèse, nous avons principalement utilisé la pulvérisation cathodique RF magnétron.



**Figure II.3** : Schéma de principe de pulvérisation cathodique. Figure extraite de la référence [56].

## II.2.2. Description des bâtis de pulvérisation cathodique.

Nous avons utilisé quatre bâtis de pulvérisation cathodique dont un DC et trois RF magnétron, pour réaliser les dispositifs magnétoélectriques de Terfenol-D/PZT. Deux bâtis multicibles sont utilisés pour déposer les films de Pt, de PZT et de Terfenol-D, et deux bâtis monocibles ont servi, l'un pour déposer l'or et l'autre pour le TiN.

### II.2.2.1. Les bâtis multicibles.

Le bâti multicible pour le dépôt des films de PZT comporte les cibles de Pb, Zr, Ti, et en plus une cible de Pt pour le dépôt des électrodes servant à établir les contacts électriques pour les dispositifs électriques réalisés. Le bâti multicible pour le dépôt des films de Terfenol-D comporte deux cibles de Fe (en raison d'un taux de dépôt faible pour cet élément), une de Dy et une de Tb. Chaque bâti est muni d'un porte-substrat rotatif de telle sorte que le substrat passe de façon régulière devant chaque cible de l'élément sollicité pendant le dépôt. Toutes les cibles

ont un diamètre 4 pouces (environ 10 cm) et la distance entre le substrat et la cible est de 4 cm environ. L'avantage qu'offre un bâti multicible est que l'on peut varier la stœchiométrie des films déposés en ajustant la puissance électrique appliquée à chacune des cibles. Les deux bâtis multicibles sont munis d'un système de chauffage du substrat, qui permet de réaliser les dépôts des films « in-situ », c'est-à-dire que les films cristallisent directement pendant le dépôt.



**Figure II.4** : Bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron multicibles, à gauche pour le dépôt des films de PZT et de Pt, et à droite pour le dépôt des films de Terfenol-D.

### II.2.2.2. Les bâtis monocibles.

Le bâti monocible de pulvérisation cathodique DC comporte une cible d'or et a été utilisé pour établir les contacts électriques des dispositifs magnétoélectriques. L'autre bâti monocible de pulvérisation cathodique RF magnétron a servi pour déposer du TiN (couche antidiffusion). Dans la configuration de bâti monocible, le porte-substrat est placé en vis-à-vis de la cible pendant le dépôt, à une distance de 2 à 4 cm.





**Figure II.5 :** Bâties monocibles de pulvérisation cathodique continue à gauche et de pulvérisation cathodique RF magnétron à droite, utilisés pour le dépôt d'or et de TiN respectivement.

### **II.3. Caractérisations morphologiques et structurales.**

Une fois que les couches sont déposées, plusieurs caractérisations sont faites afin d'évaluer leur morphologie de surface, leur cristallinité, leur composition et leur microstructure.

#### **II.3.1. Equipements de microscopie.**

##### **II.3.1.1. Microscopie à force atomique (AFM).**

Les analyses de microscopie à force atomique permettent d'obtenir des informations sur la qualité de surface (la rugosité et la porosité) et si possible la taille des grains des couches déposées. Une pointe en silicium très fine (rayon de courbure  $<0,7$  nm), fixée à un levier (en anglais cantilever) et ayant à son extrémité (sous la pointe) une fibre piézoélectrique qui sert de déplacement en x, y et z. Cette pointe interagit avec la surface de l'échantillon placé sur un support en platine qui sert à faire l'approche avec la pointe. Les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon sont de type coulombien lié aux forces d'attraction ou de répulsion, lorsque la pointe est située à quelques Angströms de la hauteur de la surface, et de type Van der Waals lorsque la pointe est située à quelques nanomètres de la surface. Ces interactions modifient l'amplitude des oscillations du cantilever pendant qu'il balaye la surface, et une photodiode collecte ces variations d'amplitude via la réflexion d'un faisceau laser depuis

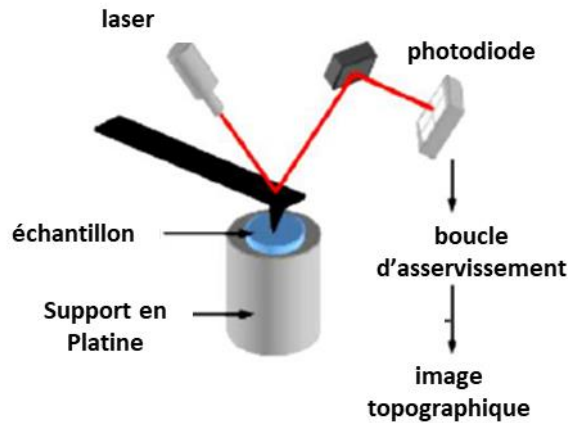
l'extrémité du cantilever (Figure II.6). Ces données collectées seront transformées en image topographique caractérisant l'état de surface de l'échantillon. L'AFM permet de caractériser l'état de surface de tout type de matériau en couche mince.

A partir des images AFM, nous pouvons obtenir les caractéristiques de la surface de nos échantillons telles que la rugosité RMS, le profil de hauteur ou encore la taille des grains grâce au logiciel Gwyddion 2.47 version 11/18 (logiciel de visualisation et d'analyse de données SPM). Le profil est simplement obtenu avec la fonction « profile », en traçant un trait sur l'image AFM : une courbe caractéristique de la surface est obtenue. Pour la taille des grains, nous l'évaluons en ajustant les fonctions « brillance » et « contraste » pour séparer les grains aux joints de grains, ensuite nous déterminons leur taille en marquant les grains un par un. Enfin la rugosité RMS est déterminée avec la fonction « rugosité », définie par la formule suivante :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}}$$

avec N le nombre total de mesures,  $z_n$  la hauteur de la nième mesure et  $\bar{z}$  la hauteur moyenne des N mesures.

Nous avons utilisé un AFM de marque Molecular Imaging modèle Pico SPM-LE situé au laboratoire CRISMAT, avec un balayage en mode contact intermittent (ou en anglais tapping). Dans ce mode, le cantilever est mis en oscillation à une fréquence proche de sa fréquence de résonance avec une amplitude fixe. Ce sont les variations entre les forces d'attraction de Van der Waals et de répulsion coulombienne qui permettent de donner les informations sur la topographie de surface. A noter que d'autres modes de balayage existent, comme le mode contact et le mode sans contact.



**Figure II.6** : Schéma du dispositif expérimental de base en microscopie à force atomique. Figure extraite de la référence [191].

### II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage(MEB).

Le microscope électronique à balayage (MEB) sert à réaliser des images de la surface d'un échantillon via l'interaction du faisceau primaire d'électrons qui balaie cette surface. Le MEB est constitué d'un canon à effet de champ qui émet un faisceau d'électrons. Ce faisceau est ensuite accéléré avec une énergie allant de 1 à 30 keV, puis focalisé sur une zone de l'échantillon placé sur sa trajectoire dans une enceinte maintenue sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar). Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec la matière, diverses particules sont émises, donnant de nombreuses informations. Les particules émises qui nous intéressent sont les électrons secondaires permettant de réaliser la topographie par imagerie, et les photons X permettant de réaliser l'analyse de la composition chimique de nos couches. Le MEB utilisé est un Zeiss Supra 35.

#### *a) Analyse de la composition chimique.*

L'étude des rayonnements X émis lors du retour d'un électron d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur, suite à son excitation par un faisceau électronique, permet de déterminer la composition chimique des couches minces. Chaque élément chimique de la couche émet des rayonnements le caractérisant, qui sont analysés par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). On choisira l'énergie du faisceau incident des électrons selon l'énergie des raies caractéristiques de l'élément à analyser. Pour qu'une raie soit détectée, il faut que la tension d'accélération lui soit au moins deux fois supérieure. Le Tableau II.1 montre

l'énergie de la raie pour chaque élément analysé des couches de PZT et de Terfenol-D, ainsi que la tension d'accélération du faisceau utilisée.

**Tableau II.1** : Illustration des éléments analysés et de l'énergie de leur raie caractéristique pour des couches de PZT et de Terfenol-D.

	Eléments analysés	Energie de la raie (keV)	Tension d'accélération du faisceau
<b>PZT</b>	Pb	$M\alpha = 2,345$	10 kV
	Zr	$L\alpha = 2,042$	
	Ti	$K\alpha = 4,512$	
<b>Terfenol-D</b>	Fe	$K\alpha = 6,403$	20 kV
	Dy	$L\alpha = 6,719$	
	Tb	$L\alpha = 6,272$	

La difficulté qu'on peut rencontrer lors des analyses concerne la proximité des énergies de rayonnement de certains éléments. Par exemple, pour le Terfenol-D, les rayonnements  $K\alpha$  du fer,  $L\alpha$  du terbium et  $L\alpha$  et du dysprosium se confondent. C'est aussi le cas pour les couches de PZT déposées sur l'électrode de Pt, où les énergies de rayonnement des raies de Pt et de Zr se confondent, raison pour laquelle on se limite à une tension du faisceau de 10 kV pour l'analyse des couches de PZT afin de ne pas détecter le Pt (les films de PZT sont également épais, soit environ 400 à 500 nm et la profondeur de pénétration des électrons à cette tension est d'environ 300 nm). Pour réaliser l'analyse chimique, on procède en trois étapes : la première correspond à l'étalonnage de l'appareil ou calage en énergie (ici à l'aide d'un étalon en cuivre), ensuite l'analyse de la composition chimique connue des échantillons de référence (de PZT et de Terfenol-D), et enfin l'analyse de la composition chimique inconnue de l'échantillon. Le résultat de l'analyse EDS pour un échantillon est la moyenne de trois mesures réalisées sur le même échantillon, avec une incertitude relative d'environ 5 %.

***b) Observations en cross-section :***

Les cross-sections (coupes selon l'épaisseur des échantillons) permettent d'obtenir diverses informations dans nos couches : la microstructure, la mesure réelle de l'épaisseur, la taille transversale des grains et aussi l'évaluation de la porosité. Toutes les cross-sections utilisées dans cette thèse ont été préparées et caractérisées par B. Domengès

(CNRS/CRISMAT). Elles sont préparées en utilisant un faisceau focalisé d'ions gallium dans un système DualBeam (DB) (une colonne FEI-HELIOS 600, Elstar Field Emission Scanning Electron Microscope (SEM) et une colonne Tomahawk Focused Ga Ion Beam (FIB)) qui permet également les caractérisations MEB. Avant de réaliser ces cross-sections, une couche protectrice de Pt (nommée Pt-DB) est déposée sur la zone de travail avec un faisceau électronique (accélééré à 5 kV) pour les cent premiers nanomètres, puis le reste avec un faisceau d'ion Ga<sup>+</sup> (accélééré à 30 kV) pour 1 µm. La gravure des cross-sections est réalisée avec le faisceau d'ions sur une longueur d'environ 20 µm, puis les observations des cross-sections se font avec le faisceau électronique, à une tension de 5 kV, avec deux détecteurs In-Lens, Through-Lens Detector (TLD, image SEM haute résolution) et In-Column-Detector (ICD, image SEM, plus sensible aux électrons rétrodiffusés et donc aux différences de Z).

### **II.3.1.3. Microscopie électronique en transmission (TEM).**

La production du faisceau d'électrons primaires par le canon à effet de champ pour le microscope électronique en transmission (TEM) est similaire à celle du MEB, à la seule différence que dans le cas d'un TEM, la tension d'accélération du faisceau d'électrons est très élevée (quelques centaines de kV). Dans le TEM, c'est le faisceau transmis à travers l'échantillon qui est étudié, ce qui demande une préparation spécifique sous la forme d'une lame mince d'environ 100 nm d'épaisseur. Les lames minces sont préparées à partir d'un système de gravure par faisceau focalisé d'ions gallium (en anglais Focused Ion Beam (FIB)), accéléré par une tension de 30 kV avec une étape de finition à 2kV pour éliminer les zones amorphisées par le faisceau d'ions. Comme au MEB, on peut aussi réaliser des analyses chimiques par EDS au TEM. La préparation et l'étude de nos échantillons au TEM ont également été réalisées par Bernadette Domenges à l'aide d'un microscope JEOL ARM 200, avec une tension de travail de 200 kV.

### **II.3.2. Diffraction des rayons X.**

Les mesures par diffraction des rayons X permettent d'obtenir des informations sur la cristallinité des couches, les différentes phases, une évaluation de la taille des cristallites, l'orientation des films et leur texturation. Si le film est cristallisé, les plans atomiques qui caractérisent la structure du matériau vont diffracter le rayonnement de telle sorte que la loi de Bragg soit vérifiée :

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Avec  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport au plan,  $d$  la distance inter-réticulaire entre chaque plan de même famille,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

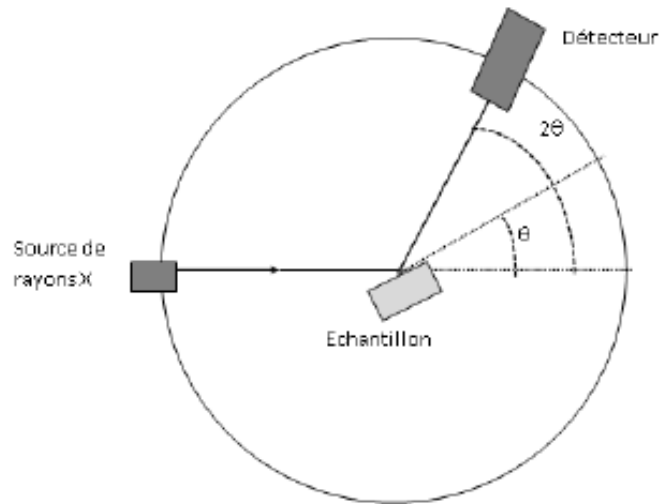
Le diffractomètre utilisé pendant cette thèse est un D8 Discover de marque Bruker situé au CRISMAT, principalement constitué d'une source de rayons X avec une anticathode en cuivre et d'un monochromateur qui permet de sélectionner la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54053 \text{ \AA}$ ).

Lors d'un scan en  $\theta$ - $2\theta$ , le détecteur se déplace d'un angle de  $2\theta$ , tandis que la source se déplace d'un angle de  $\theta$ . Le diffractogramme résultant, constitué de pics d'intensité en fonction de  $2\theta$ , est spécifique selon le réseau cristallin, le groupe d'espace et la nature des éléments. L'intensité et la finesse des pics définissent la qualité cristalline et l'orientation des films. En supposant que la cristallite a une taille finie (inférieure à  $1 \mu\text{m}$ ) et de forme sphérique, on peut avoir une idée qualitative sur la taille  $t$  des cristallites donnée par la formule de Scherrer :

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{(\sqrt{\beta^2 - S^2}) \cdot \cos\theta}$$

Avec  $K = 0,9$  la constante de Scherrer,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic repéré en  $2\theta$  ( $\theta$  en radians) et  $S$  la largeur instrumentale due aux défauts de l'optique. Si l'on est aux petits angles en  $2\theta$ , la largeur instrumentale est très faible devant la largeur à mi-hauteur des pics ( $S \ll \beta$ ), et la formule de Scherrer s'écrit sous la forme plus simplifiée :

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$



**Figure II.7 :** Illustration schématique du principe de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$ .

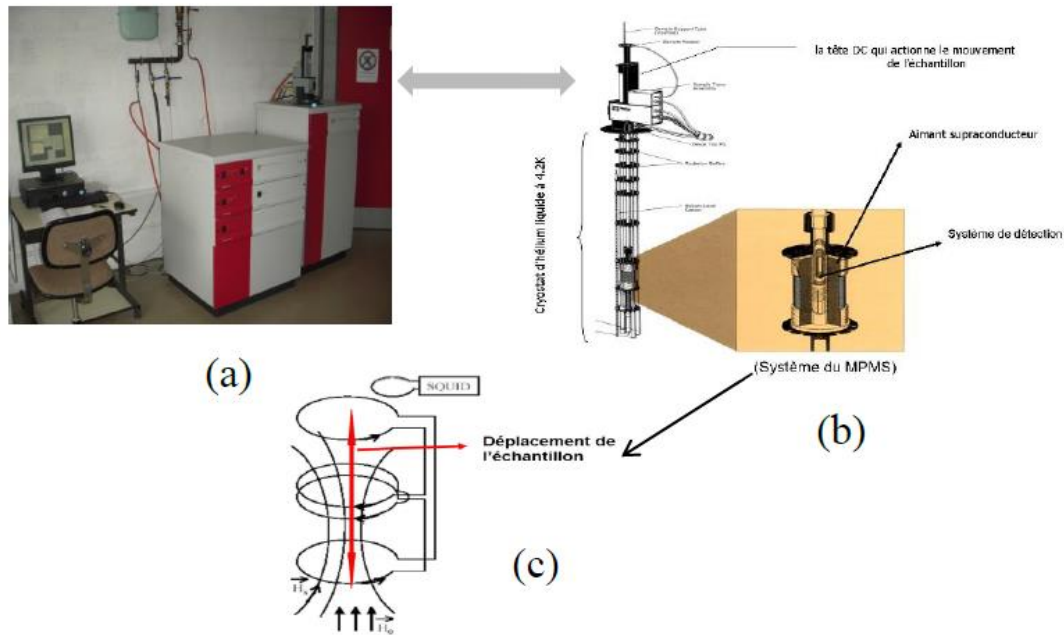
Il est aussi possible de réaliser un diffractogramme en  $\omega$  (ou  $\theta$ ), encore appelé rocking-curve, afin d'évaluer la désorientation des grains par rapport à la normale au plan des films. La largeur à mi-hauteur de cette rocking-curve doit être la plus étroite possible, traduisant une meilleure qualité cristalline et une bonne texturation des films.

### II.3.3. Caractérisation magnétique.

Les propriétés magnétiques des films de Terfenol-D ont été caractérisées à l'aide d'un SQUID. Le SQUID (en anglais *Superconducting Quantum Interface Device*) est un magnétomètre utilisé pour mesurer le moment magnétique des films en fonction de la température et du champ magnétique appliqué. Le principe de fonctionnement du SQUID est basé sur les propriétés des jonctions Josephson. Les jonctions Josephson sont insérées dans une bobine supraconductrice, elle-même placée au centre du SQUID et formant une boucle. Cette boucle permet à la fois de créer et de détecter le champ magnétique dont la sensibilité peut être de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-18}$  Tesla. Au laboratoire CRISMAT, les magnétomètres fonctionnent dans une large gamme de température allant de 2 K à 400 K, et permettent d'appliquer des champs magnétiques allant de -5 Tesla à +5 Tesla DC.

Pour réaliser nos mesures, nous avons utilisé un SQUID QUANTUM DESIGN MPMS-5S. L'échantillon est placé dans une paille en plastique, parallèlement ou perpendiculairement au champ appliqué, de telle sorte qu'on peut faire des mesures dans le plan ou hors du plan du film. La paille est introduite dans le SQUID par le biais d'une canne, à laquelle l'échantillon

est attaché. Le champ magnétique à appliquer à l'échantillon est généré par un aimant supraconducteur, entouré par un écran supraconducteur cylindrique afin d'éviter toute fluctuation du champ magnétique appliqué. La mesure de la variation de flux magnétique se fait en déplaçant l'échantillon sur l'axe du circuit de détection. Pendant les mesures, la température est fixée à 300 K et le champ  $B$  varie de -2 Tesla à +2 Tesla (ou le champ  $H$  varie de -20 kOe à +20 kOe).



**Figure II.8** : a) Photo d'un des SQUID au CRISMAT, b) tête de détection, c) schéma du circuit de détection dans lequel l'échantillon se déplace verticalement dans le champ magnétique appliqué.

## II.4. Description des techniques de fabrication des dispositifs.

La caractérisation des propriétés électriques et magnétoélectriques nécessite la réalisation de dispositifs dont la fabrication demande l'usage d'appareils situés en salle blanche, afin d'éviter au maximum la pollution des couches.

### II.4.1. La technique de photolithographie lift-off.

La technique de photolithographie lift-off permet de réaliser des plots à la surface d'un échantillon (électrodes supérieures en platine) de motifs carrés de petites surfaces ( $250 \mu\text{m}$  par  $250 \mu\text{m}$ ). Pour cela, une résine sensible au rayonnement ultraviolet (S1818<sup>TM</sup> G2 positive photoresist) est préalablement étalée à la surface de l'échantillon à l'aide d'une centrifugeuse



tournant à une vitesse de 5000 tr/min pendant 15 secondes environ, afin d'obtenir une couche homogène de résine d'épaisseur 1,8  $\mu\text{m}$  environ à la surface. Cette résine est ensuite durcie par polymérisation en portant l'échantillon à une température de 100°C pendant 2 minutes, puis l'échantillon est placé dans une insoleuse (Figure II.9) qui émet un rayonnement UV. Un masque en plastique ayant des motifs carrés de 250  $\mu\text{m}$  de côté, est placé sur la trajectoire du rayonnement UV afin de définir les zones actives des couches et l'électrode (Figure II.10.a)). La résine utilisée dite positive signifie que la partie exposée au rayonnement UV se solubilise dans un produit appelé révélateur (Figure II.10.b)).

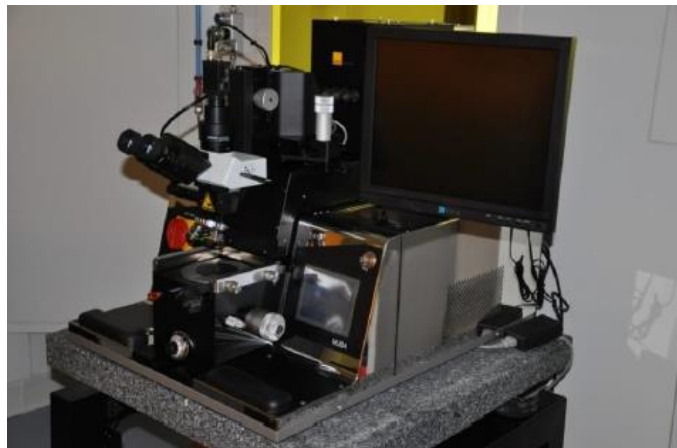


Figure II.9 : Machine de photolithographie UV optique SÜSS Micro Tec Delta 80 avec Gyrset.

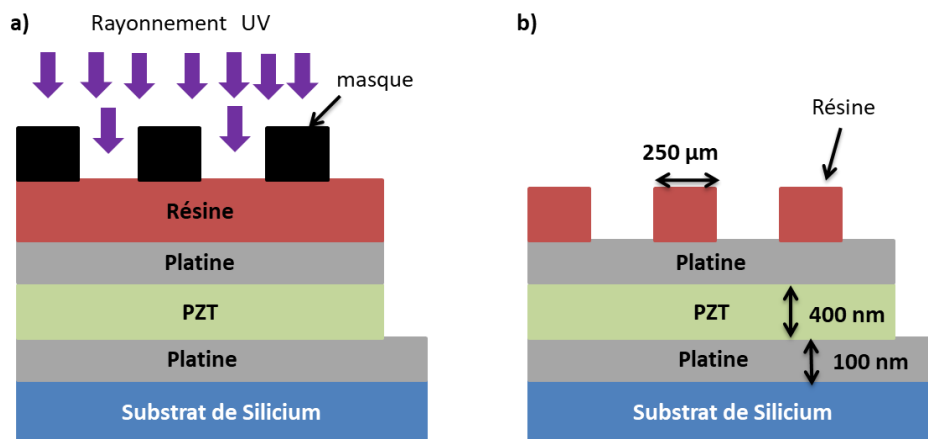


Figure II.10 : a) insolation d'un échantillon de Pt/PZT/Pt par rayonnement UV et b) révélation de la résine après insolation.

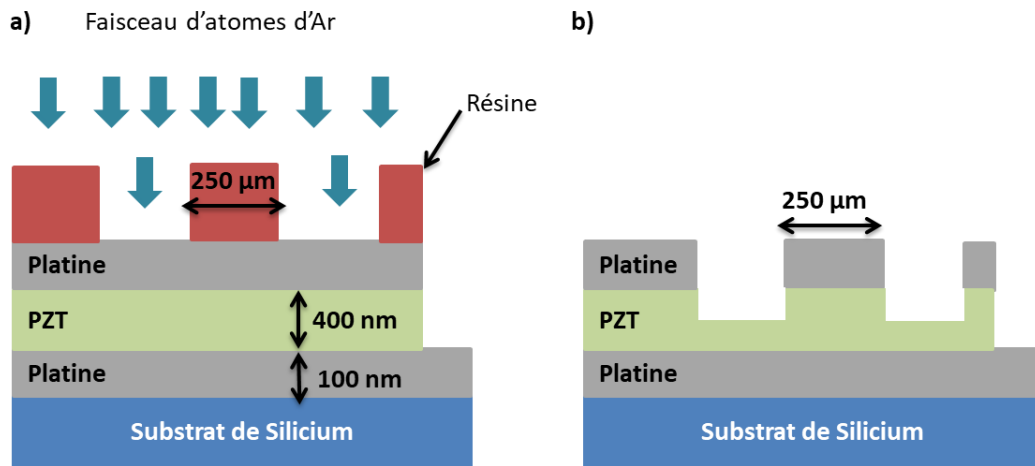
#### II.4.2. La gravure.

Après insolation de la résine, l'échantillon est gravé par la technique de gravure physique par faisceau d'atomes d'argon, afin de définir les zones constituées des couches actives (PZT) et les électrodes (platine). La résine non révélée va protéger les zones que l'on ne souhaite pas graver.

Le principe de la gravure physique par faisceau d'atomes d'argon est le même que celui de la pulvérisation cathodique, à la seule différence que les ions  $\text{Ar}^+$  sont neutralisés par les électrons à la sortie du canon. De l'argon, introduit dans une petite chambre fixée à la machine de gravure (Figure II.11), est ionisé en ions  $\text{Ar}^+$  par des électrons émis par un filament. Ces ions sont ensuite accélérés à l'aide d'un champ électrique et neutralisés à la sortie de la chambre par un second filament émettant des électrons. Ce faisceau d'ions neutralisés vient bombarder l'échantillon placé sous vide secondaire dans l'enceinte principale, sur un porte-substrat tournant sur lui-même et incliné de  $35^\circ$  par rapport à l'incidence du faisceau. La matière arrachée est analysée par un spectromètre de masse qui donne en temps réel l'évolution de la gravure. Nous gravons l'échantillon en fonction de la profondeur souhaitée. Après gravure, la résine non révélée est dissoute dans un bain d'acétone, laissant ainsi des plots de platine sur le film de PZT (Figure II.12.b)).



**Figure II.11** : Machine à graver par faisceau d'atomes d'argon.



**Figure II.12** : a) gravure d'un échantillon de Pt/PZT/Pt par faisceau d'Ar et b) aspect de profil après gravure et dissolution de la résine dans un bain d'acétone.

## II.5. Caractérisations électriques.

Ici nous présentons les techniques utilisées pour caractériser les propriétés électriques des films minces de Pt déposés sur substrat silicium, ensuite les techniques pour l'étude des propriétés diélectriques et ferroélectriques des dispositifs Pt/PZT/Pt d'une part, et d'autre part pour étudier les tensions induites par effet magnétoélectrique des dispositifs Terfenol-D/PZT. Pour la caractérisation des dispositifs Pt/PZT/Pt, nous utiliserons une station sous pointes (Figure II.13),



**Figure II.13** : Station sous pointes « PM5 » SÜSS Microtec.

### II.5.1. Mesure de la résistivité des films de Pt par la méthode de sonde à quatre points.

Les mesures de résistivité sont faites à température ambiante par la méthode 4 points. Premièrement, le film de Pt est gravé avec des atomes d'Ar (avec un taux de gravure autour de 35 nm/min) pour créer des micro-ponts de largeur 150, 100 et 50  $\mu\text{m}$ . Ensuite six plots de Pt sont déposés sur ces pistes par pulvérisation à la température ambiante après une préparation à la résine et lift-off. La distance entre les contacts de tension est de 300  $\mu\text{m}$ . Avec un micro-pont de largeur 150  $\mu\text{m}$ , et pour un film de Pt d'épaisseur typique de 100 nm, un courant de 1,5  $\mu\text{A}$  correspond à une densité de courant de 10 A/cm<sup>2</sup>. La mesure de la tension permet de déterminer la résistance du film et on en déduit sa résistivité grâce aux dimensions des pistes utilisées. On vérifie aussi que pour d'autres valeurs du courant (0,5 à 5  $\mu\text{A}$ ), la résistance obtenue ne varie pas.

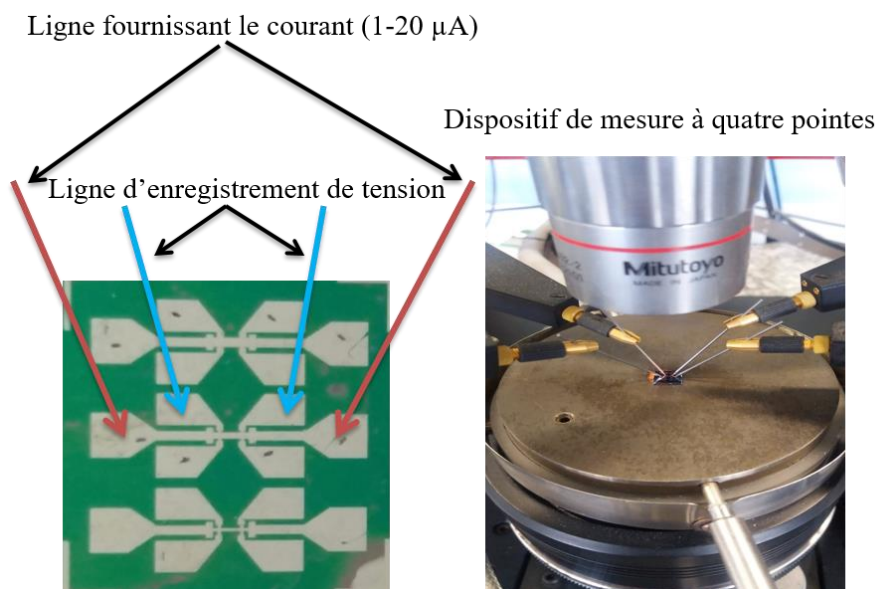
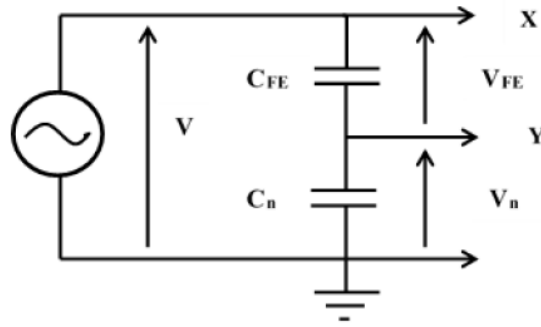


Figure II.14 : Mise en évidence de la mesure de tension par la méthode 4 points.

### II.5.2. Caractérisation des propriétés ferroélectriques et diélectriques.

#### II.5.2.1. Montage Sawyer-Tower.

Le circuit Sawyer-Tower correspond au montage en série de deux condensateurs dont l'un de référence et de capacité  $C_n$  connue (22 nF pour notre étude), le second étant l'échantillon ferroélectrique, de capacité  $C_{FE}$ , à caractériser (Figure II.15).



**Figure II.15** : Schéma du montage Sawyer-Tower.

Le principe de ce montage est simple : on soumet à ce circuit une tension sinusoïdale de fréquence fixe (500 Hz pour notre étude), puis on mesure aux bornes du condensateur ferroélectrique la densité surfacique  $D$  de charges accumulées, d'expression donnée par la relation suivante :

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $E$  le champ électrique appliqué au matériau ferroélectrique et  $P$  sa polarisation.

A noter que la polarisation  $P$  est égale à la somme de la polarisation linéaire  $P_L$  proportionnelle au champ  $E$  appliqué et de la polarisation non linéaire  $P_D$  liée au renversement des domaines ferroélectriques en fonction du champ  $E$  appliqué.  $P_L$  est donnée par la relation :

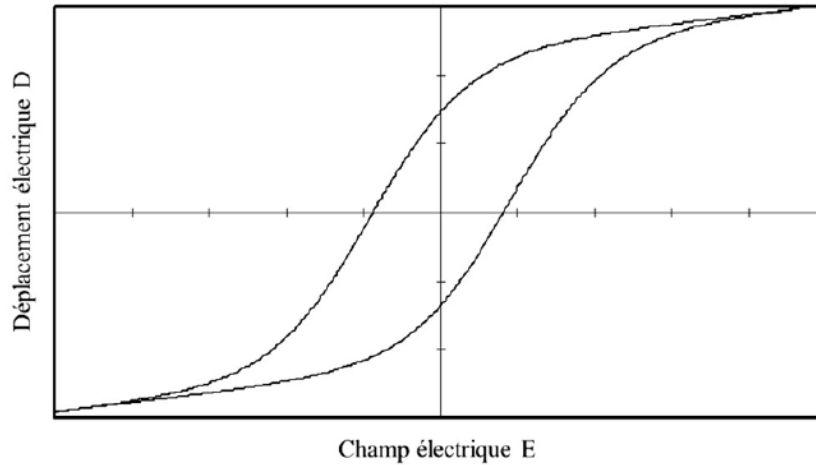
$$P_L = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E$$

Avec  $\chi$  la susceptibilité linéaire électrique du matériau ferroélectrique.

D'autre part,  $\varepsilon_r = \chi + 1$ , avec  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique du matériau, ce qui conduit à :

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E + P_D$$

Pour le cas d'une réponse de polarisation non linéaire des domaines, le cycle d'hystérésis du déplacement électrique en fonction du champ  $E$  appliqué correspond à la Figure II.16.



**Figure II.16** : Cycle d'hystérésis d'un condensateur de matériau ferroélectrique. Figure extraite de la référence [18].

Les mesures des cycles  $D(E)$  sont réalisées à l'aide d'un oscilloscope numérique à mémoire (Tektronics) relié à un ordinateur. L'acquisition des données est faite à l'aide du logiciel Open Choice Desktop. Lorsqu'on mesure la tension  $V_n$  (sur la voie Y de l'oscilloscope) aux bornes du condensateur  $C_n$ , on peut déterminer la charge  $Q_{FE}$  du film ferroélectrique en considérant que le circuit capacitif est un circuit idéal et en négligeant les courants de conduction aux bornes des condensateurs. Cette idéalisation du circuit nous permet d'écrire que :

$$Q_{FE} = Q_n$$

Avec  $Q_n$  la charge aux bornes du condensateur de référence.

De plus,  $Q_n = C_n \cdot V_n$  et  $Q_{FE} = D \cdot S_{FE}$  avec  $S_{FE}$  la section des plots sur le film ferroélectrique. On aboutit donc à la relation de la densité surfacique des charges :

$$D = \frac{C_n \cdot V_n}{S_{FE}}$$

On mesure directement le champ électrique  $E$  du film ferroélectrique sur la voie X de l'oscilloscope. En utilisant la loi des mailles, on peut écrire :

$$V = V_{FE} + V_n$$

Avec  $V$  la tension sinusoïdale appliquée aux bornes du circuit et  $V_{FE}$  la tension aux bornes du condensateur du film ferroélectrique.

En tenant compte que la valeur de la capacité  $C_n$  du condensateur de référence est très grande (22 nF) devant celle de la capacité du film ferroélectrique (l'ordre de grandeur est de 1 nF), nous pouvons écrire :

$$V \approx V_{FE}$$

En supposant que le champ électrique  $E$  est uniforme dans le film, on peut écrire :

$$E = \frac{V_{FE}}{d} \approx \frac{V}{d}$$

Avec  $d$  l'épaisseur du film ferroélectrique.

### II.5.2.2. Mesure de capacité.

Les mesures de capacité sont réalisées à l'aide d'un impédancemètre (HPAgilent 4284A) relié à un ordinateur. Ce branchement permet d'effectuer les mesures de  $C(V)$  et de  $C(f)$ . Par définition, la variation des charges accumulées par rapport à la variation de la tension aux bornes d'un condensateur donne sa capacité. On peut donc écrire :

$$C = \frac{\delta Q}{\delta V}$$

On effectue la mesure par superposition d'un signal sinusoïdal  $V(t)$ , d'amplitude fixée à 50 mV et de fréquence variable ( $500 \text{ Hz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$ ), avec une tension continue  $V_0$ . En rappelant que :

$$Q = D \cdot S_{FE}$$

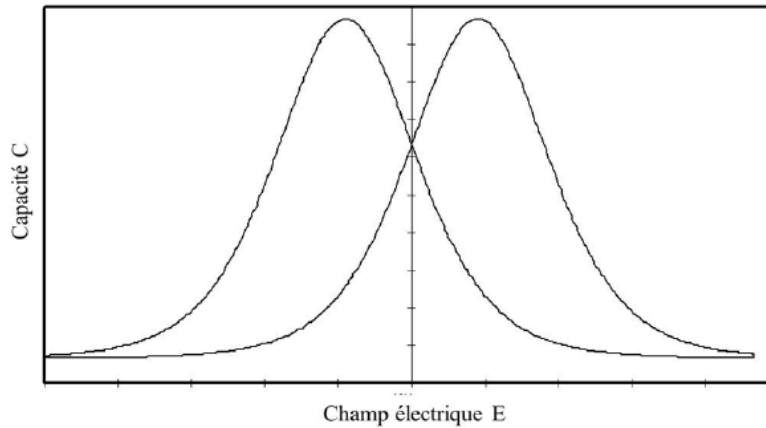
Et :

$$V_{FE} = E \cdot d$$

On en déduit la capacité :

$$C \cong \frac{S_{FE}}{d} \cdot \frac{\delta D}{\delta E}$$

La capacité correspond à la pente en tout point du cycle de polarisation  $D(E)$  (Figure II.16), autrement dit elle dépend des variations de la densité surfacique des charges en fonction du champ électrique.



**Figure II.17** : Variation de la capacité d'un film ferroélectrique en fonction du champ électrique. Figure extraite de la référence [18].

### II.5.3. L'amplificateur lock-in.

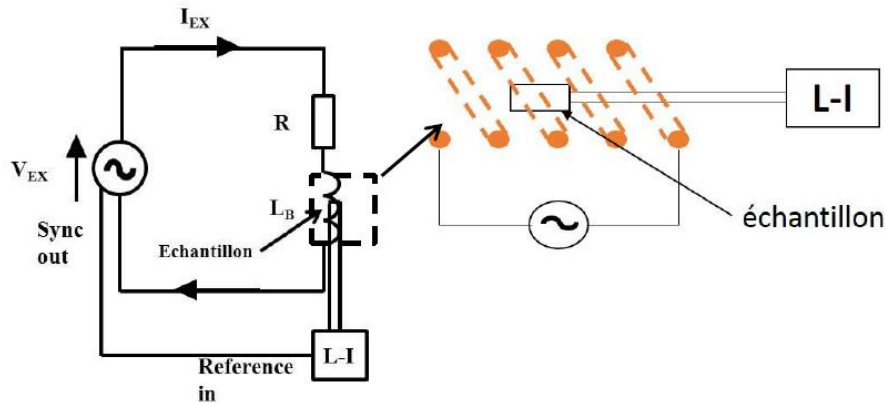
L'amplificateur lock-in est utilisé pour quantifier l'effet magnétoélectrique des dispositifs Terfenol-D/PZT. Cet appareillage permet de détecter des tensions alternatives qui peuvent être faibles, du volt jusqu'au nanovolt. On peut aussi le basculer en mode ampèremètre pour la détection des faibles courants, jusqu'au nanoampère. Nous avons utilisé le lock-in modèle SR850 DSP de marque Stanford Research [192]. Ce système de détection possède la particularité qu'on peut effectuer des mesures en utilisant une fréquence de référence d'un autre système (un générateur de tension dans notre cas), ce qui permet de filtrer l'ensemble des signaux excepté le signal de référence et d'exclure un grand nombre de signaux parasites. Les étapes pour réaliser le montage et les mesures de l'effet magnétoélectrique ont été détaillées lors de la thèse de Joris More-Chevalier [18].

### II.6. Méthode de mesure du coefficient magnétoélectrique direct (ME).

Le système de mesure de couplage ME permet de mesurer les variations de tension  $\delta V$  induites aux bornes du film piézoélectrique par l'application d'une excitation magnétique alternative  $\delta H$  sur le film piézo-magnétique, ainsi le coefficient magnétoélectrique direct  $\alpha_{ME}^H$  peut être déduit.



Le dispositif de mesure comporte un générateur de tension sinusoïdale, une bobine permettant de créer le champ magnétique, une résistance, et un système de détection synchrone dit lock-in amplifieur (noté L-I) (Figure II.18).



**Figure II.18** : Schéma du système de mesure de couplage magnétoélectrique, et grossissement sur l'échantillon introduit dans la bobine. Figure extraite de la référence [18].

Le générateur délivre un courant d'excitation qui crée un champ magnétique grâce à une bobine excitatrice d'inductance  $L_B = 24 \mu\text{H}$  (longueur de la bobine 3,8 cm, rayon de 0,6 cm et 80 spires), montée en série avec une résistance  $R$  de  $10 \Omega$ . L'échantillon quant à lui est introduit dans la bobine excitatrice. La sortie du générateur est reliée à l'entrée « Reference in » du L-I, ce qui permet de synchroniser la fréquence d'excitation à celle de mesure pour éliminer les signaux parasites ayant une fréquence distincte de celle de  $V_{EX}$ . La résistance de  $10 \Omega$  permet de maintenir constant le courant délivré par le générateur dans une gamme de fréquences de 1 Hz à 10 kHz. Au-delà de 10 kHz, l'impédance de la bobine n'est plus négligeable et le courant délivré par le générateur diminue.

Le champ magnétique  $B$  est créé dans la bobine à partir du courant  $I_{EX}$  qui la traverse. Au centre de la bobine, nous avons :

$$B = \frac{L_B I_{EX}}{NS} \times \frac{l/2}{\sqrt{r^2 + l^2/4}}$$

Avec  $N$  le nombre de spire,  $S$  la surface d'une spire,  $l$  la longueur de la bobine, et  $r$  son rayon. Lors des mesures ME, des courants de 50 mA et 100 mA sont utilisés, ce qui correspond respectivement à des valeurs de champ magnétique  $B$  de  $1,2 \times 10^{-4}$  T et  $2,4 \times 10^{-4}$  T, ou à

des valeurs d'excitation H de 1,2 et 2,4 Oe. L'étalonnage de cette bobine est fait avant de faire les mesures, afin de vérifier que la bobine délivre exactement le champ magnétique souhaité.

L'amplificateur L-I directement branché avec les fils de mesure sur l'échantillon, permet de mesurer la tension et le courant délivré par celui-ci lorsqu'il est excité par le champ magnétique B créée, d'où la mise en évidence de l'effet magnétoélectrique direct.

Lors des premières mesures du coefficient ME, il avait été observé que les mesures étaient perturbées par la présence de tensions parasites venant des courants de Foucault. Différentes expériences réalisées au cours de la thèse de Joris More-Chevalier ont permis de montrer que l'effet ME se comporte comme un générateur de tension [18,193]. La tension ME peut alors être séparée des tensions dues aux effets parasites (issues des courants de Foucault) en utilisant une méthode simple [18]. Celle-ci consiste à relever la tension de l'échantillon placé seul dans la bobine et relié au Lock-in, soit  $V_1$ , d'autre part à effectuer une deuxième mesure *en ajoutant en série, entre le lock-in et l'échantillon, un condensateur ordinaire de capacité identique à celle de l'échantillon*, soit  $V_2$ . Le calcul permet alors de montrer que la tension ME recherchée vaut  $V_{ME} = V_2 - 2V_1$ . Cette méthode simple, qui permet d'éliminer totalement les tensions parasites indésirables, a donc été utilisée dans cette thèse pour les mesures de coefficient ME qui ont pu être réalisées. Le coefficient ME direct est obtenu à partir de la tension mesurée, de la valeur de l'excitation magnétique H produite par la bobine et de l'épaisseur d du film ferroélectrique par :

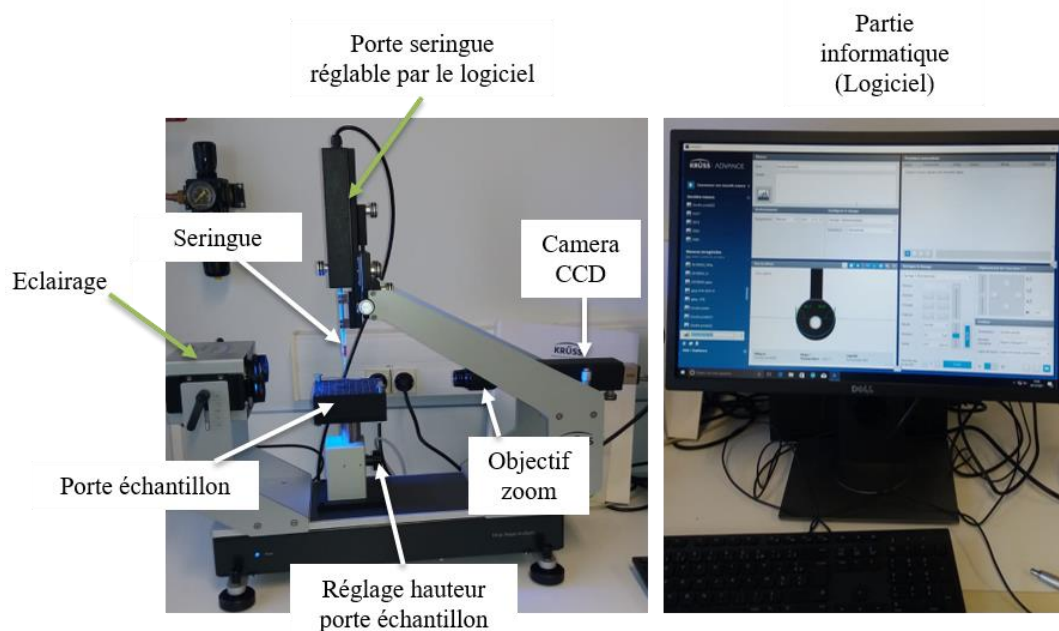
$$\alpha = \frac{V_{ME}(mV)}{H(Oe) \times d(cm)}$$

## II.7. Appareillage de mesures d'angles de contact

Une partie de cette thèse a été consacrée à la caractérisation de l'énergie de surface des substrats utilisés pour le dépôt des films. Pour aboutir à la détermination de l'énergie de surface d'un substrat, nous avons d'abord réalisé des mesures d'angle de contact ou de mouillabilité des substrats à l'aide d'un instrument optique de type DSA 25- Krüss GmbH. Cet appareil permet d'analyser la forme de la goutte d'un liquide posée sur une surface plane, sa description est présentée dans la Figure II.19. Plusieurs paramètres sont contrôlés avant de commencer les

mesures comme : l'éclairage, le contraste, la netteté de l'image, l'agrandissement, et le volume de la goutte.

La méthode de goutte d'eau posée, ou sessile drop fitting, a été utilisée pour mesurer les angles de contact. Cette méthode adapte l'équation de Young sur les contours courbes de la goutte et l'angle de contact est donné à partir de la tangente au point triple solide-liquide-vapeur. Le procédé de mesure de la goutte est le suivant : à la température ambiante, on dépose sur un substrat une goutte de liquide de volume  $0,5 \mu\text{L}$  à l'aide d'une micropipette. Une caméra vidéo capture une image de la goutte/substrat à  $t = 2, 4, 6$  et  $8$  secondes après le dépôt de la goutte sur le substrat ( $t = 0$ ). La valeur d'angle de contact à gauche, à droite et la moyenne, ainsi que l'écart-type sont calculés et affichés par ordinateur pilotant l'instrument via le modèle d'Young. Nous réalisons plusieurs mesures de gouttes à différents endroits sur la surface du substrat et l'angle de contact considéré est l'angle moyen de l'ensemble des mesures. Les valeurs d'angles de contact retenues pour un substrat serviront à déterminer son énergie de surface.



**Figure II.19** : Système de mesure d'angle de contact au CRISMAT avec l'appareil DSA 25- Krüss GmbH.



# **Chapitre III : Elaboration des films de Pt sur Si à l'aide de nanofeuillets de $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$**



### III.1. Introduction.

Les nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (CNO) sont au centre de ce travail de thèse. Il s'agit d'étudier les conditions de croissance des films minces permettant de réaliser les dispositifs magnétoélectriques (ME) sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Si) avec l'emploi de ces nanofeuillets comme sous-couche de germination. La réalisation des dispositifs ME commence par l'élaboration de l'électrode inférieure de Pt sur Si. Ce chapitre III est donc consacré à l'étude de l'élaboration de l'électrode inférieure de Pt sur Si en utilisant les nanofeuillets de CNO comme sous-couche de croissance. Les nanofeuillets ont déjà été largement utilisés comme sous couche de croissance pour l'élaboration des films d'oxydes pérovskites sur des substrats de verre ou de Si [10,12–16,183,184,187], mais pas encore pour l'élaboration des métaux. L'étude de la croissance de l'électrode inférieure de Pt à l'aide des nanofeuillets est donc totalement originale.

Depuis une vingtaine d'années, l'élaboration du Pt orienté (111) de bonne qualité sur substrat Si est maîtrisée au CRISMAT, en utilisant une sous-couche de croissance et d'adhérence de  $\text{TiO}_2$ , à des températures de dépôt élevées ( $> 600^\circ\text{C}$ ) [18,48,194]. Cette sous-couche sera de nouveau utilisée ici pour comparer avec la sous-couche de nanofeuillets de CNO. D'autres sous-couches telles que Ti, Ta, Zr ou  $\text{ZrO}_2$  [195,196] ont également été essayées par d'autres chercheurs, mais la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  reste la plus utilisée pour l'adhérence et la croissance de l'électrode de Pt. Le platine a une orientation naturelle (111) sur les substrats  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , et les études ont montré que l'obtention d'autres orientations ((200) ou (220)) nécessite, en plus d'ajouter de l'oxygène dans le gaz du dépôt, des températures très élevées, au-delà de  $750^\circ\text{C}$  [197,198]. Toutefois, Park *et al.* [199] ont obtenu des films de Pt orientés (200) à  $650^\circ\text{C}$  en le déposant directement par pulvérisation magnétron sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , sans sous-couche, avec un mélange de gaz  $\text{Ar}/\text{O}_2$ . Mais ces films déposés sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sans sous-couche ont souvent une faible adhérence sur ce substrat. Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude de l'influence de l'ajout d'oxygène dans le gaz plasmagène sera entreprise afin de voir s'il est possible de contrôler l'orientation du platine avec la sous-couche de nanofeuillets.

## III.2. Elaboration de l'électrode de Pt sur Si à l'aide des CNO.

### III.2.1. Conditions d'élaboration.

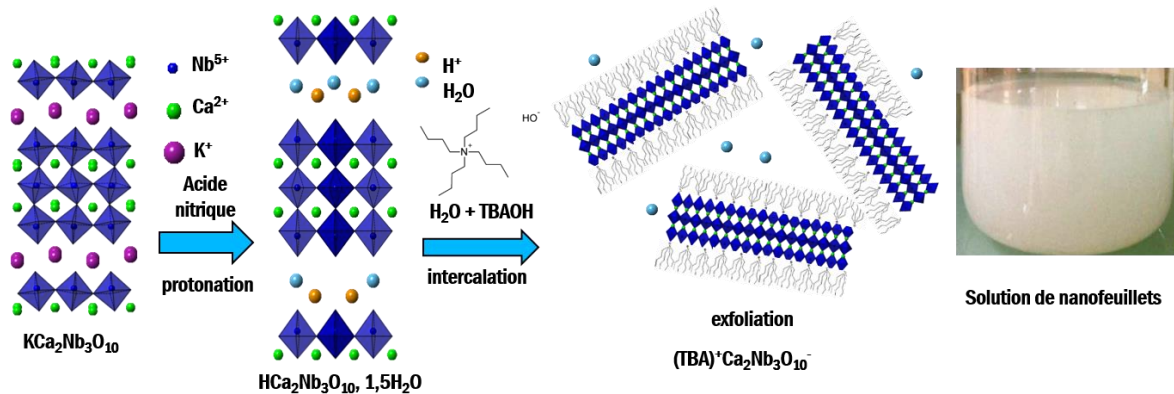
L'élaboration de l'électrode inférieure de Pt est réalisée sur les substrats de Si (100) dopé au bore. Ces substrats sont couverts d'une couche de  $\text{SiO}_2$  amorphe d'épaisseur 600 nm, obtenue par oxydation thermique, qui permet de limiter la diffusion du Si vers les films. Les sous-couches d'adhérence et de croissance de CNO et  $\text{TiO}_2$  sont déposées sur cette surface ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) avant le dépôt des films de Pt. Les cibles de Pt et Ti avec un diamètre de 4 pouces et une pureté de 99,99% sont utilisées pour la pulvérisation et le dépôt des films de Pt et de la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  respectivement. Les nanofeuillets de CNO sont synthétisés à partir des précurseurs  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Acros Organic, 99%),  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  (R.R. Normapur, 99%) et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Alfa Aesar, 99,5%).

#### III.2.1.1. Synthèse des nanofeuillets de CNO.

Nous rappelons que cette étape de synthèse et de dépôt des nanofeuillets de CNO sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , est faite par Florent Baudouin et Valérie Demange, de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) UMR 6226 CNRS/Université de Rennes 1. La Figure III.1 montre les étapes de synthèse des nanofeuillets de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$ . Ils sont obtenus à partir de poudre de  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , synthétisée par réaction à l'état solide d'un mélange de poudres de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sous air à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 10h. La poudre obtenue est ensuite agitée dans une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 6M pendant 3 jours pour remplacer les ions  $\text{K}^+$  par des protons  $\text{H}^+$  (protonation), avec changement de la solution acide toutes les 24h. Après filtration, le solide est rincé à l'eau distillée et séché sous air. On obtient la poudre protonée  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10,1,5}\text{H}_2\text{O}$ , qui est ensuite dispersée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrabutylammonium ( $\text{TBA}^+\text{OH}^-$ ) pendant 14 jours, où les protons  $\text{H}^+$  sont remplacés par les ions  $\text{TBA}^+$  dans la structure  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10,1,5}\text{H}_2\text{O}$  (intercalation), permettant ainsi l'exfoliation et la libération des nanofeuillets de  $\text{TBACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  sous forme de suspension colloïdale dans la solution. Cette solution colloïdale est ensuite versée dans une cuve pour permettre le dépôt des nanofeuillets sur le substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  selon la méthode de Langmuir-Blodgett (Drop Casting n'étant pas encore étudiée), décrite ci-après. Après dépôt des nanofeuillets, le substrat recouvert ( $\text{CNO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) est séché à  $110^\circ\text{C}$  pendant 90 min, dont 45 min sous lumière UV pour améliorer l'adhérence des nanofeuillets sur le substrat et pour détruire les résidus de  $\text{TBA}^+$ . Finalement, avant le dépôt des films minces, le substrat est à nouveau chauffé sous air à  $300^\circ\text{C}$ , pendant 1h,



pour éliminer toute présence d'eau et des derniers résidus organiques, puis il est caractérisé par AFM pour s'assurer de son bon recouvrement par les nanofeuillets.



**Figure III.1 :** Schéma de synthèse des nanofeuillets de CNO. Figure reprise avec l'autorisation de Florent Baudouin.

### III.2.1.2. Le dépôt des films de Pt.

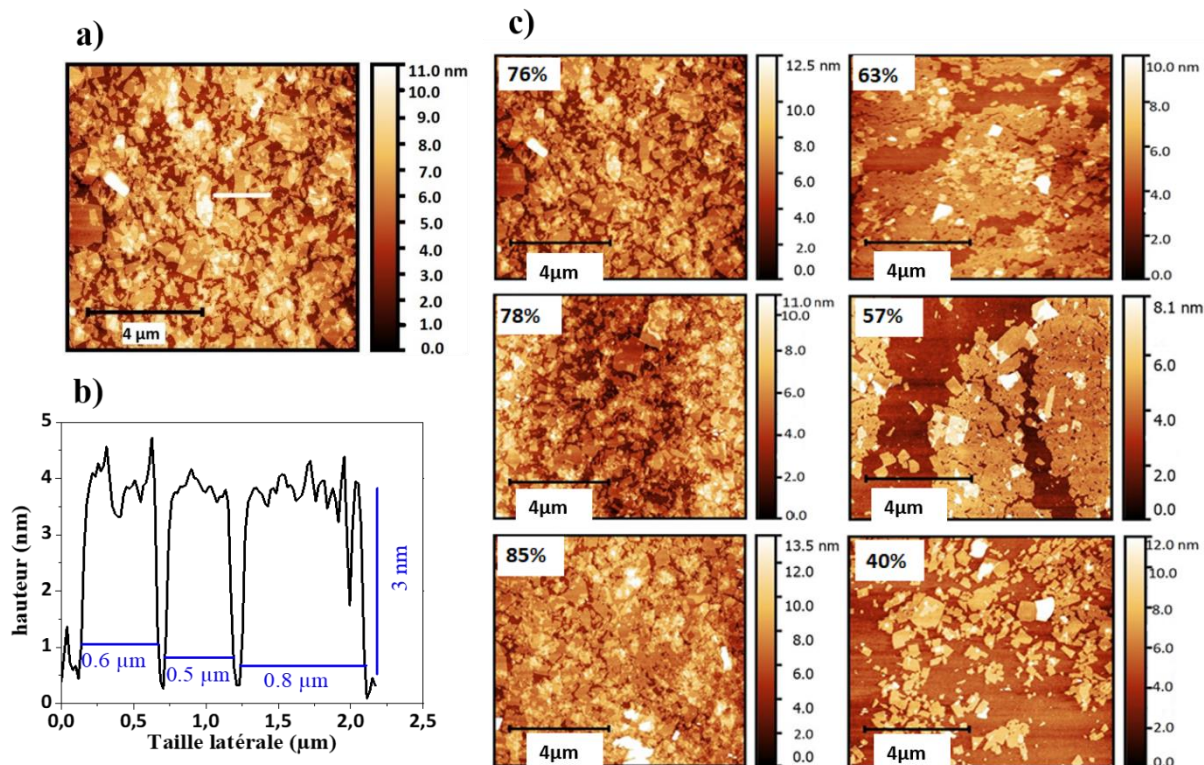
Les films de Pt sont déposés sur les substrats  $\text{CNO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $\text{CNO}/\text{Si}$ ) et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $\text{TiO}_2/\text{Si}$ ) par pulvérisation magnétron RF. Les sous-couches de CNO et  $\text{TiO}_2$  sont déposées au préalable sur le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  avec la technique de Langmuir-Blodgett (LB) et par pulvérisation magnétron RF sous vide respectivement. Les conditions de dépôt de la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  et des films de Pt sous vide sont reportées dans le Tableau III.1. Les cibles de Pt et Ti sont placées à une distance de 4 cm en vis-à-vis du porte substrat. Ce dernier est chauffé à la température de dépôt souhaitée, avec une vitesse de montée de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , suivi d'un palier de 30 min avant le dépôt et d'une descente à  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  pendant le refroidissement après le dépôt. Le taux de dépôt de la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  a été déterminé par la mesure de l'épaisseur d'une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée pendant 2h, par microscopie électronique à balayage. Ceci nous a permis de calibrer le temps de dépôt de façon à obtenir une sous-couche de  $\text{TiO}_2$  d'environ 1 nm. Les conditions de dépôt des films de Pt sur les deux types de substrats ( $\text{TiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{CNO}/\text{Si}$ ) sont identiques et les paramètres de dépôt gardés constants, sauf la température qui varie de l'ambiante à  $625^\circ\text{C}$ . L'épaisseur de Pt à 100 nm a été choisie sur la base des études antérieures qui ont montré l'importance de ce paramètre sur les propriétés des dispositifs Pt/PZT/Pt [48,55,200,201].

**Tableau III.1** : Conditions de dépôt de la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  et des films de Pt.

Type de dépôt	$\text{TiO}_2$	Pt	
Type de substrat	$\text{SiO}_2/\text{Si}$	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	CNO/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$
Température de dépôt ( $^\circ\text{C}$ )	500	de l'ambiante à 625	
Gaz	85% Ar +15% $\text{O}_2$	Ar pur	
Pression (Pa)	1,5	0,6	
Densité de puissance ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	1	1	
Taux de dépôt (nm/min)	1,5	20	
Épaisseur (nm)	1	100	

### III.2.2. Influence de la température de dépôt sur la cristallisation et la morphologie des films de Pt.

Avant le dépôt des films de Pt, la surface des substrats de CNO/Si est caractérisée par microscope à forces atomiques (AFM). La Figure III.2a) montre l'image AFM de l'un des tous premiers échantillons de nanofeuillets de CNO déposés sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  après recuit sous air pendant 1h. Les nanofeuillets recouvrant bien le substrat ont une épaisseur d'environ 1,5 à 4 nm et une taille latérale de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  (Figure III.2.b)). Ces résultats sont représentatifs de la surface entière des échantillons et sont de l'ordre de grandeur de ceux obtenus par d'autres auteurs [11,12]. La Figure III.2.c) montre les images AFM réalisées sur différents échantillons de CNO/Si avec leur taux de recouvrement, obtenus via le logiciel Image J, en ajustant les fonctions 'luminosité' et 'contraste' qui permettent de séparer les aires recouvertes par les nanofeuillets et celles non recouvertes en deux couleurs. On peut voir que le taux de recouvrement est différent d'un substrat à l'autre et varie entre 40 et 85%. D'autres auteurs ont montré que ce taux peut atteindre 95%, en optimisant les paramètres tels que la pression de surface pendant le dépôt des nanofeuillets sur le substrat par LB, ou encore en variant les agents exfoliants pendant la synthèse des nanofeuillets [11,202]. Au cours de ce travail, l'équipe de Rennes a optimisé ces dépôts de nanofeuillets par LB et les taux de recouvrement de plus de 90% ont été atteints (patrice annexe, figure 1). Pour le dépôt de nos films de Pt, nous avons utilisé de préférence les substrats bien recouverts à plus de 85% de CNO.



**Figure III.2 :** a) Image AFM d'un substrat de  $SiO_2/Si$  couvert de nanofeuillets de CNO après recuit sous air pendant 1h, b) profil de hauteur et taille latérale donnés par le logiciel Gwyddion (logiciel de traitement d'images AFM), obtenus le long de la ligne blanche sur l'image AFM en a) et c) images AFM de différents substrats de  $SiO_2/Si$  avec leur taux de recouvrement en nanofeuillets de CNO obtenu via le logiciel Image J.

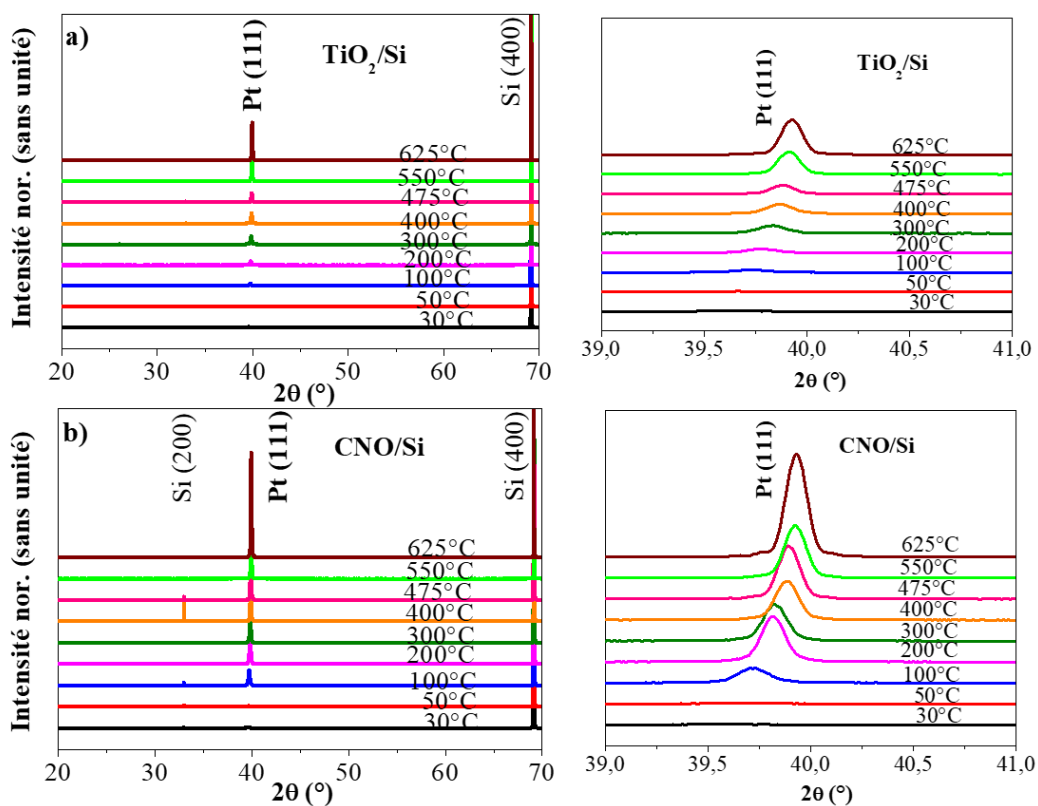
### III.2.2.1. Analyses de DRX des films de Pt (111) déposés sous Ar pur.

Les analyses par diffraction des RX montrent que le Pt a une orientation préférentielle (111) sur les deux types de substrats quelle que soit la température de dépôt. Aucune des orientations (200) ou (220) n'a été observée (Figure III.3.a) et Figure III.3.b)). Lors de l'acquisition, les mesures ont été calibrées par rapport au pic 400 du substrat (Si) et l'intensité des pics de Pt, normalisée par rapport à celle du pic de Si. Ceci permet de compenser les petites variations entre les aires des différents échantillons et de pouvoir mieux comparer les intensités d'un échantillon à l'autre. Ainsi, les mesures de diffraction montrent que de faibles pics 111 sont obtenus pour les films de Pt déposés sur substrats de  $TiO_2/Si$  entre 200 et 475°C, puis leur intensité augmente au-delà de 550°C, tandis que des pics intenses sont déjà obtenus à partir de 200°C pour les films de Pt déposés sur CNO/Si. La Figure III.4 montre que le rapport d'intensités Pt (111)/Si (400) des films de Pt déposés sur CNO/Si est toujours supérieur à ceux

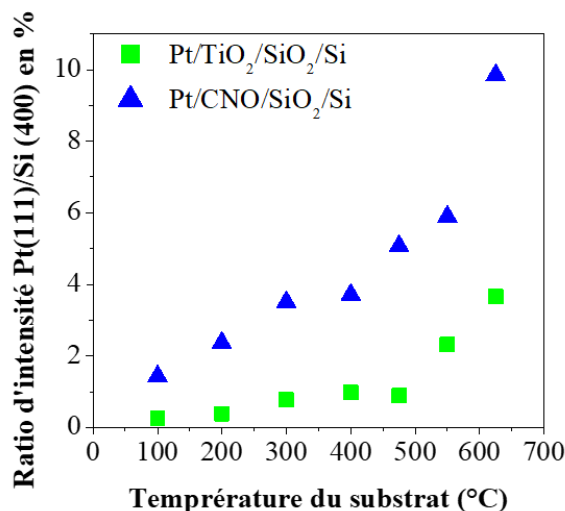
déposés sur  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ , quelle que soit la température de dépôt : ceci démontre clairement qu'une meilleure cristallisation est obtenue en utilisant le substrat de CNO/Si.

D'autre part, un décalage des pics 111 du Pt vers les grands angles (de  $39,60^\circ$  à  $39,93^\circ$ ) est observé sur les deux substrats lorsque la température de dépôt augmente. Une tendance similaire a été reportée pour les films de Pt (111) d'épaisseur 40 nm, déposés sur des substrats de verre par pulvérisation magnétron [203]. Les films étaient déposés entre 300 et  $400^\circ\text{C}$ , puis recuits sous air à différentes températures (de 500 à  $700^\circ\text{C}$ ) et le décalage du pic 111 de Pt de  $39,76$  à  $39,91^\circ$  avait été observé. Les auteurs ont attribué ce décalage à la présence de contraintes résiduelles dans les films. Nous avons étendu les mesures de diffraction des RX aux grands angles afin d'observer les réflexions (222) du Pt. Le même décalage de la raie 111 a été obtenu pour la raie 222 (Annexe, figure 2).

Notons que pour certaines mesures, le pic 200 du Si apparaît. Cette diffraction du plan (200) est interdite pour la structure cristallographique diamant du Si (100). Ce phénomène est connu sous le nom de « umweganregung » et dépend de l'orientation dans le plan (100) des échantillons [204].



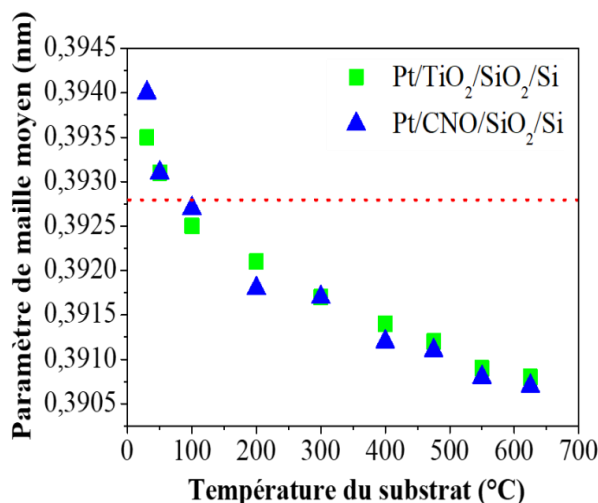
**Figure III.3** : Diffractogrammes RX des films de Pt à différentes températures de dépôt sur substrats : a)  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  et b) CNO/Si. Les figures à droite sont l'agrandissement du scan en  $2\theta$  de 39 à  $41^\circ$ , montrant le décalage de la raie (111) du Pt en fonction de la température.



**Figure III.4** : Rapport d'intensités Pt (111)/Si (400) sur les substrats de CNO/Si et TiO<sub>2</sub>/Si.

Pour la suite de l'exploitation des diffractogrammes RX, le paramètre de maille  $a$  du Pt, la largeur à mi-hauteur de la rocking curve (RC) encore appelée en anglais full width at half maximum (FWHM) et la taille des cristallites  $t$  seront évalués en valeur moyenne en considérant à la fois les pics 111 et 222 du Pt. L'intensité du pic 222 du Pt étant beaucoup plus faible que celle du pic 111, les pics 222 du Pt ne sont pas observables à 30 et 50°C. Ainsi, la moyenne des caractéristiques ( $a$ , FWHM et  $t$ ) est faite à partir de 100°C.

La Figure III.5 montre l'influence de la température du dépôt sur le paramètre de maille moyen du Pt calculé en utilisant la loi de Bragg à partir des pics 111 et 222. La ligne en trait interrompu représente la valeur du paramètre de maille du Pt (111) en massif (0,3928 nm) et correspond dans notre cas, à une température de dépôt autour de 80°C. On observe que le paramètre de maille ne varie pas avec la nature de la sous-couche, et dépend donc plus probablement des contraintes imposées par le substrat de Si à une température donnée. On observe que ces contraintes sont de deux natures : les contraintes de compression dans le plan lorsque les films sont déposés à une température inférieure à 80-100°C, ici le paramètre de maille du film de Pt est plus large que celui du Pt massif, puis les contraintes de traction dans le plan lorsque la température de dépôt augmente ( $> 100^\circ\text{C}$ ) et le paramètre de maille du film diminue, se trouvant inférieur à celui du Pt massif. Ceci correspond bien aux différents coefficients d'expansion thermique du Si ( $\approx 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et du Pt ( $\approx 8.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [196]. C'est cette variation de paramètre de maille due aux contraintes qui donne lieu au décalage des raies 111 et 222 du Pt discuté précédemment.

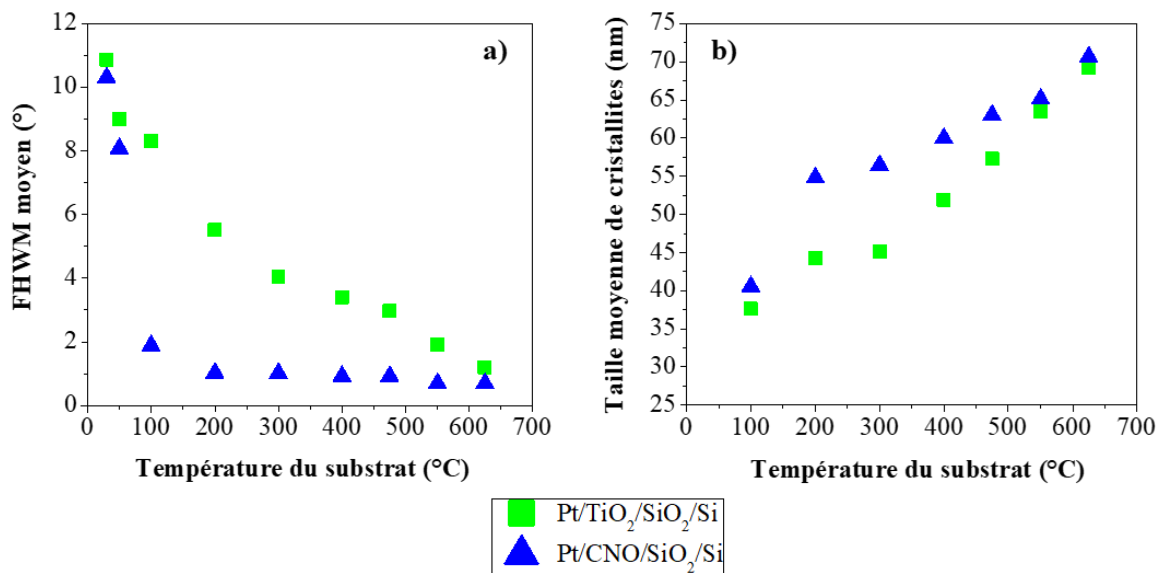


**Figure III.5** : Influence de la température de dépôt sur le paramètre de maille du Pt. Chaque point correspond à la valeur moyenne du paramètre déterminé à partir de la position des pics 111 et 222, excepté pour les films déposés à 30 et 50°C (uniquement le pic 111 est considéré). La ligne en trait interrompu donne la valeur du paramètre de maille du Pt massif.

L'influence de la température de dépôt sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) moyenne de la rocking curve est donnée sur la Figure III.6.a). La largeur à mi-hauteur de la rocking curve traduit le degré de désalignement des cristallites par rapport à la normale au plan du film. A la température de dépôt au-delà de 600°C, les films de Pt sont bien cristallisés sur les deux sous-couches ( $\text{TiO}_2$  et CNO) et les valeurs de la FWHM sont faibles et en dessous de 1,5°. Lorsque la température du substrat diminue, les valeurs de FWHM des films de Pt déposés sur  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  augmentent de façon linéaire de 1,5° à 5,5°, correspondant à des températures de 625°C et 200°C respectivement. Par contre, les valeurs de FWHM restent très faibles jusqu'à très basse température pour les films déposés sur CNO/Si, où elles sont de 0,75° à 625°C et de 1,05° à 200°C. Ainsi, **les nanofeuillets de CNO réduisent considérablement la température de dépôt requise pour obtenir des films de Pt fortement texturés**. Bien que la valeur de la FWHM du film de Pt à 100°C sur CNO/Si soit autour de 2°, son intensité diminue fortement par rapport à 200°C, montrant la limite de cristallisation avec la sous-couche de CNO.

Ces résultats sont confirmés dans la Figure III.6.b) qui montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de dépôt. La taille des cristallites diminue lorsque la température de dépôt diminue, variant de 71 nm à 625°C jusqu'à 41 nm à 100°C pour la sous-couche de CNO, et respectivement de 69 à 38 nm avec la sous-couche de  $\text{TiO}_2$ . Pour une température donnée, la taille des cristallites des films déposés sur CNO/Si est toujours

supérieure à celle des films déposés sur  $TiO_2/Si$ . L'écart est beaucoup plus prononcé à  $200^\circ C$  correspondant à la large différence de FWHM obtenue dans la Figure III.6.a), indiquant que les films sur CNO/Si sont encore bien cristallisés à basse température.



**Figure III.6 :** a) Influence de la température de dépôt sur la largeur à mi-hauteur (FWHM) moyenne de la rocking curve des pics 111 et 222, exceptés les films déposés à  $30$  et  $50^\circ C$  (uniquement le pic 111 est considéré) ; b) variation de la taille moyenne des cristallites, déterminée en utilisant la formule de Scherrer (sur les pics 111 et 222) en fonction de la température de dépôt.

### III.2.2.2. Caractérisation AFM des films de Pt (111) déposés sous Ar pur.

Les Figure III.7 et Figure III.8 donnent respectivement les images des surfaces des films de Pt déposés sur  $TiO_2/Si$  et CNO/Si observées par AFM. Dans les deux cas, la taille des grains diminue de  $271$  nm pour  $625^\circ C$  à  $51$  nm pour  $100^\circ C$  pour la sous-couche de  $TiO_2$ , et de  $306$  à  $50$  nm pour les nanofeuillets de CNO respectivement (Tableau III.2). Pour des températures élevées ( $> 500^\circ C$ ), les tailles des grains déterminées par AFM sont d'un facteur 4 plus grandes par rapport à celles déterminées par la formule de Scherrer à partir des diffractogrammes RX, mais elles tendent à devenir similaires à la température ambiante. Cette différence de taille de grains et de cristallites peut être due en partie au fait que l'AFM est une mesure de surface du diamètre des grains dans le plan, tandis que la diffraction des RX est sensible au volume. Toutefois, les caractérisations AFM montrent encore que les grains sont plus larges sur la sous-couche de CNO que  $TiO_2$  à une température donnée. **Cette augmentation de taille de grains**

et de cristallites avec la sous-couche de CNO est une confirmation qu'une meilleure qualité cristalline des films de Pt est obtenue avec les nanofeuillets.

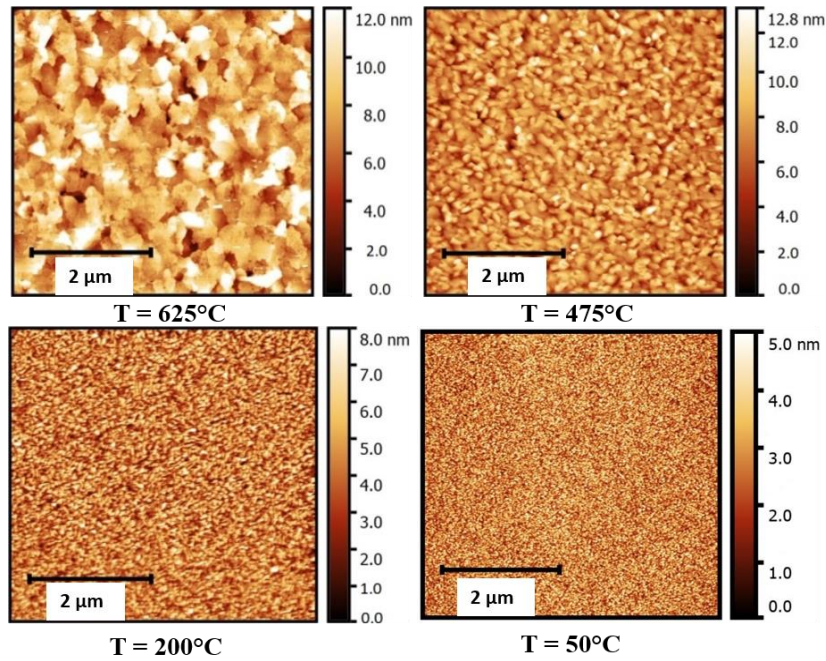


Figure III.7 : Images AFM des films de Pt déposés sur  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  à différentes températures.

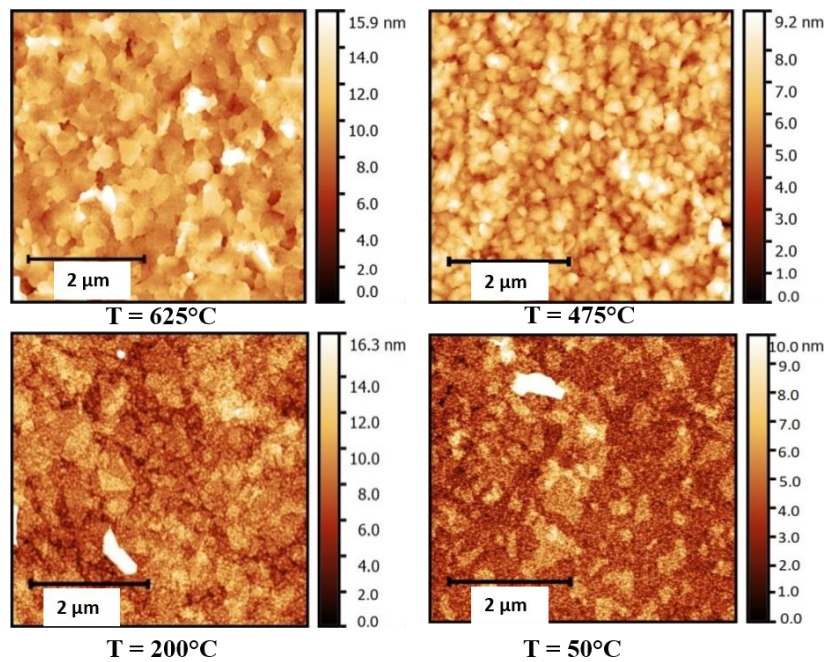


Figure III.8 : Images AFM des films de Pt déposés sur  $\text{CNO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  à différentes températures.



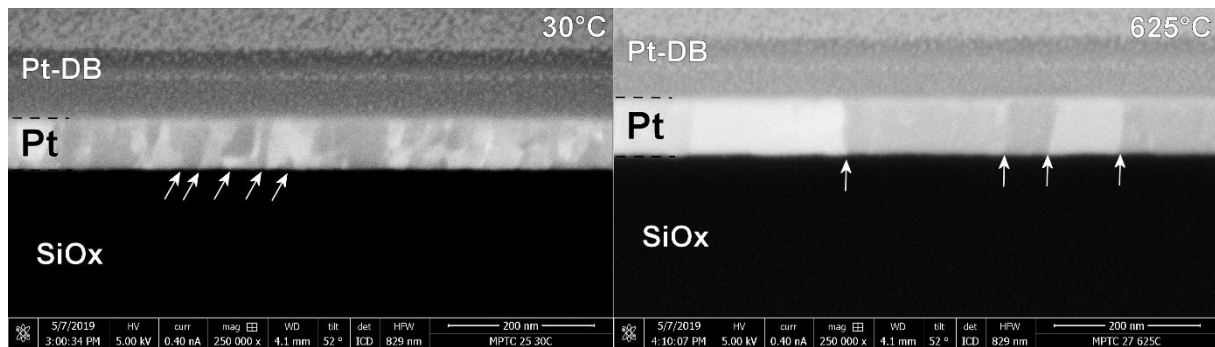
De même, en accord avec la variation de la taille des grains, la rugosité RMS des films de Pt augmente avec la température, soit de 1,1 à 2,5 nm pour des températures de 100 à 625°C respectivement dans le cas du substrat  $TiO_2/Si$  (Tableau III.2). La rugosité du  $SiO_2$  couvrant le Si est de 0,2 nm. D'autre part, la rugosité des films de Pt déposés sur CNO/Si varie entre 1,1 et 2,1 nm indépendamment de la température du substrat. Ceci est probablement dû à la rugosité de surface des nanofeuillets avant le dépôt des films de Pt qui a été mesurée entre 2 et 4 nm.

**Tableau III.2** : Taille des cristallites (déterminée par RX), taille des grains et rugosité des films de Pt (déterminées par AFM) sur les deux types de substrats. L'incertitude de ces valeurs est autour de 5%.

Température de dépôt (°C)	Taille moyenne des cristallites (nm)		Taille des grains (nm)		Rugosité RMS (nm)	
	CNO/Si	$TiO_2/Si$	CNO/Si	$TiO_2/Si$	CNO/Si	$TiO_2/Si$
625	71	69	306	271	1.9	2.5
550	65	63	288	245	1.1	2.3
475	63	57	241	156	1.2	1.6
400	60	52	120	117	2.1	1.8
300	56	45	76	61	1.6	1.6
200	55	44	70	59	2.0	1.3
100	41	38	50	51	1.9	1.1

### III.2.2.3. Caractérisation MEB des films de Pt (111) déposés sous Ar pur.

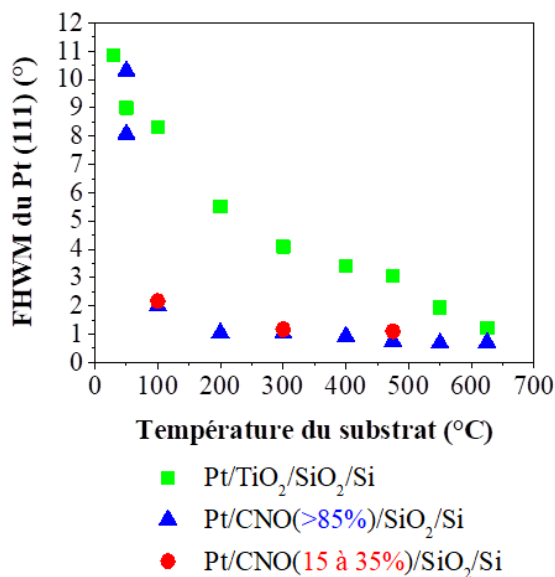
La Figure III.9 donne les images de microscopie électronique à balayage réalisées sur cross-sections (préparées au système DualBeam (DB)) des films de Pt déposés sur substrat CNO/Si à l'ambiante et à 625°C. Le film déposé à l'ambiante avec une épaisseur de 90 nm, a de très petits grains (quelques dizaines de nm de large seulement). Ces grains n'occupent pas l'épaisseur entière du film. Par contre, le film déposé à 625°C a de larges grains de 50 à 200 nm occupant l'épaisseur entière du film (100 nm). Ces observations sont en accord avec les résultats AFM : les grains présentent une taille nanométrique pour les films déposés à la température ambiante, et sont beaucoup plus larges à haute température. Les nanofeuillets sont aussi très faibles en épaisseur au point qu'ils ne peuvent pas être distingués sur ces cross-sections.



**Figure III.9** : Images MEB des films de Pt cristallisés sur substrat CNO/Si à température ambiante et à 625°C. Les flèches mettent en évidence les différences de granulométrie. Pt-DB est la couche protectrice à base de Pt déposée dans le système DualBeam.

### III.2.3. Influence du taux de recouvrement des nanofeuillets sur la cristallisation des films de Pt.

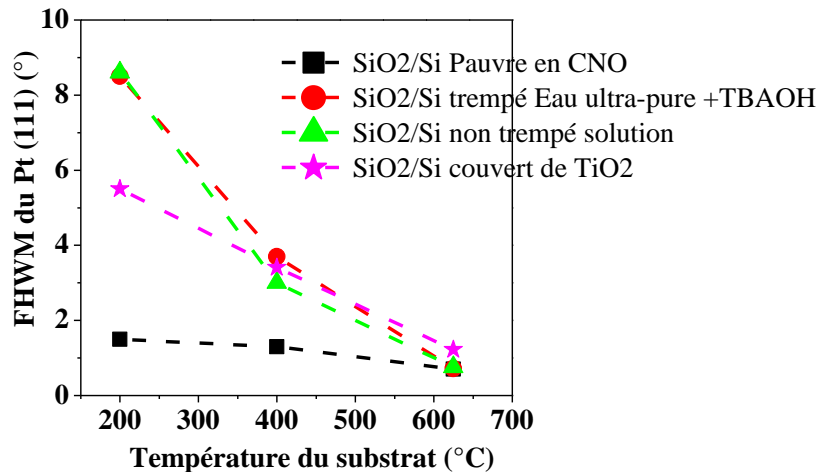
Nous avons réalisé les dépôts des films de Pt aux températures de 100, 300 et 475°C sur substrats de CNO/Si avec de faibles taux de recouvrement variant entre 15 et 35% (partie annexe, figure 3). La Figure III.10 compare les valeurs de FWHM de la rocking curve du pic 111 des films de Pt déposés sur les substrats de CNO (15 à 35%)/Si avec celles des films déposés sur CNO (> 85%)/Si et les résultats avec  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Les valeurs de FWHM sont de 1,1 ; 1,7 et 2,17° pour les films de Pt déposés sur des substrats très peu recouverts de CNO à des températures respectives de 475, 300 et 100°C, tandis que ces valeurs sont de 0,75 ; 1,03 et 2° pour des films déposés sur des substrats bien recouverts pour les mêmes températures. Ce résultat indique que les films de Pt restent aussi bien cristallisés et texturés sur les substrats peu recouverts de CNO que ceux bien recouverts à basse température, ainsi le taux de recouvrement ne serait donc pas un paramètre crucial pour le dépôt des films de Pt. Ce résultat indique aussi que la croissance des grains de Pt sur la surface non recouverte de CNO est très fortement influencée par celle recouverte sur le même substrat : il se produit comme une cristallisation « latérale » à partir des zones recouvertes de nanofeuillets. Ce phénomène est très surprenant, mais confortable pour les applications, puisqu'il permet d'obtenir de très bons films de platine, même avec des substrats assez peu recouverts de nanofeuillets.



**Figure III.10** : Comparaison des largeurs à mi-hauteur de la rocking curve du pic 111 des films de Pt déposés sur substrats  $TiO_2/Si$ , sur substrats bien recouverts de CNO (> 85%) et moins recouverts (15 à 35%). Les courbes avec les substrats  $TiO_2/Si$  et CNO (> 85%) sont reprises de la Figure III.6 .

Etant donné que les nanofeuillets de CNO cristallisent le Pt aussi bien avec les substrats  $SiO_2/Si$  bien recouverts que ceux moins recouverts, nous avons voulu vérifier si ce n'est pas uniquement la solution ayant servi de préparation des nanofeuillets qui modifie la surface du substrat  $SiO_2/Si$ , favorisant la croissance des films de Pt. Pour cela, nous avons fait des dépôts de films de Pt (avec les mêmes conditions que dans le Tableau III.1) sur les substrats de  $SiO_2/Si$  trempés dans la solution servant de fabrication des nanofeuillets de CNO, mais sans nanofeuillets, c'est-à-dire uniquement de l'eau ultra-pure + TBAOH (même concentration que la solution de nanofeuillets) pendant environ 2h. Pendant le dépôt des films de Pt, nous avons ajouté deux substrats  $SiO_2/Si$ , dont l'un est très peu recouvert de CNO et l'autre n'ayant subi aucun traitement pour faire comparaison. La Figure III.11 montre les valeurs de FWHM de la rocking curve mesurées en DRX, des films de Pt déposés sur les trois substrats  $SiO_2/Si$  (pauvre en CNO, trempé dans la solution eau ultra-pure + TBAOH, et non trempé dans cette solution) en fonction de la température. Nous avons aussi ajouté les valeurs de FWHM des films de Pt déposés sur  $TiO_2/SiO_2/Si$ . Comme on peut le voir, les valeurs de FWHM des films de Pt déposés sur substrat  $SiO_2/Si$  peu couvert de CNO restent toujours très faibles jusqu'à 200°C (soit 1,5°), tandis que celles des films de Pt déposés sur les autres trois substrat  $SiO_2/Si$  vierge non trempé dans la solution, trempé dans la solution et couvert de  $TiO_2$  augmentent fortement lorsque la

température de dépôt diminue, traduisant une moins bonne cristallisation. **Ce résultat montre que c'est l'apport des nanofeuillets de CNO qui fait bien cristalliser les films de Pt même à basse température, et non une éventuelle modification de l'état de surface du substrat  $SiO_2/Si$  une fois trempé dans la solution à nanofeuillets.**



**Figure III.11** : Valeurs de FWHM de la rocking curve des films de Pt déposés sur substrats  $SiO_2/Si$  (pauvre en CNO, trempé dans la solution eau ultra-pure +TBAOH, vierge non trempé dans la solution et recouvert d'une sous-couche de  $TiO_2$ ) en fonction de la température.

### III.3. Contrôle d'orientation de l'électrode de Pt sur substrat Si à l'aide des nanofeuillets de CNO.

Les films de Pt déposés sous argon pur sur les substrats CNO/Si et  $TiO_2/Si$  sont tous orientés (111) et ceci quelle que soit la température de dépôt. Cette orientation unique du Pt sur Si est naturelle, car le Pt, comme bien d'autres métaux (Cu, Au, Ag etc), cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) et, dans cette structure, ces métaux ont une énergie de surface minimale dans le plan (111) favorisant leur croissance dans ce plan. Dans le cas du Pt massif, l'énergie de surface pour chaque plan est :  $\gamma_{111}$  ( $977 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) <  $\gamma_{100}$  ( $1286 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) <  $\gamma_{110}$  ( $1553 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ), où  $\gamma_{hkl}$  représente l'énergie de surface du plan ( $hkl$ ) [205]. Ainsi considérant uniquement l'effet de l'énergie de surface, le film de Pt sera plus stable s'il est orienté (111).

Toutefois, dans la littérature, il a été montré que l'obtention des films de Pt avec d'autres orientations ((200) ou (220)) sur substrat Si nécessite, en plus d'ajouter de l'oxygène dans le gaz du dépôt, des températures élevées, au-delà de  $750^\circ\text{C}$  [197,198]. Or notre souhait est de

contrôler l'orientation des films de Pt tout en restant à des températures moins élevées, pour faciliter leur intégration dans la technologie silicium.

### III.3.1. Conditions adaptées pour contrôler l'orientation des films de Pt.

Nous avons modifié les conditions de dépôt sous Ar pur (qu'on appellera conditions standards) utilisées précédemment pour les films de Pt (111), afin de changer l'orientation des films de Pt sur les deux types de substrats CNO/Si et  $TiO_2/Si$ . Ces nouvelles conditions, appelées conditions adaptées, sont : une pression totale de 1 Pa, un mélange de gaz 90% Ar et 10%  $O_2$ , et une faible densité de puissance de  $0,4 \text{ W/cm}^2$  (Tableau III.3). Il serait aussi possible de changer l'orientation des films de Pt en variant son épaisseur [199,206], mais nous avons choisi de garder l'épaisseur de 100 nm comme les films de Pt (111).

**Tableau III.3** : Conditions adaptées pour changer l'orientation des films de Pt sur substrats de CNO/Si et  $TiO_2/Si$ . Nous reportons les conditions standards ayant permis l'obtention de l'orientation unique (111).

	<b>Pt sous conditions standards</b>	<b>Pt sous Conditions adaptées</b>
Gaz	Ar Pur	Ar 90% + $O_2$ 10%
Pression totale	0,6 Pa	1 Pa
Densité de puissance	$1 \text{ W/cm}^2$	$0,4 \text{ W/cm}^2$
Epaisseur des films	100 nm	100 nm
Température de dépôt	30 à $625^\circ\text{C}$	30 à $625^\circ\text{C}$

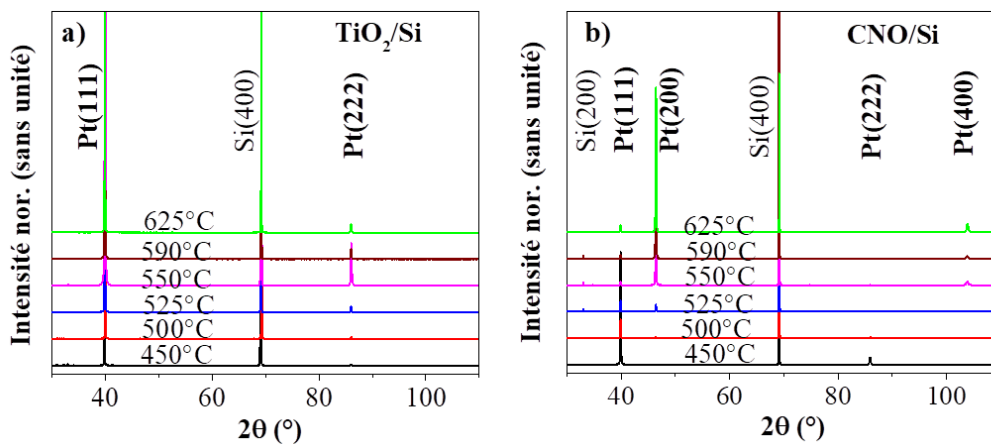
Il faut noter que, dans les conditions adaptées, les différents paramètres (faible densité de puissance, mélange de gaz et pression élevée) sont étroitement liés. Par exemple, en essayant une faible densité de puissance de pulvérisation de  $0,4 \text{ W/cm}^2$  et un mélange de gaz Ar 90% +  $O_2$  10% à la pression standard de 0,6 Pa, on aboutit à l'obtention de l'orientation unique (111) du Pt. Park *et al.* [199] ont obtenu un résultat similaire en déposant des films de Pt sur substrats  $SiO_2/Si$  par pulvérisation magnétron sous mélange de gaz Ar/ $O_2$  : l'orientation (200) du Pt n'était obtenue qu'à haute pression, au-delà de 1 Pa.

De plus, nous avons choisi une densité de puissance limitée à  $0,4 \text{ W/cm}^2$  parce qu'il n'était pas possible, avec notre chambre de dépôt, d'obtenir une orientation complète (200) au-dessus de  $0,4 \text{ W/cm}^2$ . Ahn *et al.* [207] avaient aussi rapporté que la diminution de la densité de puissance de pulvérisation favorise une meilleure cristallisation (200) des films de Pt sur substrat MgO (100).

Finalement, nous avons choisi un rapport de Ar 90% + O<sub>2</sub> 10% parce que dans la littérature, ce rapport représente le mélange de gaz optimal pour changer l'orientation des films de Pt sur différents substrats [197,198,208,209].

### III.3.2. Analyses par DRX des films de Pt (111) et (200) déposés sous conditions adaptées.

La Figure III.12 donne les diffractogrammes RX des films de Pt déposés sous conditions adaptées sur les différents substrats, en fonction de la température de dépôt. Elle montre que, lorsque les films de Pt sont déposés sur CNO/Si à une température inférieure à 500°C, seule l'orientation (111) du Pt est obtenue, et qu'un faible pic 200 apparait à partir de 500°C. L'intensité de ce pic 200 augmente avec la température de dépôt tandis que l'intensité du pic 111 diminue, indiquant que le film change son orientation de (111) vers (200) à haute température (Figure III.12.b). Par contre, pour les films déposés sur TiO<sub>2</sub>/Si, seul le pic 111 du Pt est obtenu, comme en conditions standards, quelle que soit la température de dépôt (Figure III.12.a)). Cette orientation unique (111) du Pt sur TiO<sub>2</sub>/Si sous conditions adaptées est due à la température de dépôt qui n'est pas suffisante pour cristalliser d'autres orientations. Ce résultat est bien en accord avec les travaux publiés par d'autres auteurs, qui ont montré que pour changer l'orientation des films de Pt sur substrat Si, en plus d'utiliser les conditions adaptées (haute pression, grande épaisseur, faible densité de puissance, mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub> ...) il faut être à des températures de dépôt beaucoup plus élevées (> 750°C) [197,198]. **Les mesures de diffraction présentées dans la Figure III.12 montrent clairement que les nanofeuillets de CNO jouent un rôle important dans la cristallisation du Pt (200) sur Si à une température de dépôt modérée et sous conditions adaptées.**



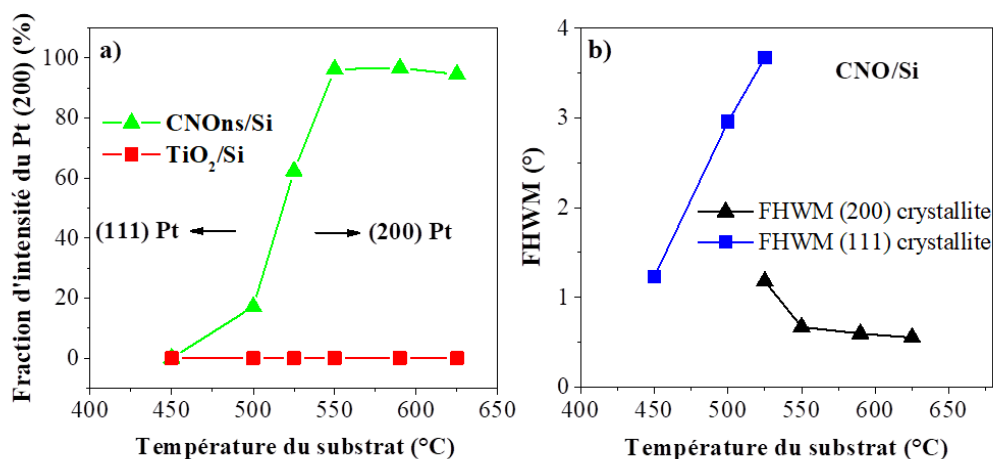
**Figure III.12** : Diffractogrammes RX des films de Pt à différentes températures de dépôt sous conditions adaptées sur les substrats de a) TiO<sub>2</sub>/Si et b) CNO/Si.

Pour évaluer le degré d'orientation (200) du Pt en fonction de la température, nous avons représenté la fraction d'intensité du pic 200 ( $f_{200}$ ) en fonction de la température de dépôt (Figure III.13.a)) calculée à partir de la formule suivante :

$$f_{200} = \frac{2 I_{200}}{I_{111} + 2 I_{200}} \times 100$$

où  $I_{111}$  et  $I_{200}$  sont les intensités des pics 111 et 200 respectivement. Le facteur 2 vient du fait qu'on tient compte de la diffraction RX de poudre du Pt massif [210] pour laquelle l'intensité de la raie 111 est deux fois celle de la raie 100. On peut clairement observer que l'orientation (111) est dominante en dessous de 500°C sur le substrat CNO/Si. Au-delà de 500°C, l'orientation du film commence à basculer de (111) à (200), et l'orientation complète (200) est obtenue à partir de 550°C. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats des films de Pt déposés par PLD sur substrat monocristallin de MgO [207,211].

L'influence de la température de dépôt sur la FWHM de la rocking curve des pics 200 et 111 du Pt pour les films déposés sur CNO/Si est reportée sur la Figure III.13.b). Aux températures supérieures à 550°C, les films orientés (200) sont bien cristallisés avec des valeurs de FWHM en dessous de 0,8°. Lorsque la température de dépôt diminue à 450°C, la valeur de la FWHM du pic 200 augmente tandis que celle du pic 111 diminue, ce qui confirme l'alignement progressif des cristallites dans le plan (111).



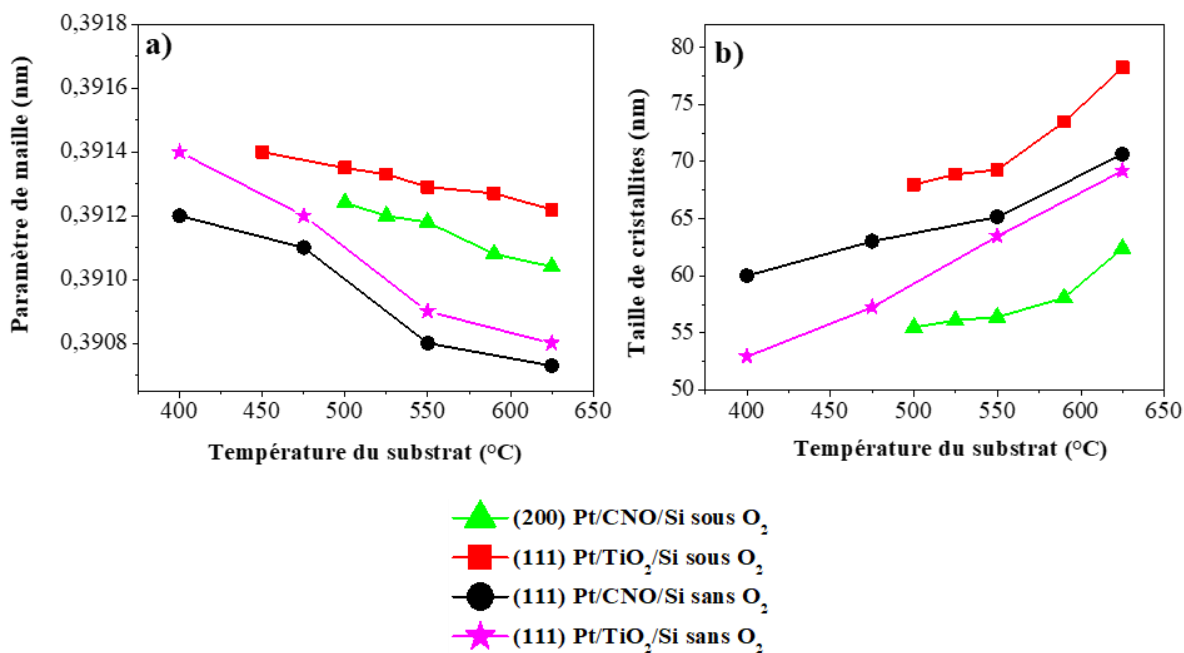
**Figure III.13** : Influence de la température du dépôt sur a) la fraction d'intensité du Pt (200) et b) la FWHM de la rocking curve des pics 200 et 111. Les FWHM de la rocking curve du pic 200 à 500°C et du pic 111 au dessus de 525°C ne sont pas données, car ces pics sont de faible intensité et très larges.

La Figure III.14.a) montre l'évolution du paramètre de maille du Pt en fonction de la température de dépôt dans la gamme de 400 à 625°C, pour les films déposés sur les deux substrats  $TiO_2/Si$  et  $CNO/Si$ , sous conditions adaptées et standards. On rappelle que pour cette gamme de températures, le paramètre de maille des films de Pt est plus faible que celui du Pt massif (0,3928 nm), et diminue avec l'augmentation de la température de dépôt. Ceci indique que les films sont tous sous contrainte de traction dans le plan. Toutefois, le paramètre de maille des films déposés sous mélange  $Ar/O_2$  est plus grand que celui des films déposés sous Ar pur. L'écart est encore plus net au-delà de 500°C où l'orientation (200) du Pt est obtenue sur  $CNO/Si$ , signifiant que l'oxygène, et probablement la puissance de pulvérisation, avec les conditions adaptées, diminuent les contraintes de traction dans les films de Pt déposés à haute température. Des résultats similaires ont été obtenus par Kim *et al.* [212] pour des films de Pt déposés sur  $SiO_2/Si$  sous mélange de gaz  $Ar/O_2$ . Ces auteurs avaient supposé que cette tendance de diminution des contraintes de traction dans les films de Pt est due à l'incorporation de l'oxygène au niveau des joints de grains.

Pour expliquer l'origine du changement de texturation ou d'orientation pour divers films métalliques, plusieurs auteurs ont montré que ce résultat peut être obtenu grâce à l'augmentation des contraintes de compression, à la diminution des contraintes de traction ou à la minimisation de l'énergie de surface [212–216]. Dans notre cas, la Figure III.14.a) montre que la diminution des contraintes de traction est obtenue pour les deux substrats, ainsi ce seul argument ne peut pas expliquer le changement d'orientation obtenu uniquement sur le substrat  $CNO/Si$ . Nous discuterons plus tard de la contribution de l'énergie de surface des sous-couches sur le changement d'orientation des films de Pt.

La Figure III.14.b) montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt. On peut voir que la taille des cristallites augmente avec la température de dépôt, indiquant une meilleure cristallisation des films. Toutefois, les cristallites orientés (200) ont une taille plus petite que ceux orientés (111), ce qui signifie que probablement la taille des cristallites dépend de l'orientation des films.





**Figure III.14** : a) Evolution du paramètre de maille et b) de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt des films de Pt déposés avec (conditions adaptées) et sans O<sub>2</sub>.

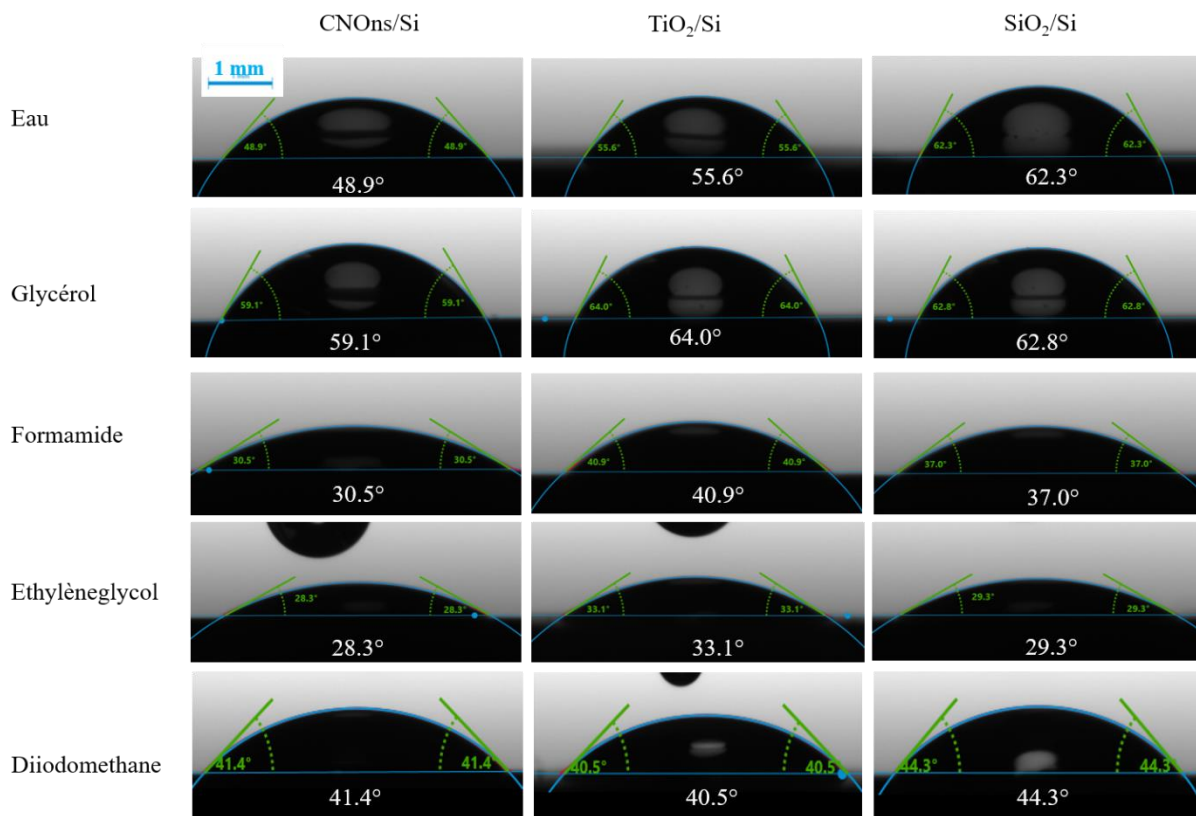
### III.3.3. Contribution de l'énergie de surface des sous-couches de CNO et TiO<sub>2</sub> sur l'orientation des films de Pt.

Selon la théorie de nucléation et croissance des films minces, l'un des paramètres qui détermine le modèle de croissance (texturation et orientation) est l'énergie d'équilibre surface-interface entre le film et le substrat [217–220]. Pour évaluer la contribution de l'énergie de surface sur la cristallisation et l'orientation des films de Pt, nous avons étudié la mouillabilité et déterminé l'énergie de surface des substrats TiO<sub>2</sub>/Si et CNO/Si, en utilisant les mesures d'angle de contact avec l'appareil 'Drop Shape Analyzer DSA 25-KRÜSS GmbH'. L'énergie de surface du silicium sans sous-couche (SiO<sub>2</sub>/Si) a été aussi déterminée pour comparaison. L'angle de contact est donné en utilisant la méthode de la goutte posée avec l'équation de Young suivante :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (1)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact,  $\gamma_s$ ,  $\gamma_{sl}$  et  $\gamma_l$  sont les énergies de surface du substrat, de l'interface substrat-liquide et du liquide respectivement. L'eau, le glycérol, le formamide, l'éthylène glycol et le diiodométhane sont utilisés pour étudier la mouillabilité. La Figure III.15 montre les

variations d'angles de contact avec les liquides pour les différents substrats. Pour quatre des liquides, nous avons mesuré les plus faibles valeurs d'angle de contact sur CNO/Si par rapport aux deux autres substrats  $TiO_2/Si$  et  $SiO_2/Si$ , indiquant qu'une meilleure mouillabilité est obtenue avec la sous-couche de CNO.



**Figure III.15** : Variation de l'angle de contact des différents liquides sur les substrats CNO/Si,  $TiO_2/Si$  et  $SiO_2/Si$ .

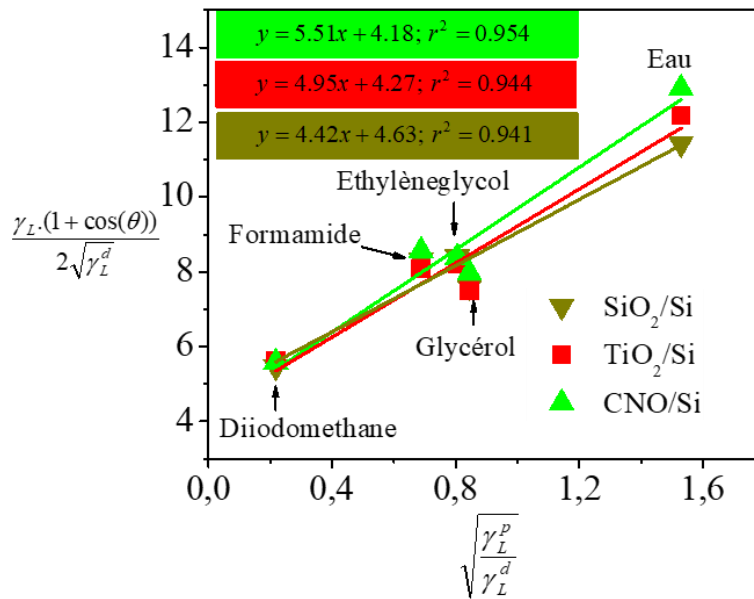
Pour déterminer l'énergie de surface des substrats, nous avons utilisé la méthode d'Owens-Wendt [221]. Cette méthode considère la moyenne géométrique des composantes dispersives ( $\gamma^d$ ) et polaires ( $\gamma^p$ ) de la tension de surface des liquides et de l'énergie de surface des solides :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2)$$

En substituant (éq2) dans (éq1), on obtient une équation de type linéaire  $y = ax + b$  (eq3) :

$$\frac{\gamma_l(1+\cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3)$$

où  $y = \frac{\gamma_L(1+\cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$  et  $x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$  contiennent les paramètres connus, notamment l'angle de contact mesuré, et les composantes dispersives  $\gamma_L^d$  et polaires  $\gamma_L^p$  des liquides. La régression linéaire de (eq3) conduit directement aux composantes de l'énergie de surface du solide :  $\gamma_s^p = a^2$  et  $\gamma_s^d = b^2$  avec  $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$  (voir les résultats du Tableau III.4 et Figure III.16).



**Figure III.16** : Régression linéaire de l'équation d'Owens-Wendt obtenue pour différents liquides et substrats.

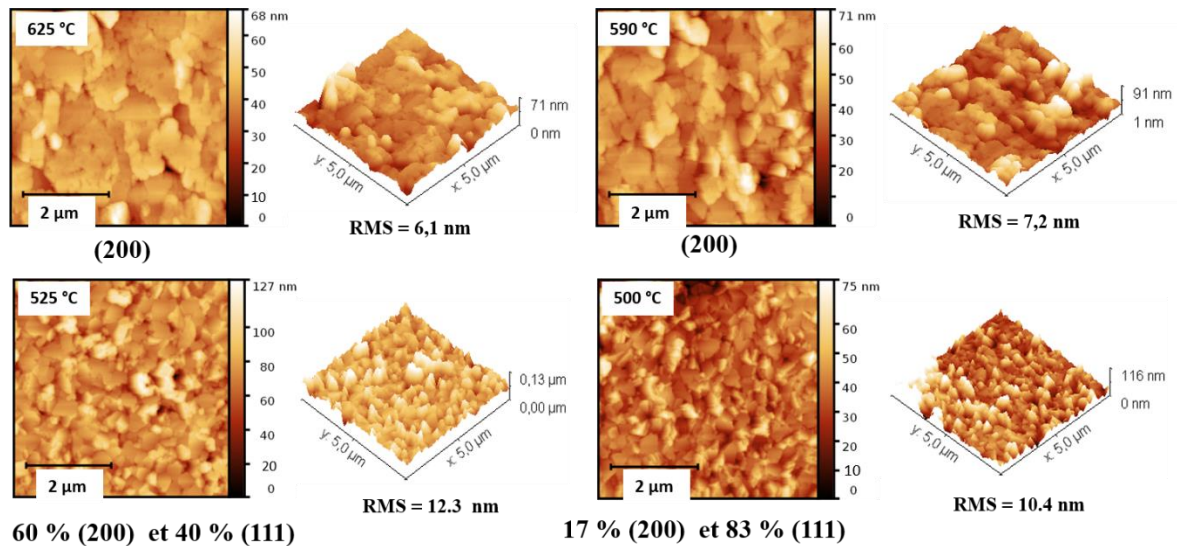
Comme on peut le voir, l'énergie de surface la plus grande de 47,8 mJ/m<sup>2</sup> est obtenue pour le substrat CNO/Si. Aucune différence significative n'est observée pour les substrats de TiO<sub>2</sub>/Si et SiO<sub>2</sub>/Si, où les valeurs d'énergie de surface sont de 42,7 et 40,9 mJ/m<sup>2</sup> respectivement. Ces valeurs d'énergie de surface sont de l'ordre de grandeur de celles rapportées par d'autres auteurs pour une sous-couche de tantale ou des substrats d'oxydes [218,220]. **Ce résultat montre clairement que la sous-couche de CNO augmente l'énergie de surface par rapport au substrat SiO<sub>2</sub>/Si.** Ceci peut contribuer à la nucléation et à la croissance des cristallites orientés (200) lorsque l'oxygène et la basse puissance de pulvérisation sont utilisés sous conditions adaptées. Cette hypothèse peut aussi expliquer la forte qualité cristalline des films de Pt (111) obtenus sur CNO/Si à basse température de dépôt comme on l'a montré précédemment (200°C et FWHM = 1,05°). Ainsi, l'augmentation de l'énergie de surface est un moyen important d'augmenter la nucléation, la croissance, et la texturation des films minces [218,220].

**Tableau III.4** : Valeurs d'énergie de surface pour chaque substrat, déduites à partir des mesures d'angle de contact utilisant la méthode d'Owens-Wendt.

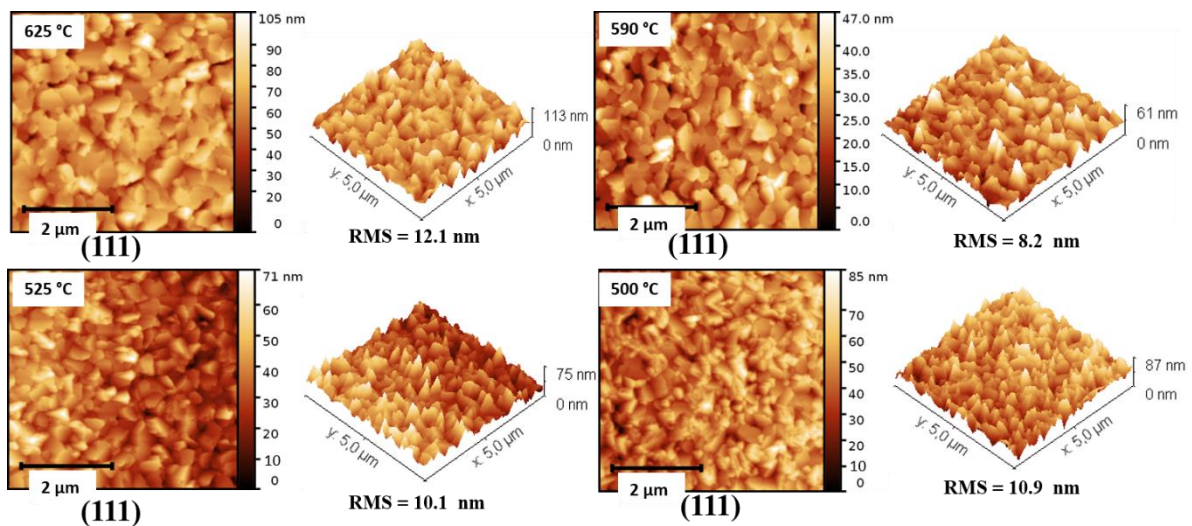
Substrat	Energie de surface (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$
SiO <sub>2</sub> /Si	21,4	19,5	40,9
TiO <sub>2</sub> /Si	18,2	24,5	42,7
CNO/Si	17,5	30,3	47,8

### III.3.4. Caractérisations AFM des films de Pt déposés sous conditions adaptées.

Les Figure III.17 et Figure III.18 montrent les images AFM et de topographie de surface des films de Pt déposés à différentes températures avec les conditions adaptées sur CNO/Si et TiO<sub>2</sub>/Si. Ces images montrent que la topographie de surface et la morphologie des grains changent avec l'orientation des films. On a une surface lisse avec une rugosité RMS de 6 à 7 nm pour l'orientation (200) pure à hautes températures, tandis que la rugosité RMS est globalement supérieure à 10 nm pour les films orientés (111) à basse température sur CNO/Si (Figure III.17) et à toutes les températures sur TiO<sub>2</sub>/Si (Figure III.18). Ceci indique que la rugosité de surface dépend principalement de l'orientation, quand les conditions adaptées sont utilisées. Toutefois, on rappelle que la rugosité de surface des films de Pt déposés sur les deux substrats sous conditions standards (avec une orientation unique (111)) est autour de 1 à 2 nm, ce qui est très faible comparé aux films déposés sous conditions adaptées. Cette différence de rugosité de surface peut provenir de l'ajout de l'oxygène, de la faible puissance de pulvérisation, ou de la haute pression utilisés dans les conditions adaptées. Ces trois paramètres peuvent réduire la mobilité des atomes de Pt à la surface des substrats et ainsi changer la rugosité des films. Par exemple, Lee *et al.* ont montré que l'oxygène peut s'incorporer dans les joints de grains du Pt ou dans le réseau pour former un oxyde de Pt et influencer sa morphologie ou la taille des grains [198].



**Figure III.17** : Images AFM et topographie de surface (à droite de chaque image) des films de Pt déposés sur CNO/Si à différentes températures de dépôt sous conditions adaptées, avec les orientations (200) et (111)

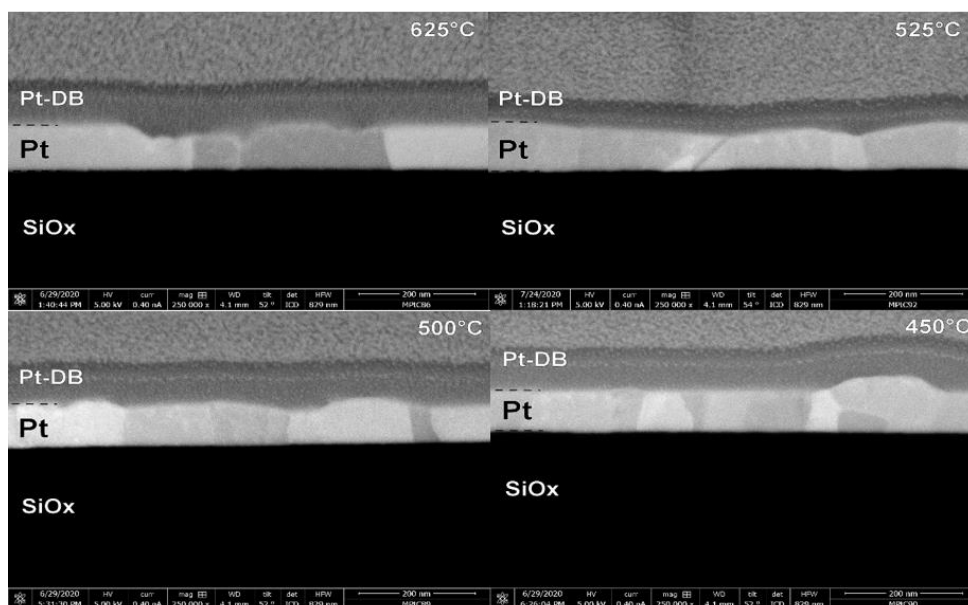


**Figure III.18** : Images AFM et topographie de surface (à droite de chaque image) des films de Pt déposés sur  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  à différentes températures de dépôt sous conditions adaptées, avec l'orientation unique (111).

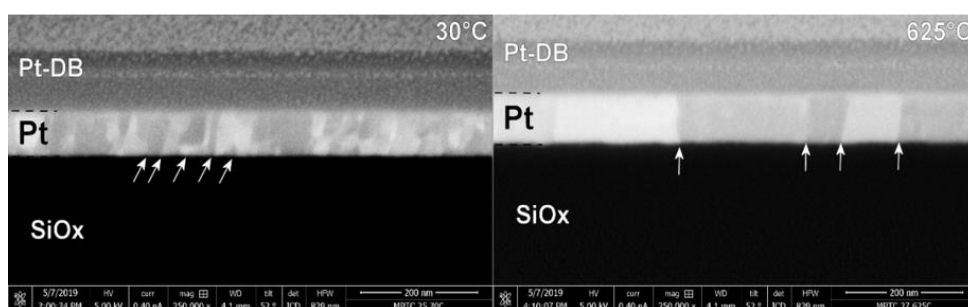
### III.3.5. Caractérisations MEB des films de Pt déposés sous conditions adaptées.

La Figure III.19.a) montre les images MEB des cross-sections réalisées sur les films de Pt déposés sur CNO/Si à différentes températures sous conditions adaptées. Les images des films déposés sous conditions standards sont ajoutées pour permettre une comparaison directe (Figure III.19.b)).

a) Pt/CNO/Si sous conditions adaptées



b) Pt/CNO/Si sous conditions standards



**Figure III.19** : Images MEB des films de Pt déposés sur CNO/Si à différentes températures sous conditions adaptées (a). Les conditions standards (b) ont été rajoutées pour comparaison d'images. Les flèches mettent en évidence les différences de granulométrie. Pt-DB est la couche protectrice à base de Pt déposée dans le système DualBeam.

Les films déposés sous conditions adaptées ont une morphologie de surface non uniforme avec une variation d'épaisseur et la présence de creux aux joints de grains. Ceci peut être dû à la haute pression ou à l'ajout d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. En revanche, les films déposés sous conditions standards ont une morphologie de surface uniforme et l'épaisseur est presque constante. Ces observations sont en accord avec les résultats AFM : les films sous conditions standards ont une rugosité de surface beaucoup plus faible que ceux déposés sous conditions adaptées. Les images MEB montrent aussi que la microstructure des films varie avec la température et la présence d'oxygène. Comme on peut voir dans le Tableau III.5, l'épaisseur des films sous conditions adaptées varie beaucoup et cela est d'autant plus marqué lorsque la

température de dépôt diminue. Le film à 625°C, avec une épaisseur de 90 à 110 nm, a de larges grains de 70 à 400 nm, et la taille des grains diminue avec la température de dépôt. Toutes ces observations montrent l'importance de l'effet de la pression plus élevée, de la faible densité de puissance ou de l'incorporation d'oxygène dans ces films sur la morphologie et leur taille des grains.

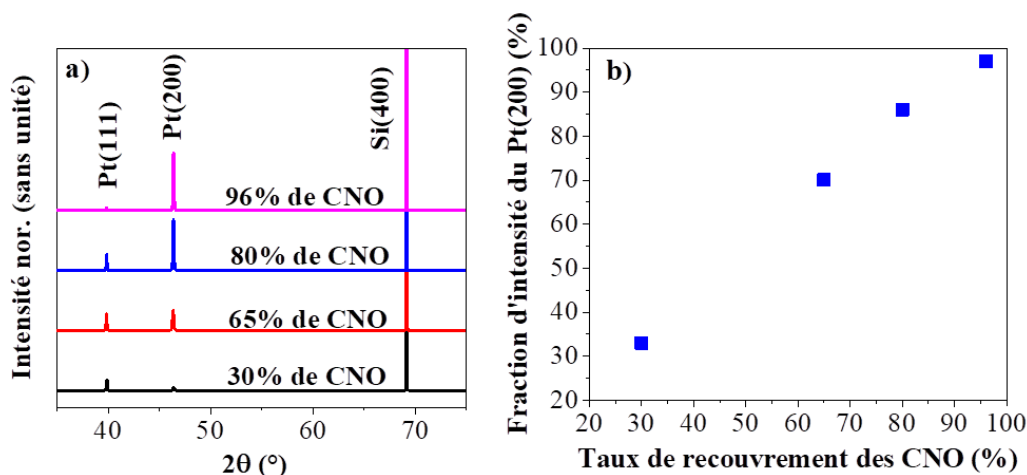
**Tableau III.5** : Résumé des images MEB des caractérisations microstructurales des films de Pt sur CNO/Si sous conditions standards et adaptées.

	Température de dépôt (°C)	Epaisseur (nm)	Taille des grains (nm)
Conditions adaptées	625	90-110	70-400
	525	70-120	50-100
	500	80-115	35-150
	450	95-140 (quelques grains)	20-100
Conditions standards	625	100	50-200
	30	90	Quelques dizaines de nm

### III.3.6. Influence du taux de recouvrement des nanofeuillets sur le contrôle d'orientation des films de Pt.

Dans le paragraphe III.2.3, nous avons vu que le taux de recouvrement des nanofeuillets n'est pas un paramètre crucial pour la cristallisation et la croissance des films de Pt (111) déposés sur CNO/Si sous conditions standards. Ici nous avons déposé des films de Pt sur substrats CNO/Si avec différents taux de recouvrement de 30%, 65%, 80% et 96% (images AFM en annexe, figure 4) sous conditions adaptées. La température de dépôt est fixée à 600°C, température permettant d'obtenir le Pt complètement orienté (200) sur substrat CNO/Si. La Figure III.20.a) donnant les diffractogrammes RX avec les différents taux de recouvrement, montre qu'à faible taux de recouvrement (30%), un faible pic 200 apparaît, alors que le pic 111 est plus intense. Au taux de recouvrement de 65%, l'intensité du pic 200 augmente alors que celle du pic 111 diminue jusqu'à ce qu'elle devienne très faible à 96% de CNO où on obtient un film de Pt complètement orienté (200). Ce résultat indique que le Pt change son orientation en fonction du taux de recouvrement de CNO. Le degré d'orientation (200) des films de Pt en fonction du taux de recouvrement est donné dans la Figure III.20.b). On observe que le degré d'orientation (200) des films de Pt est presque linéaire avec le taux de recouvrement, signifiant que l'on n'obtient du Pt orienté (200) que sur l'aire recouverte de nanofeuillets de CNO, et la zone non recouverte est cristallisée selon l'orientation (111). **Le taux de recouvrement est**

donc sélectif pour l'orientation des films de Pt sur CNO/Si, ce qui confirme que les nanofeuillets jouent un rôle clé dans le contrôle d'orientation des films de Pt.



**Figure III.20** : Diffractogrammes RX des films de Pt déposés sur substrats CNO/Si à différents taux de recouvrement, sous conditions adaptées et à la température de 600°C. b) représentation du pourcentage d'intensité du Pt (200) en fonction du taux de recouvrement.

### III.4. Influence de la température et de l'atmosphère de dépôt sur la résistivité des films de Pt.

La résistivité du Pt massif est de 10,6  $\mu\Omega.cm$  et sa résistivité en film mince est généralement supérieure à celle du massif. Le Tableau III.6 donne la résistivité des films de Pt déposés à différentes températures sur les deux types de substrats sous conditions standards et adaptées. Les films de Pt déposés sous conditions adaptées donnent des valeurs de résistivité plus faibles (13 à 20  $\mu\Omega.cm$ ) que ceux déposés sous conditions standards (18 à 24  $\mu\Omega.cm$ ). Cette diminution de la résistivité des films de Pt sous atmosphère en oxygène peut être due à la présence de larges grains dans les films observés dans les images MEB (Tableau III.5). Des résultats similaires ont été obtenus par Lee *et al.* [198] pour les films de Pt (d'épaisseur 1  $\mu m$ ) déposés sur  $TiO_2/SiO_2/Si$  par pulvérisation magnétron. Les valeurs de résistivité légèrement inférieures (10,7 à 12,7  $\mu\Omega.cm$ ) étaient obtenues pour les films de Pt avec des grains géants, déposés sous oxygène avec un ratio de 2,5 à 10% et recuits à des températures supérieures à 750°C. Qiu *et al.* [222] avaient aussi obtenu la plus faible valeur de résistivité de 1,5  $\mu\Omega.cm$  avec 15% d'oxygène, tandis qu'elle était de 29,4  $\mu\Omega.cm$  sous Ar pur pour 150 nm de Pt déposé sur MgO par pulvérisation magnétron à 700°C. L'incorporation de l'oxygène dans les films de



Pt peut changer le taux de dépôt, les contraintes, la morphologie de surface, la taille des grains, l'orientation et la résistivité. Par ailleurs, d'autres auteurs ont observé que l'ajout de l'oxygène dans les films de Pt augmente sa résistivité en raison de la formation d'oxyde de Pt [212,223]. Toutefois, dans cette étude, il n'y a pas de différence significative de résistivité pour les deux types de sous-couches en fonction de la température pour les conditions standards ou adaptées.

**Tableau III.6** : Résistivité des films de Pt déposés à différentes températures sur les deux types de substrats sous conditions standards avec l'Ar pur et adaptées avec le mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub>.

	Substrat	Température du substrat (°C)	Epaisseur du film (nm)	Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )
Pt sous conditions standards (Ar pur)	CNO/Si	625	100	18
		30	90	24
	TiO <sub>2</sub> /Si	625	110	20
		30	95	22
Pt sous conditions adaptées (Ar+O <sub>2</sub> )	CNO/Si	625	90-110	13 à 16
		450	95-140 (quelques grains)	13 à 20
	TiO <sub>2</sub> /Si	625	90-110	14 à 17
		450	95-140 (quelques grains)	13 à 19

### III.5. Conclusion.

Dans cette partie, il était question de réaliser la première étape de la fabrication des dispositifs magnétoélectriques, c'est-à-dire l'élaboration des films de Pt d'épaisseur 100 nm sur substrat de silicium en utilisant les sous-couches de TiO<sub>2</sub> et de CNO. A noter que l'utilisation de nanofeuillets pour la croissance de films métalliques n'a jamais été explorée jusqu'à présent. Les résultats obtenus ont montré que les films de Pt déposés sur les deux substrats (CNO/Si et TiO<sub>2</sub>/Si) sous conditions standards (Ar pur) ont une orientation unique (111) quelle que soit la température de dépôt (de l'ambiante à 625°C) et que, grâce aux nanofeuillets de CNO, on a des films de Pt avec une bonne qualité cristalline et une texturation à basse température, soit 200°C où la valeur de la FWHM de la rocking curve est de 1,05°. Ceci représente un gain de plus de 400°C sur la température de dépôt des films de Pt (111) sur silicium en utilisant la sous-couche ordinaire de TiO<sub>2</sub>. Pour les films de Pt déposés sous conditions adaptées (haute pression, faible

puissance de pulvérisation, mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub>) toujours sur les deux substrats, les films sont restés orientés uniquement (111) avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub> pour toute température de dépôt jusqu'à 625°C, tandis qu'avec la sous-couche de nanofeuillets de CNO, une orientation complète (200) est obtenue à partir de 550°C. Ceci représente un gain de plus de 200°C par rapport à l'orientation (200) du Pt sur silicium avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub>. Toutefois, le fait d'ajouter l'oxygène dans le gaz de dépôt, d'utiliser une faible densité de puissance et une haute pression change la morphologie de surface, la rugosité, la taille des grains et la résistivité des films de Pt sur les deux substrats. Les films déposés sous conditions adaptées ont une résistivité plus faible (13 à 20  $\mu\Omega.cm$ ) que ceux déposés sous conditions standards (18 à 24  $\mu\Omega.cm$ ). Finalement, la possibilité de déposer les films de Pt à basse température (200°C) et de contrôler leur orientation à la température modérée de 550°C sur substrat de silicium, tout ceci grâce à l'utilisation de la sous-couche de nanofeuillets de CNO, ouvre des perspectives pour l'intégration d'une grande variété d'oxydes complexes, avec des propriétés diélectriques, ferroélectriques ou magnétoélectriques intéressantes.





# **Chapitre IV : Elaboration des dispositifs Pt/PZT/Pt en utilisant des nanofeuillets de $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$**



## IV.1. Introduction.

Ce chapitre présente la deuxième étape pour la réalisation des dispositifs magnétoélectriques (ME), c'est-à-dire la croissance in-situ des films de PZT sur substrats de Pt dont l'élaboration a été décrite au chapitre précédent. Une sous-couche de nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (CNO) a été placée entre le film de PZT et le Pt à partir des empilements Pt/CNO/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (Pt/CNO/Si) et Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (Pt/Si). Ces dispositifs Pt/PZT/Pt ont été caractérisés électriquement et ce chapitre présente les résultats ferroélectriques et diélectriques obtenus. Comme nous l'avons déjà vu dans les généralités au chapitre I (paragraphe I.4.3.2), les nanofeuillets de CNO ont déjà été utilisés comme sous-couche de croissance et d'adhérence des films d'oxydes sur substrats de verre ou de silicium, en particulier le PZT [10,12,183]. Pour ce qui est de la croissance des films de PZT en utilisant la sous-couche de CNO, dans la plus part des cas, les auteurs déposent directement le film de PZT sur des films d'oxydes conducteurs préalablement déposés sur des substrats de silicium ou de verre recouverts de nanofeuillet [8,10,13,224]. A notre connaissance, une seule étude a été publiée avec des films de PZT déposés par PLD directement sur Pt/TiO<sub>2</sub>/Si couverts de CNO à 600°C [12]. Ici, nous proposons une étude en température des dépôts in-situ par PVD sur CNO/Pt/TiO<sub>2</sub>/Si afin d'explorer la capacité des nanofeuillets de CNO à faire cristalliser le PZT. Depuis plus de 20 ans, des dépôts in-situ de films de PZT sur substrats Pt/TiO<sub>2</sub>/Si ont été réalisés au laboratoire CRISMAT, en utilisant une sous-couche de TiO<sub>2</sub> entre le film de PZT et le Pt. Les résultats ont montré que la qualité de l'électrode inférieure de Pt et la quantité d'oxygène influencent très fortement les propriétés ferroélectriques des dispositifs Pt/PZT/Pt sur silicium. Nous allons poursuivre ces travaux en comparant l'effet des deux sous-couches (TiO<sub>2</sub> et CNO) sur la température de cristallisation, l'orientation des films de PZT, et les propriétés ferroélectriques et diélectriques des dispositifs Pt/PZT/Pt.

## IV.2. Polarisation théorique attendue sur les films de PZT déposés sur substrat de Pt/Si.

Avant de présenter nos travaux, rappelons les prévisions théoriques de polarisation des films minces de PZT, et en particulier pour ceux déposés sur les substrats de silicium recouverts de l'électrode de Pt (Pt/Si) concernant notre étude. Les premiers calculs théoriques de polarisation des films de PZT ont été faits par Du *et al.* [225], en se basant sur les fondements thermodynamiques permettant d'exprimer l'énergie libre élastique de Gibbs en fonction de la polarisation et des contraintes. Ils avaient pris pour modèle un film de PZT de composition

Zr/Ti (60/40) cristallisant dans une structure rhomboédrique avec les deux orientations (111) ou (100). Dans le cas des films orientés (111), il existe deux types de domaines : les domaines de type 1 où la polarisation le long de l'axe [111] est normale par rapport au plan du film, et les domaines de type 2 où la polarisation (toujours le long de l'axe [111]) forme un angle d'approximativement  $71^\circ$  par rapport à la normale au plan du film (Figure IV.1). Dans le cas où les films sont orientés (100), il n'existe qu'un seul type de domaine, car tous les axes de polarisations sont inclinés de  $54,7^\circ$  par rapport à la normale au plan du film.

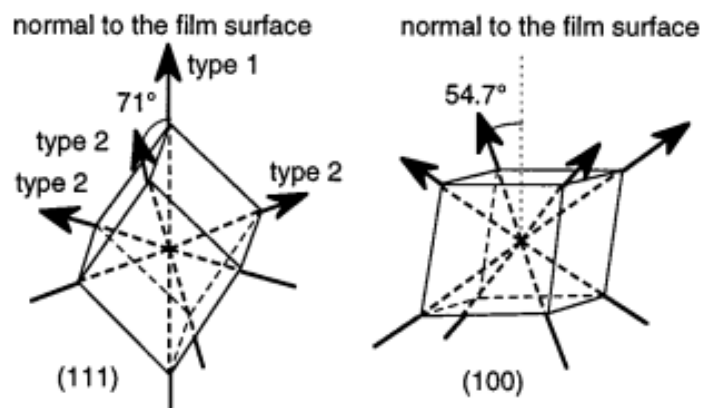
Dans le cas où le film de PZT est épitaxié (c'est le cas souvent avec les substrats d'oxyde monocristallin) avec l'orientation (111), en raison des contraintes imposées par le substrat, les domaines ferroélectriques sont uniquement de type 1, c'est-à-dire orientés le long de la normale au plan du film et la polarisation rémanente théorique calculée (notée  $P_{0(111)}$ ) est maximale et vaut  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [225]. Lorsque le film de PZT est orienté (100), les domaines ferroélectriques sont orientés à  $54,7^\circ$  par rapport à la normale au plan du film et la polarisation rémanente (notée  $P_{0(100)}$ ) se calcule comme suit :  $P_{0(100)} = P_{0(111)} \times \cos(54,7^\circ) = \frac{50}{\sqrt{3}} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , soit  $28,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [225].

Dans le cas où le film de PZT n'est pas épitaxié (c'est le cas avec les films de PZT déposés sur les substrats de silicium ou de verre), les domaines ferroélectriques sont orientés aléatoirement par rapport à la normale au plan du film. Si le film de PZT est texturé (111), l'application d'un champ électrique peut orienter les domaines dans les 4 directions possibles, soit les 3 directions à  $71^\circ$  (domaines de type 2) et la direction verticale (domaines de type 1). On pourra donc par exemple avoir  $\frac{1}{4}$  de domaine orienté le long de l'axe de type 1 et  $\frac{3}{4}$  le long des axes de type 2. Ainsi la polarisation globale ( $P_{g(111)}$ ) sera égale à la somme des contributions des quatre directions de polarisation, soit :  $P_{g(111)} = P_{0(111)} \left[ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cos(71^\circ) \right] = 24,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Si la proportion de domaines de type 1 est inférieure à 25%, la polarisation maximale peut même être inférieure à cette valeur. Enfin si le film est orienté (100), la polarisation globale ne varie pas par rapport au cas de l'épitaxie, puisque les domaines sont toujours inclinés, et la polarisation rémanente théorique globale sera :  $P_{g(100)} = P_{0(100)} = 28,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

En résumé, un film de PZT dans une structure rhomboédrique de composition Zr/Ti (60/40) a une polarisation rémanente théorique de 50 et  $28,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  respectivement dans le cas d'une épitaxie selon les orientations (111) et (100). Lorsque le film de PZT n'est pas épitaxié, la polarisation rémanente attendue peut diminuer d'au moins la moitié pour l'orientation (111), soit  $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , alors qu'elle est potentiellement inchangée pour



l'orientation (100). Ces résultats théoriques ont été confirmés expérimentalement par Leclerc *et al.* [226]. Ils avaient déposé des films de PZT (111) de composition 60/40 sur des substrats Pt(111)/LaAlO<sub>3</sub>(001) et Pt(111)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Les films étaient épitaxiés sur le substrat d'oxyde LaAlO<sub>3</sub> avec une polarisation expérimentale de 46  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , tandis que les films n'étaient pas épitaxiés sur Pt(111)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, avec une polarisation expérimentale de 19  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Ces résultats montraient bien que la polarisation des films de PZT non épitaxiés (comme pour notre étude) est réduite à moins de la moitié de la polarisation des mêmes films épitaxiés. Nous devons également garder à l'esprit que les propriétés physiques des films de PZT dépendent aussi des paramètres de dépôt et de la technique de dépôt.



**Figure IV.1** : Possibles orientations du vecteur de polarisation des films rhombohédriques orientés (111) et (100). Par simplicité, seule la direction de polarisation vers le haut est indiquée pour chaque orientation. Figure extraite de la référence [227].

### IV.3. Conditions de dépôt des films de PZT.

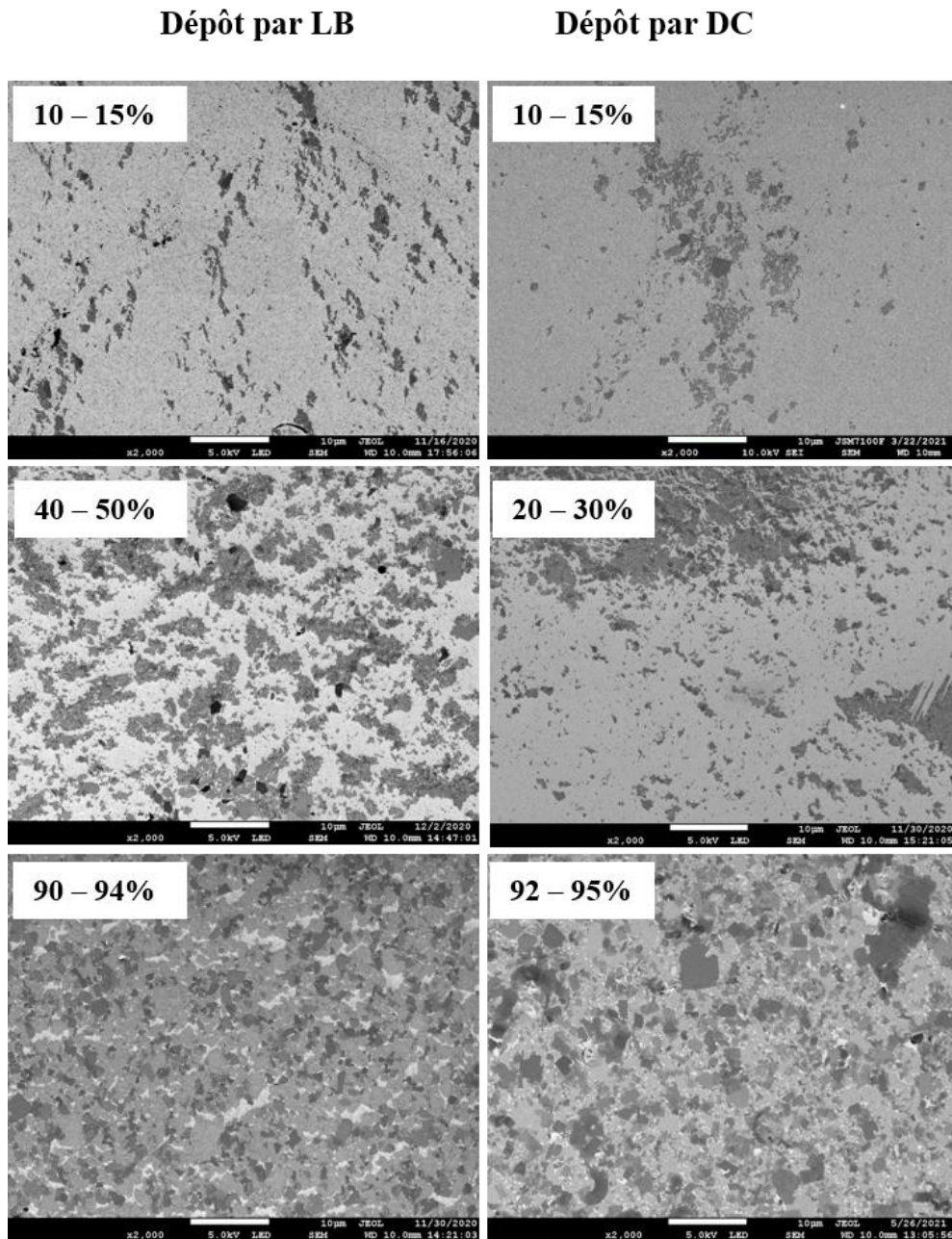
Tous les dépôts des films de PZT sur substrats de Pt (111) sont faits par pulvérisation cathodique multicibles. Les paramètres de dépôt choisis résultent de la compilation des travaux antérieurs au CRISMAT [17,18,56]. Le Tableau IV.1 donne les conditions de base de dépôt des films de PZT sur substrats de Pt (111). La température de dépôt a été variée de 600 à 475°C pour voir la limite de cristallisation des films de PZT sur la sous-couche de nanofeuillets (comme dans le cas précédent avec les dépôts des films de Pt). Un mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub> est utilisé avec différents ratio d'oxygène afin d'étudier l'influence de l'oxygène sur les propriétés des films de PZT. Par contre, la pression reste constante à 0,7 Pa et le rapport Zr/Ti proche de 52/48 durant toutes les manipulations. Certains paramètres tels que le taux d'oxygène, la

température, l'épaisseur des films et la puissance de pulvérisation de la cible de plomb (Pb) sont liés les uns aux autres. Par exemple l'épaisseur des films varie avec le taux d'oxygène (plus le taux d'oxygène est important, moins le film est épais, car le plomb est alors plus volatile), et on verra aussi que la puissance de pulvérisation du Pb doit être adaptée à la température de dépôt.

**Tableau IV.1** : Conditions de référence de dépôt des films de PZT sur substrats de Pt.

Type de dépôt	PZT
Température de dépôt (°C)	600 à 475
Gaz (Ar/O <sub>2</sub> )	5% O <sub>2</sub> , 7% O <sub>2</sub> , 10% O <sub>2</sub> , 15% O <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> ,
Pression (Pa)	0,7
Epaisseur (nm)	Entre 400 et 700
Composition PbZr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	Rapport Zr/Ti proche de 52/48

Avant le dépôt des films de PZT, les sous-couches de nanofeuillets et de TiO<sub>2</sub> sont préalablement déposées sur les substrats de Pt. La sous-couche de TiO<sub>2</sub> d'épaisseur environ 1 à 2 nm est déposée par pulvérisation cathodique RF à 500°C à la pression de 0,8 Pa avec un mélange de gaz Ar/O<sub>2</sub>. Les nanofeuillets quant à eux sont déposés à la température ambiante par les deux techniques Langmuir-Blodgett (LB) et Drop Casting (DC), puis recuits sous air à 300°C pendant 1 heure pour éliminer la présence d'eau et les résidus de molécules organiques. Après le dépôt des nanofeuillets sur Pt, les substrats sont systématiquement observés au MEB. La Figure IV.2 montre les images MEB des nanofeuillets de CNO déposés sur substrats de Pt par LB et DC. Comme dans le cas des substrats de silicium, les taux de recouvrement varient d'un substrat à l'autre et il n'y a pas de différence fondamentale de recouvrement entre les deux méthodes de dépôt de nanofeuillets. Nous verrons plus tard que ce taux de recouvrement a une influence sur la cristallisation des films de PZT. Une fois le dépôt des films de PZT terminé, l'électrode supérieure de Pt est déposée à la température ambiante et sous Ar pur (dans les conditions normales citées au chapitre III, paragraphe III.2.1.2), puis gravée grâce au système de gravure ionique, en vue de la réalisation des dispositifs Pt/PZT/Pt.

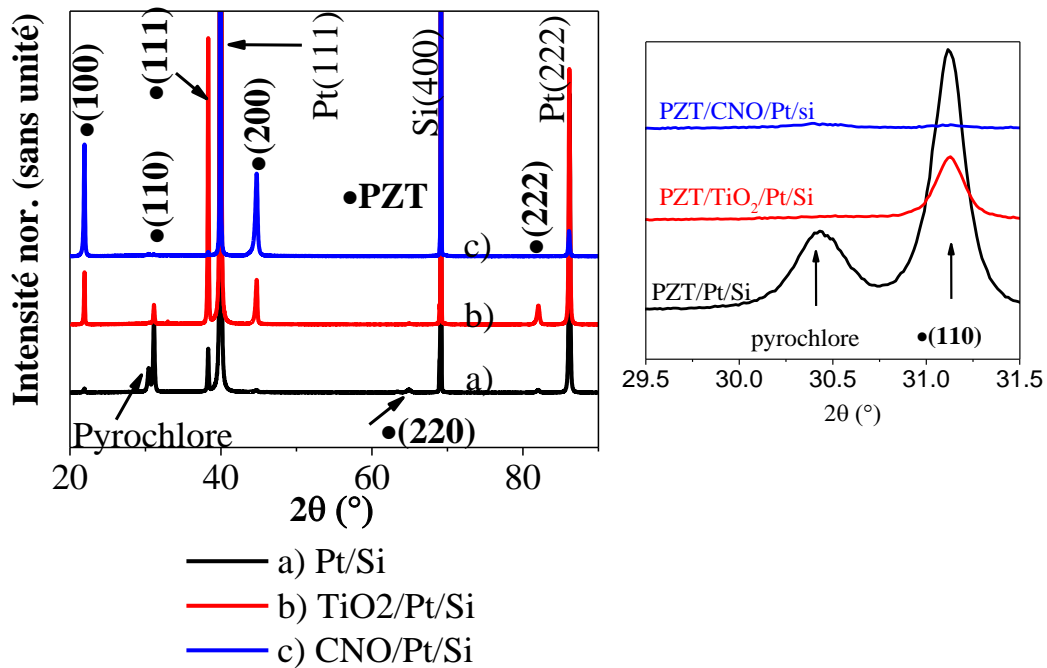


**Figure IV.2** : Images MEB des nanofeuillets de CNO déposés sur substrats de Pt(111)/Si par : à gauche Langmuir-Blodgett (LB) et à droite Drop Casting (DC), avec différents taux de recouvrement.

#### IV.4. Nécessité de la sous-couche pour la cristallisation des films de PZT sur Pt.

La première étude que nous avons faite est de déposer les films de PZT sur trois substrats de Pt(111)/TiO<sub>2</sub>/Si(400), dont l'un sans sous-couche sur le Pt (Pt/Si) et les deux autres avec sous-couche de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/Pt/Si) ou de CNO (CNO/Pt/Si). Les dépôts sont réalisés avec une proportion d'oxygène de 10% à la température de 600°C, température à laquelle on obtient une

cristallisation de la phase pérovskite du PZT sur substrats de silicium ou d'oxydes [228,229]. La Figure IV.3 donne les diffractogrammes RX des films de PZT déposés sur les trois substrats (toutes les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité du pic 400 du substrat de silicium (intensité nor.)). On observe que les substrats avec sous-couche permettent de cristalliser le PZT complètement en phase pérovskite, avec une orientation unique ( $h00$ ) pour la sous-couche de CNO et avec les trois orientations ( $h00$ ), ( $hk0$ ) et ( $hkl$ ) (majoritaire) pour la sous-couche de  $TiO_2$ . Les trois orientations sont également obtenues pour le substrat sans sous-couche, avec un pic supplémentaire qui apparaît autour de  $2\theta = 30,4^\circ$  qui est attribué à la phase pyrochlore (222) [230,231], indiquant une moins bonne cristallisation sur le substrat de Pt nu. Cette première étude montre deux résultats : la sous-couche est indispensable pour obtenir la phase pérovskite pure à  $600^\circ C$ , et la sous-couche de CNO oriente préférentiellement le PZT dans les plans ( $h00$ ). Cette orientation préférentielle ( $h00$ ) des oxydes, et en particulier du PZT, par les CNO sur substrats de silicium ou de verre a déjà été observée par d'autres auteurs [8,10,12,13].



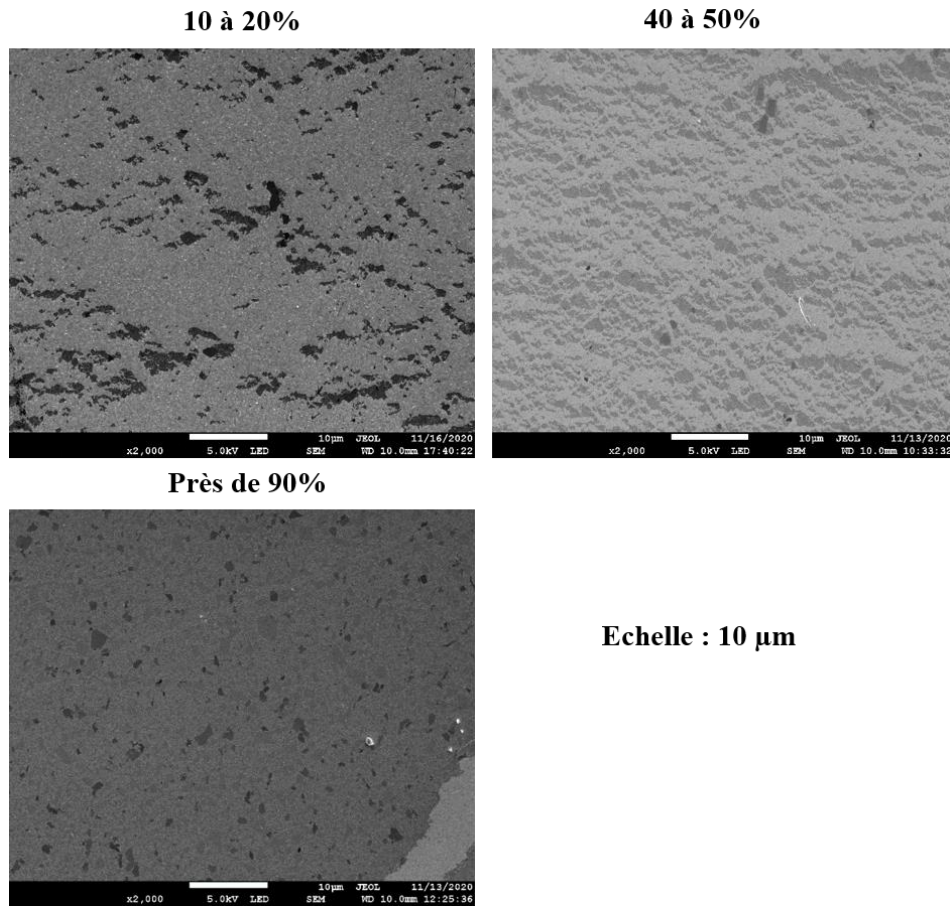
**Figure IV.3** : Diffractogrammes RX des films de PZT déposés à  $600^\circ C$  sur substrat de Pt/Si a) sans sous-couche, b) avec sous-couche de  $TiO_2$  sur Pt ( $TiO_2/Pt/Si$ ) et c) avec sous-couche de CNO sur Pt ( $CNO/Pt/Si$ ).

#### IV.5. Influence du taux de recouvrement de nanofeuillets sur la cristallisation et les propriétés des films minces de PZT.

Nous avons repris le dépôt précédent (température du substrat 600°C et 10% d'oxygène) en utilisant cette fois-ci les substrats de Pt/TiO<sub>2</sub>/Si(400) couverts de CNO, mais avec différents taux de recouvrement (10 – 20 %, 40 – 50 % et près de 90 %) (Figure IV.4). Le substrat TiO<sub>2</sub>/Pt/Si a également été utilisé comme substrat de référence. Nous attribuons les numéros suivants à ces substrats : (1), (2), (3) et (4) pour les sous-couches de TiO<sub>2</sub>, CNO(90%), CNO(40-50%) et CNO(10-20%) respectivement et ils seront toujours appelés ainsi par la suite. Le Tableau IV.2 présente les analyses EDS de la composition chimique films de PZT déposés sur chacun des substrats. Les films ayant été déposés simultanément sur les quatre substrats, la composition chimique des éléments est presque identique pour tous les substrats, avec un rapport Zr/Ti proche de 51/49.

**Tableau IV.2** : Analyses EDS de la composition chimique des films de PZT déposés sur les substrats de Pt/Si avec différents taux de recouvrement des nanofeuillets de CNO et avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub>.

Eléments	Substrats de Pt/Si couverts de			
	(1) TiO <sub>2</sub>	(2) CNO(90%)	(3) CNO(40-50%)	(4) CNO(10-20%)
Pb (%)	48,3	48,8	48,4	48,5
Zr (%)	26,4	26,6	26,2	26,2
Ti (%)	25,3	24,5	25,4	25,3
Zr/Ti	51/49	52/48	51/49	51/49



**Figure IV.4** : Substrats de CNO/Pt/Si avec différents taux de recouvrement.

#### **IV.5.1. Influence du taux de recouvrement sur la cristallisation et la texturation des films de PZT sur Pt/Si.**

Les diffractogrammes RX des films de PZT déposés sur des substrats avec différentes sous-couches sont donnés Figure IV.5.a). Pour le film de PZT déposé sur le substrat bien recouvert de CNO (substrat (2)), les pics  $h00$  de la phase pérovskite (Pv) du PZT ont de grandes intensités et on n'observe qu'un pic de très faible intensité de la phase pyrochlore (Py). Par contre, sur les substrats avec moins de recouvrement de CNO ((3) et (4)), l'intensité des pics  $h00$  de la phase pérovskite du PZT diminue avec le taux de recouvrement tandis que celle de la phase pyrochlore augmente. Pour le film déposé sur la sous-couche de  $TiO_2$  (substrat (1)), seule la phase pérovskite du PZT est observée avec les trois orientations ( $h00$ ), ( $hk0$ ) et ( $hkl$ ) (majoritaire). Ceci indique que les films sont mieux cristallisés sur les substrats avec sous-couche de  $TiO_2$  et CNO à près de 90% de recouvrement, tandis que ceux déposés sur CNO avec

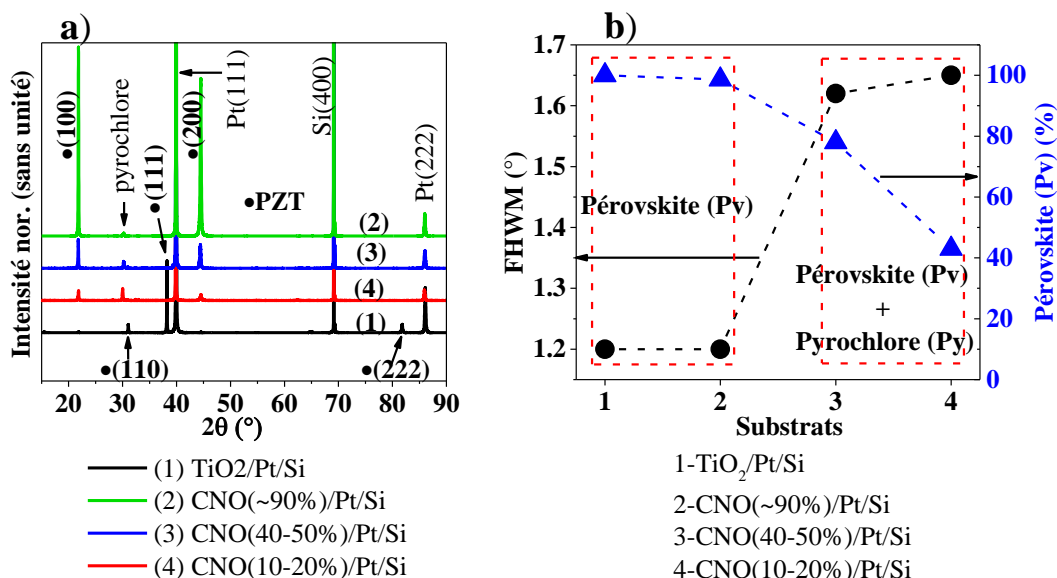
peu de recouvrement ont une cristallisation d'autant plus faible que le taux de recouvrement diminue, ce qui semble logique.

La Figure IV.5.b) montre les valeurs de largeur à mi-hauteur (FWHM) de la rocking curve des raies (100) de la phase pérovskite pour chaque substrat et le pourcentage de la phase pérovskite (Pv) dans les films pour les mêmes substrats, évalué à partir de la relation [232] :

$$P_V = \frac{IP_V}{IP_V + IP_Y} \times 100$$

où  $IP_V$  et  $IP_Y$  représentent l'intensité des pics des phases pérovskite et pyrochlore, respectivement. On observe que, lorsque les valeurs de FWHM sont minimales, le pourcentage de la phase pérovskite est maximale et inversement. Pour les films de PZT déposés sur les substrats (1) et (2), on a une valeur de FWHM de  $1,2^\circ$  avec une phase pérovskite pure à 98%, indiquant de bonnes texturation et cristallisation pour ces deux substrats. Par contre, pour les substrats (3) et (4), les valeurs de FWHM augmentent et sont au-dessus de  $1,6^\circ$ , tandis que le pourcentage de la phase pérovskite diminue, indiquant une diminution de la cristallisation et de la texturation sur ces substrats.

**Ces résultats montrent que la cristallisation et la texturation des films de PZT sont sensibles au taux de recouvrement des nanofeuillets de CNO sur les substrats de Pt/Si.**

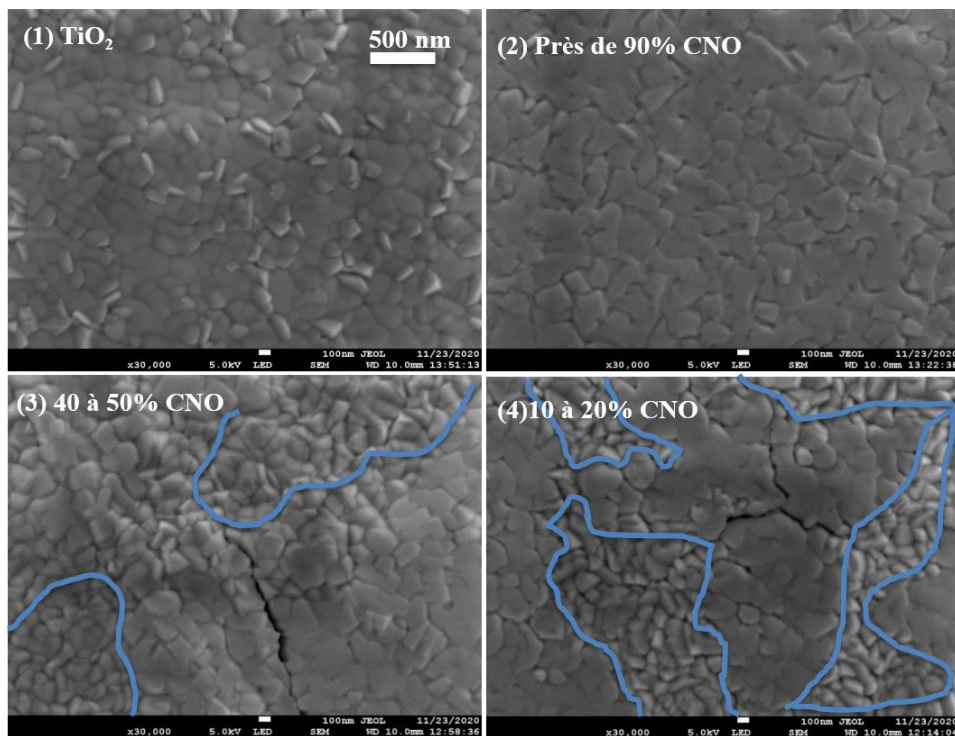


**Figure IV.5** : a) Diffractogrammes RX des films de PZT déposés à 600°C sur substrats de Pt/Si avec sous-couches de CNO (avec différents taux de recouvrement) et de TiO<sub>2</sub>, b) Valeurs de largeur à mi-hauteur (FWHM) de la rocking curve des pics 100 des films pour chacun des substrats, et pourcentage de la phase pérovskite (Pv) dans les films.

## IV.5.2. Influence du taux de recouvrement des nanofeuillets sur les propriétés physiques des films minces de PZT.

### IV.5.2.1. Effet sur la morphologie et la microstructure.

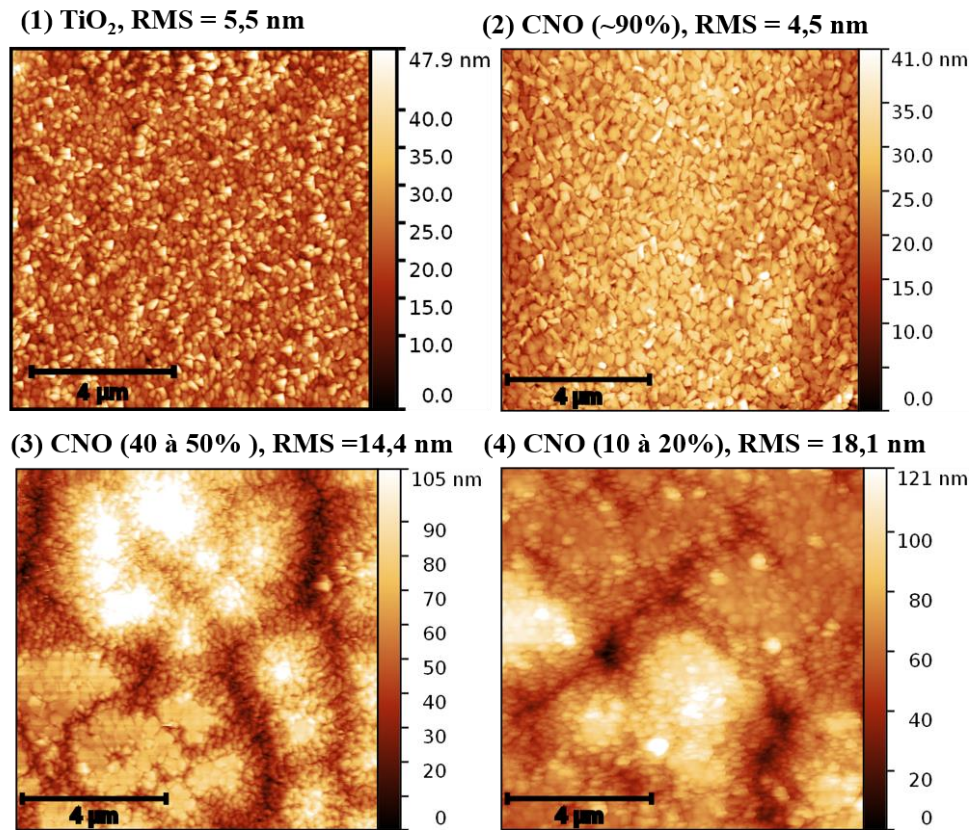
La Figure IV.6 montre les images MEB de la surface des films de PZT déposés sur les différents substrats. Pour les substrats (3) et (4) moins recouverts de CNO, les images montrent un contraste de morphologie et de taille des grains avec des zones ayant de petits grains d'environ 50 à 200 nm (zones entourées en bleu) et des zones ayant de gros grains d'environ 200 à 400 nm. Ce contraste de morphologie et de taille de grains peut être attribué à une cristallisation sélective des films de PZT sur les zones ayant des nanofeuillets (gros grains) au dépend des zones sans nanofeuillets (petits grains), correspondant respectivement à la phase pérovskite et à la phase pyrochlore. Par contre, pour les substrats (1) et (2) avec la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  et près de 90 % de CNO respectivement, la morphologie des grains est quasi uniforme pour les deux substrats, avec une taille de grains d'environ 150 à 400 nm, pouvant indiquer une cristallisation uniquement selon la phase pérovskite.



**Figure IV.6** : Images MEB de surface des films de PZT déposés sur les substrats de Pt/Si avec différents taux de recouvrement de CNO et la sous-couche de  $\text{TiO}_2$ . Les zones entourées en bleu correspondent aux zones de croissance de petits grains.



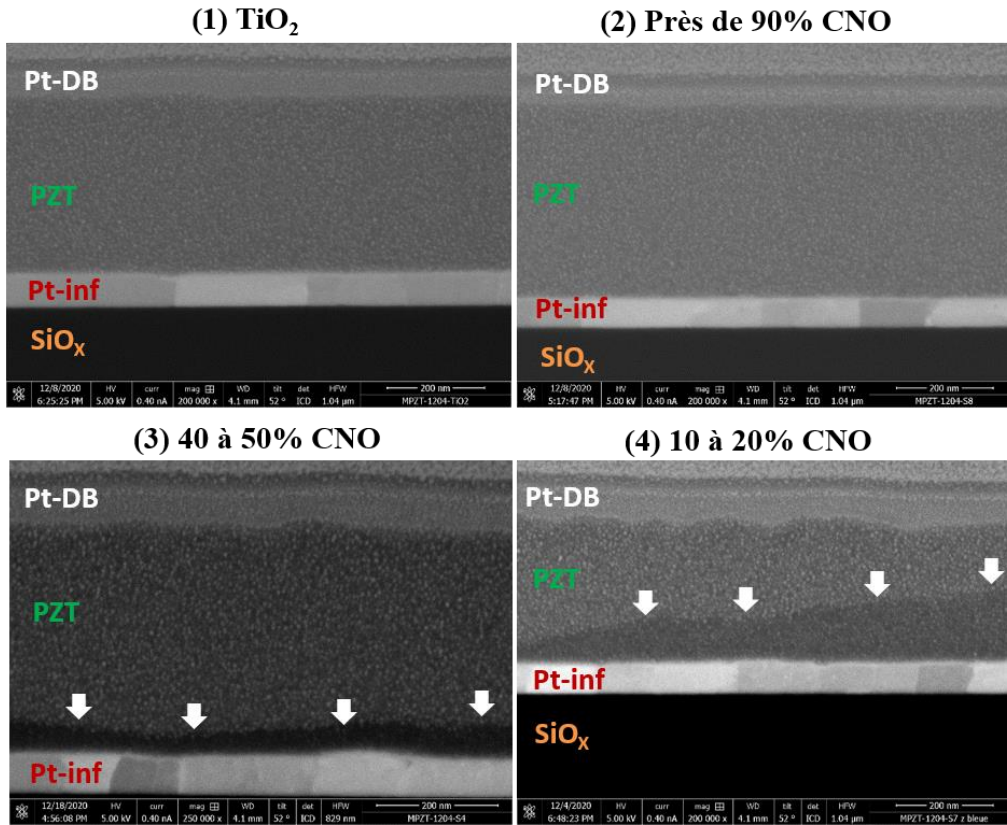
Les observations en AFM sont bien cohérentes avec les images MEB (Figure IV.7) : on a une morphologie de surface variée pour les films de PZT déposés sur substrats (3) et (4), avec une rugosité RMS élevée à plus de 14 nm, tandis que les films de PZT déposés sur les substrats (1) et (2) ont une surface uniforme avec une rugosité beaucoup plus faible (autour de 5 nm).



**Figure IV.7** : Images AFM de la surface des films de PZT déposés sur les substrats de Pt/Si avec différents taux de recouvrement de CNO et avec la sous-couche de  $\text{TiO}_2$ .

La microstructure de ces films de PZT est observable dans la Figure IV.8 qui présente les images MEB réalisées sur une coupe de section (préparée au système DualBeam (DB)). Pour les substrats (1) et (2), les films de PZT sont bien cristallisés avec une très bonne homogénéité des films jusqu'à leur surface, d'épaisseur 500 nm environ. Par contre, pour les films de PZT déposés sur substrats (3) et (4), leur microstructure présente des films non homogènes avec la présence d'une sous-couche à l'interface PZT/Pt d'épaisseur variable (voir flèches blanches). Cette sous-couche peut être attribuée à une différence de cristallisation dans les films et elle est plus importante avec le substrat (4) très pauvre en CNO, avec une épaisseur pouvant occuper jusqu'à la moitié du film de PZT. De plus, la taille des grains à la surface de ces films déposés sur ces deux substrats (3) et (4) n'est pas uniforme, ce qui est en accord avec les images MEB

et AFM de topographie de surface. Les épaisseurs des films de PZT sont plus irrégulières, en lien avec la rugosité RMS élevée mesurée par AFM : de 450 à 510 nm et de 400 à 460 nm pour les substrats (3) et (4) respectivement.



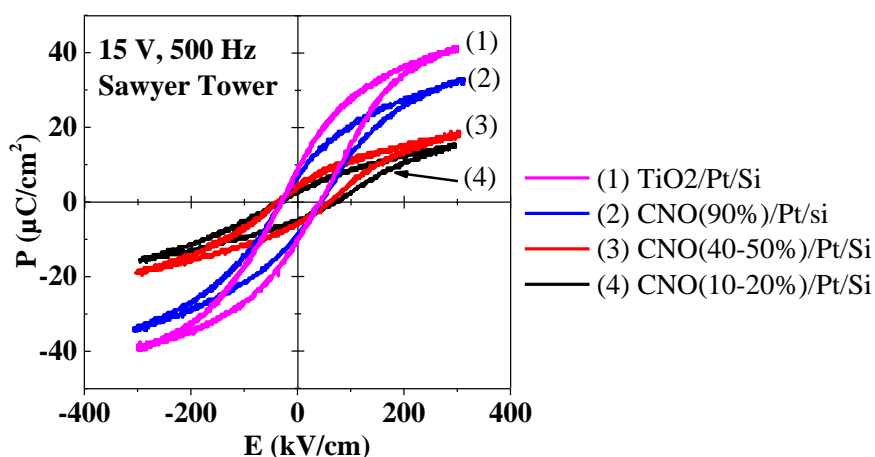
**Figure IV.8** : Images MEB réalisées sur une coupe de section des films de PZT cristallisés sur les substrats Pt/Si avec différents taux de recouvrement de CNO et avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub>. Les flèches blanches mettent en évidence la présence d'une sous-couche près de l'électrode inférieure. Pt-DB est le Pt déposé avec le système DualBeam et constitue une couche protectrice du film de PZT.

Les résultats AFM et MEB sont bien en accord avec ceux obtenus en diffraction RX, où on a les deux phases pérovskite et pyrochlore du PZT sur les substrats de Pt/Si moins recouverts de CNO (en dessous de 50 %) donnant lieu au contraste de morphologie, à une variation dans la taille des grains et à une non uniformité des films, tandis que pour le substrat bien recouvert en CNO (~90%) et pour TiO<sub>2</sub>/Pt/Si, on a une phase pérovskite quasi-pure correspondant à l'uniformité de morphologie des grains et des films.

#### IV.5.2.2. Effet sur les propriétés ferroélectriques et diélectriques.

##### a) Mesures des cycles ferroélectriques avec le montage Sawyer Tower (ST).

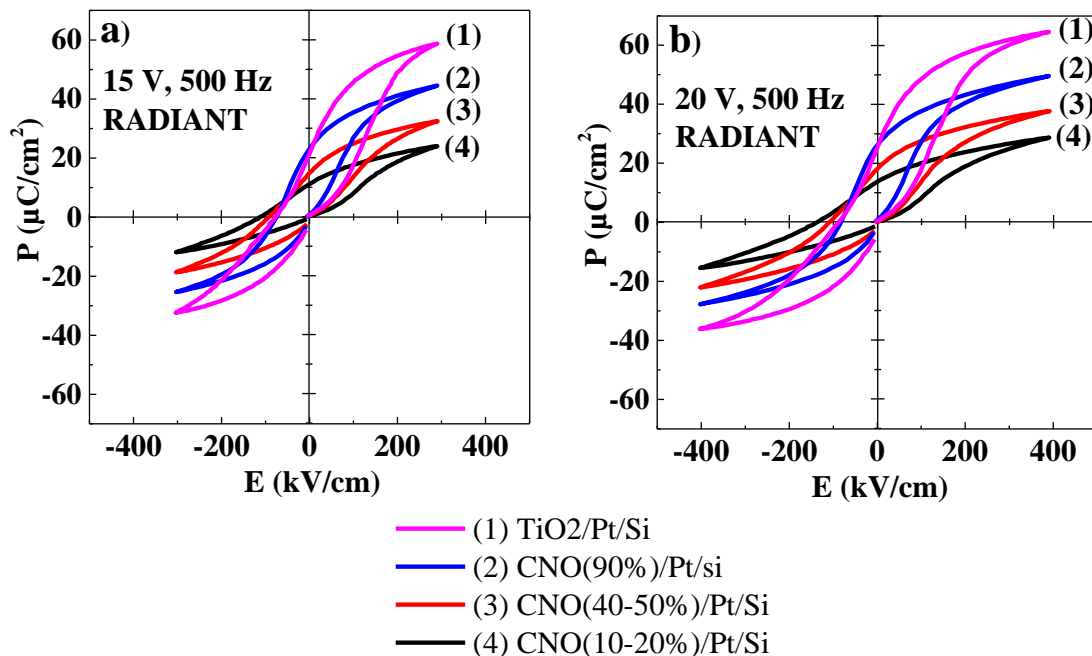
La Figure IV.9 donne les cycles d'hystérésis ferroélectriques des films de PZT déposés sur les substrats de Pt/Si avec différents taux de recouvrement de CNO et sur TiO<sub>2</sub>/Pt/Si. Ces mesures sont réalisées à température ambiante à l'aide du circuit Sawyer Tower avec une tension sinusoïdale d'amplitude 15V (soit l'équivalent d'un champ électrique de 300 kV/cm), à une fréquence de 500Hz. Pour les films déposés sur les substrats (1) et (2), on obtient une polarisation rémanente (Pr) et un champ coercitif (Ec) du même ordre de grandeur pour les deux substrats, soient 9,6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 36 kV/cm pour le substrat (1), et 8,6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 37 kV/cm pour le substrat (2). La polarisation à saturation (Ps) quant à elle est plus élevée sur le substrat (1) TiO<sub>2</sub>/Pt/Si. Une baisse de Pr et de Ps et un gonflement des cycles sont obtenus pour les films déposés sur les substrats (3) et (4), avec les valeurs de Pr et de Ec autour de 5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 53 kV/cm respectivement, indiquant que ces échantillons ont de moins bonnes propriétés ferroélectriques. Cela peut être relié à l'apparition de la phase pyrochlore observée en DRX, à la grande rugosité de surface des grains observée au MEB, et aussi à l'existence des deux sous-couches dans ces films de PZT. De plus, les cycles ferroélectriques ne sont pas parfaitement symétriques sur les axes, et cela est beaucoup plus prononcé pour les films déposés sur les substrats (3) et (4). L'asymétrie des cycles d'hystérésis sur les axes est due à la présence d'un champ électrique interne pour l'axe des abscisses, et à la présence de courants de fuite pour l'axe des ordonnées [233].



**Figure IV.9** : Mesures à température ambiante des cycles d'hystérésis obtenus en montage Sawyer Tower, pour des films de PZT déposés sur les substrats Pt/Si avec différents taux de recouvrement de CNO et la sous-couche de TiO<sub>2</sub>.

**b) Mesures des cycles ferroélectriques avec le système Radiant Technologies (RT)**

Les valeurs de  $P_r$  obtenues avec le circuit Sawyer Tower (ST) sont faibles par rapport aux valeurs attendues pour des films minces de PZT sur substrat de silicium. Nous avons réalisé d'autres mesures de ces cycles avec une deuxième technique : le système Radiant Technologies (RT), afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus avec le circuit ST. Les Figure IV.10.a) et Figure IV.10.b) donnent les cycles ferroélectriques de polarisation en fonction du champ pour les mesures réalisées à température ambiante sur les quatre substrats, avec le système RT à la même fréquence de 500 Hz et à 15V et à 20V, correspondant à des champs électriques appliqués de 300 et 400 kV/cm respectivement. Comme le montre le 0, les valeurs de  $P_r$  obtenues avec le système RT sont nettement supérieures (d'une fois et demi) à celles obtenues avec le circuit ST pour la même tension appliquée de 15V. Les valeurs de  $P_r$  à 20V appliquée avec le système RT, sont d'environ de  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour les substrats (1) et (2), et de  $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour les substrats (3) et (4). Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues au sein de notre laboratoire [17,18,48] et par d'autres auteurs sur les substrats de silicium avec une électrode de Pt [234–236]. On remarque que les cycles obtenus avec le système de mesure RT sont plus asymétriques par rapport aux axes que ceux obtenus avec le circuit ST.

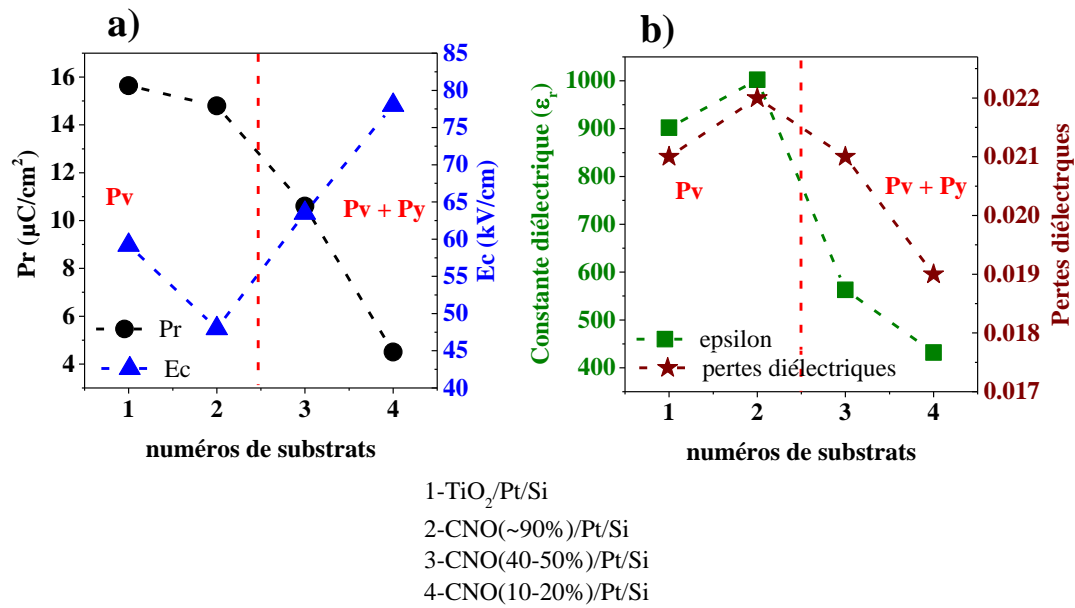


**Figure IV.10** : Cycles d'hystérésis de polarisation en fonction du champ électrique des films de PZT déposés sur les quatre substrats de Pt/Si, mesurés à température ambiante par le système Radiant Technologies à 500 Hz aux tensions de a) 15V et b) 20V.

Les différences sur les cycles ferroélectriques observées entre les deux techniques de mesures peuvent être expliquées par le fait qu'avec le circuit ST, la mesure ne s'effectue pas au 1<sup>er</sup> cycle, mais à plus de  $10^3$  cycles (2s de temps de mesure minimum à 500 Hz), tandis qu'avec le système RT, la mesure s'effectue au tout 1<sup>er</sup> cycle. Ceci suggère qu'en ST, les films de PZT présentent déjà une certaine fatigue dès  $10^3$  cycles, qui pourrait expliquer les cycles ferroélectriques plus faibles. On est donc un peu plus précis sur les caractéristiques initiales des films avec la technique RT qu'avec ST, raison pour laquelle elle est la plus utilisée (la technique ST présente aussi plus d'artefacts de mesures). C'est pourquoi nous avons choisi de poursuivre nos mesures des cycles ferroélectriques avec la technique RT.

La Figure IV.11.a) montre les valeurs de  $P_r$  et  $E_c$  pour chaque substrat, obtenues avec la technique RT. On voit clairement que les valeurs de  $P_r$  sont plus élevées pour les substrats (1) et (2) où l'on a une cristallisation en phase pérovskite (Pv) complète, tandis que ces valeurs diminuent sur les substrats (3) et (4) où l'on a le mélange des phases pérovskite (Pv) et pyrophore (Py). On obtient des valeurs de  $E_c$  de 55 kV/cm pour les substrats (1) et (2), et ces valeurs augmentent autour de 70 kV/cm pour les substrats (3) et (4). De plus, les valeurs de constante diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) sont pratiquement d'un facteur 2 plus grandes sur les substrats (1) et (2) que sur les substrats (3) et (4), soient respectivement autour de 950 et 450 (Figure IV.11.b). Les pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) (Figure IV.11.b) sont assez faibles et relativement constantes (entre 0,019 et 0,022) et de l'ordre de grandeur de celles rapportées par d'autres auteurs [3,236]. L'ensemble de ces résultats électriques est en accord avec les caractérisations DRX, MEB et AFM, puisque les meilleures propriétés ferroélectriques et diélectriques sont obtenues pour les substrats de Pt/Si couverts de  $\text{TiO}_2$  et CNO (~90%) ayant une bonne cristallisation (phase pérovskite seule), une bonne uniformité des grains et une faible rugosité.

**Ces résultats montrent que le taux de recouvrement des nanofeuillets de CNO sur les substrats de Pt/Si influence fortement les propriétés ferroélectriques et diélectriques des films minces de PZT.**



**Figure IV.11** : a) Polarisation rémanente (Pr) et champ coercitif (Ec), puis b) constante diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) et pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) des films de PZT pour chacun des quatre substrats. Les données de Pr et Ec proviennent des mesures Radiants Technologies (RT) à 20V et 500 Hz. Les données de  $\epsilon_r$  et de pertes diélectriques proviennent des mesures de capacitance réalisées avec une tension de 50 mV à une fréquence de 1 kHz.

**Tableau IV.3** : Récapitulatif des données issues des mesures ferroélectriques effectuées à température ambiante avec le circuit ST et le système RT, et mesures de capacitance réalisées sur les films de PZT déposés sur les quatre substrats de Pt/Si couverts de sous-couche de : (1) TiO<sub>2</sub>, (2) CNO (~90%), (3) CNO (40 – 50 %) et (4) CNO (10 – 20 %).

substrat	15V, 500 Hz						20V, 500 Hz			50mV, 1 kHz	
	Sawyer Tower (ST)			Radiant Tech. (RT)			Radiant Tech. (RT)			Capacitance	
	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ps ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ec (kV/cm)	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ps ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ec (kV/cm)	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ps ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ec (kV/cm)	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
1	9,6	40,1	36,8	12,9	45,7	54	15,6	50,4	59	902	0,021
2	8,6	35,5	37,3	13,1	35	44	14,8	38,7	48	1002	0,022
3	5,3	18,5	47,8	8,7	25,6	53,4	10,2	30	63,5	563	0,021
4	4,2	15,3	58,2	6	18	66	7,6	22,1	78	432	0,019

## IV.6. Influence du taux d'oxygène et de l'orientation sur les propriétés physiques.

Les films de PZT étudiés dans le paragraphe IV.5.2 précédent ont été déposés à un taux d'oxygène fixe de 10% dans le mélange de gaz (Ar/O<sub>2</sub>). Or, nous savons que le taux d'oxygène dans les films d'oxydes, et en particulier pour le PZT, est un paramètre important qui influence leurs propriétés électriques [235–237]. Pour cela, nous avons repris nos conditions de dépôt de base (paraphe IV.3, Tableau IV.1), fixé la température de dépôt à 600°C et fait varier le taux d'oxygène dans les films. Les substrats utilisés sont recouverts de TiO<sub>2</sub> ou de nanofeuillets de CNO avec fort taux de recouvrement (> 85%). D'autre part, l'orientation du film de PZT influençant aussi ses propriétés électriques [3,237], nous menons cette partie d'étude en tenant compte de l'orientation des films de PZT. L'objectif recherché dans cette sous partie est d'améliorer les propriétés électriques des films de PZT.

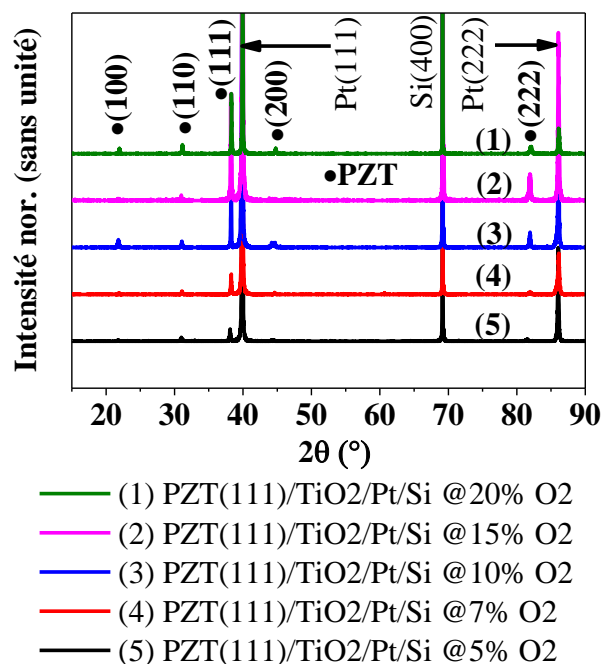
### IV.6.1. Influence du taux d'oxygène sur les films de PZT orientées (111).

Comme nous le savons déjà avec nos conditions de dépôt, l'orientation (111) majoritaire des films de PZT n'est obtenue que sur les substrats de TiO<sub>2</sub>/Pt/Si. Nous avons déposé les films de PZT sur ces substrats en variant le pourcentage d'oxygène de 5, 7, 10, 15 et 20% dans le mélange de gaz (Ar/O<sub>2</sub>). Sachant que le Pb se volatilise facilement en milieu très oxygéné [236], nous avons ajusté la densité de puissance sur le cible de Pb, de façon à obtenir une composition aussi uniforme que possible sur l'ensemble des tests. Le Tableau IV.4 montre la composition obtenue pour chaque taux d'oxygène. Comme on peut le voir, la composition est presque identique sur l'ensemble des tests réalisés.

**Tableau IV.4** : Analyses EDS de la composition chimique des films de PZT déposés sur TiO<sub>2</sub>/Pt/Si, avec différents taux d'oxygène dans le gaz de dépôt.

Eléments	Taux d'oxygène dans les films de PZT				
	5%	7%	10%	15%	20%
Pb (%)	49,3	49,2	48,7	48,5	49,0
Zr (%)	25,7	25,2	26,3	26,2	26,7
Ti (%)	25,0	25,6	25,0	25,3	24,3
Zr/Ti	51/49	49/51	51/49	51/49	52/48

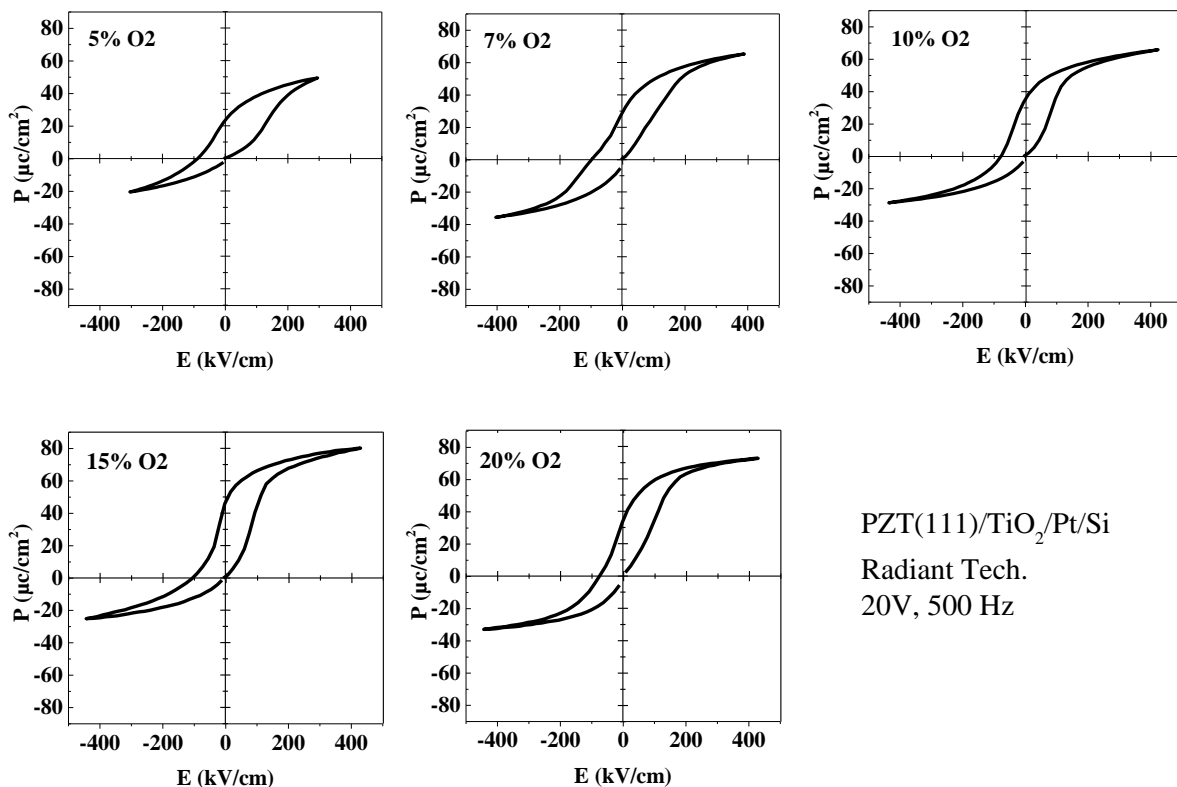
La Figure IV.12 montre les diffractogrammes RX réalisés sur les échantillons à différents taux d'oxygène dans le mélange de gaz (Ar/O<sub>2</sub>). Les mesures confirment une fois de plus que l'orientation (111) des films de PZT est très majoritaire et ceci indépendamment de la proportion de l'oxygène. Juste de très faibles pics avec l'orientation (100) et (110) sont observés. Toutefois, on observe que l'intensité du pic majoritaire 111 dépend de la proportion d'oxygène. À faible pourcentage d'oxygène (5 et 7%), l'intensité du pic 111 est faible, puis augmente lorsque le pourcentage d'oxygène augmente jusqu'à 15 %, et enfin diminue légèrement à 20 % d'oxygène, mais reste quand même élevée. Ce résultat pourrait indiquer que les films cristallisent moins bien à faible proportion d'oxygène, et qu'un maximum de cristallisation est obtenue à 15 % d'oxygène. Un résultat similaire a déjà été obtenu par Wang *et al.* [236], où le degré de cristallisation des films de PZT dans la phase pérovskite variait en fonction de la proportion d'oxygène et un maximum était obtenu à 10 % d'oxygène. Bose *et al.* [238] ont aussi rapporté que le ratio Ar/O<sub>2</sub> influence la cristallisation des films de PZT en phase pérovskite pure (sans pyrochlore) pendant la pulvérisation et un ratio Ar/O<sub>2</sub> de 80/20 était trouvé comme l'optimum pour le dépôt de leurs films de PZT.



**Figure IV.12** : Diffractogrammes RX des films de PZT orientés (111) majoritairement après leur dépôt sur substrat TiO<sub>2</sub>/Pt/Si à différentes proportions d'oxygène. Les films sont déposés à 600°C.



La Figure IV.13 montre les cycles d'hystérésis pour les échantillons avec différents taux d'oxygène. Les mesures ont été réalisées avec le système RT à une tension de 20V (soit 400 kV/cm) et à 500 Hz. Le film à 5% d'oxygène est plus épais (660 nm) et le générateur ne peut appliquer un champ plus élevé que 300 kV/cm. A 5% d'oxygène, on observe un gonflement des cycles (mauvaise saturation), avec une faible  $P_r$  et un  $E_c$  élevé, soient  $12,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 67 kV/cm respectivement. Lorsque le taux d'oxygène augmente, les cycles saturent de mieux en mieux, les valeurs de  $P_r$  augmentent et celles de  $E_c$  diminuent, avec une valeur maximale de  $P_r$  de  $24,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et de  $E_c$  de 50 kV/cm à 15% d'oxygène. Cette valeur maximale de  $P_r$  est en très bon accord avec les prévisions théoriques de Du *et al.* [225], soit  $P_r$  de  $24,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en tenant compte de la non épitaxie du film de PZT. Ces résultats confirment clairement que la quantité d'oxygène dans les films orientés (111) sur substrats  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$  influence fortement leurs propriétés ferroélectriques.

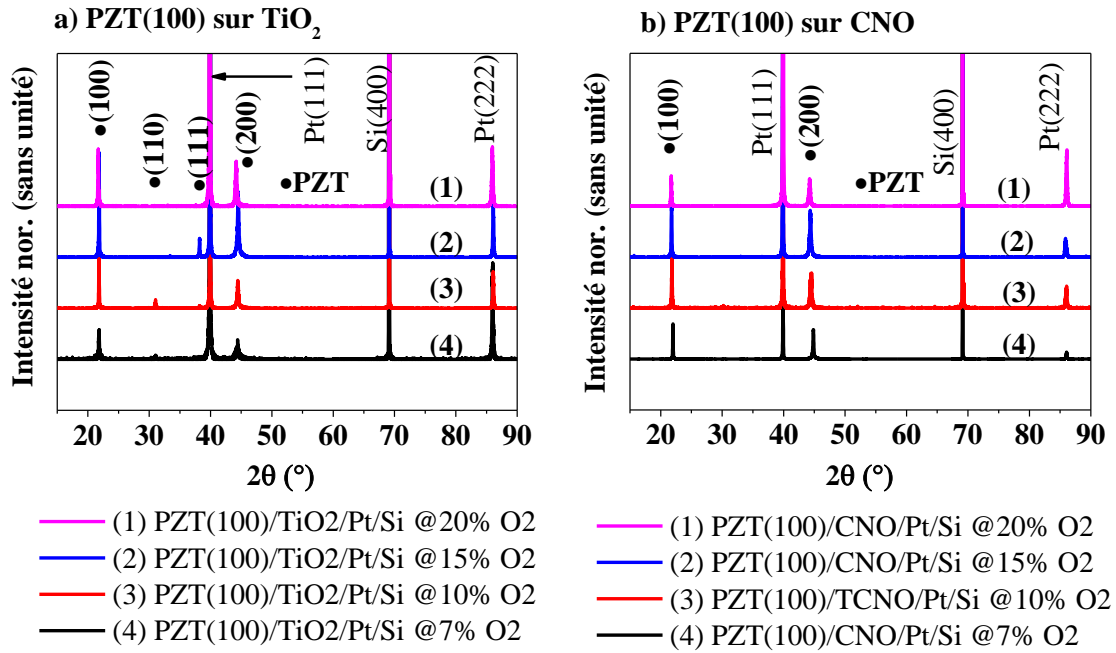


**Figure IV.13** : Cycles d'hystérésis des films de PZT orientés (111) déposés sur substrat  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$  avec différents taux d'oxygène dans le mélange de gaz de dépôt ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ ). Mesures réalisées à température ambiante avec le système RT à 20V et 500 Hz. Le film à 5% d'oxygène est plus épais (660 nm) et le générateur ne peut délivrer qu'un champ électrique de 300 kV/cm environ.

#### **IV.6.2. Effet combiné du taux d'oxygène et de l'orientation sur les propriétés électriques des films de PZT.**

Dans l'expérience du paragraphe IV.6.1 précédent, nous avons varié le taux d'oxygène avec une orientation unique (111) des films de PZT. Nous avons ensuite changé l'orientation (111) en (100) sur le même substrat (TiO<sub>2</sub>/Pt) en modifiant la distance entre la cible de Pb et le substrat, qui a augmenté de 4 cm à 5 cm environ. Obtenir l'orientation (100) sur le substrat de Pt/Si couvert de sous-couche de TiO<sub>2</sub> permettra de comparer les résultats avec les films de PZT orientés (111), mais surtout avec ceux orientés préférentiellement (100) sur les substrats de CNO/Pt/Si. Il existe d'autres façons pour changer l'orientation (111) des films de PZT en (100) sur substrat TiO<sub>2</sub>/Pt/Si, comme par exemple le contrôle de l'épaisseur ou de l'oxygénation de la sous-couche de TiO<sub>2</sub> [4,239] ou encore l'utilisation d'une sous-couche de PbO [3]. Ici, les dépôts ont été réalisés en reprenant les mêmes conditions du paragraphe IV.6.1 précédent, mais en augmentant la distance cible de Pb – substrat et en utilisant deux substrats de Pt/Si : l'un recouvert de la sous-couche de TiO<sub>2</sub> et l'autre de CNO (> 90%).

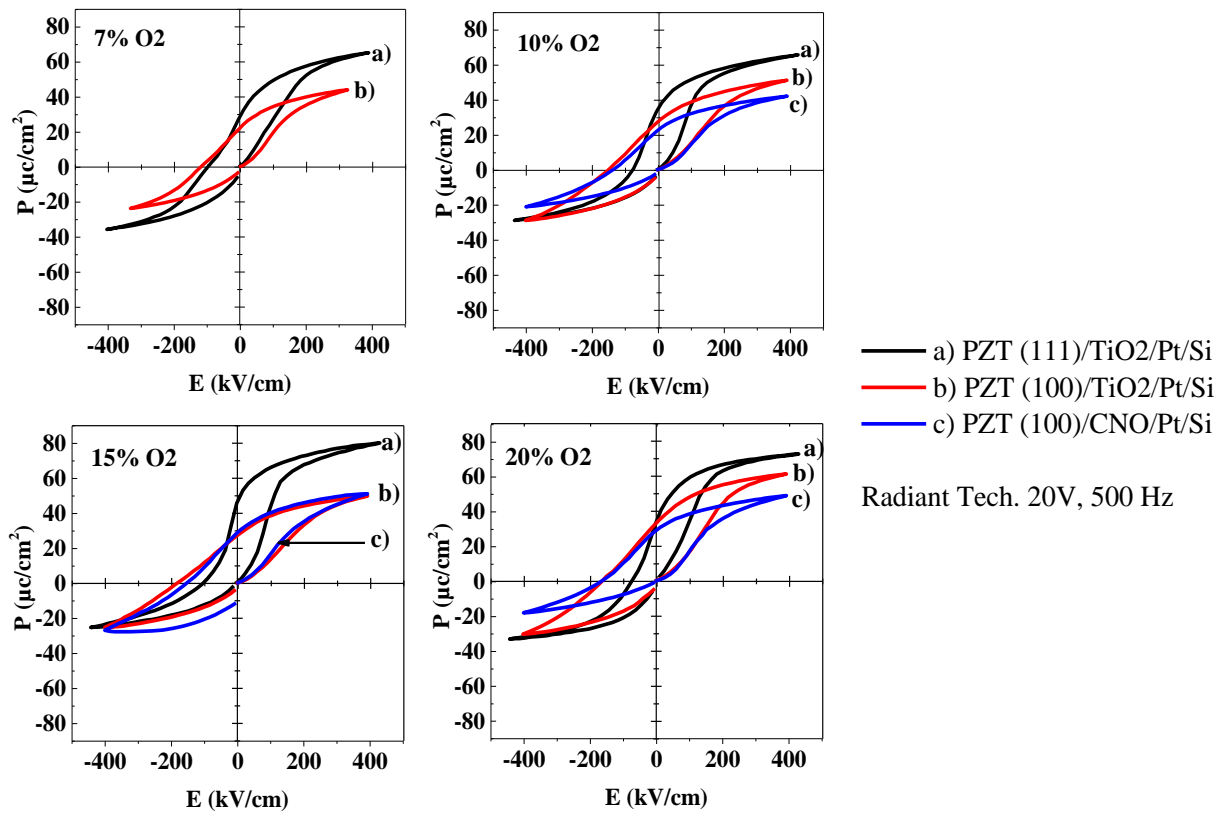
La Figure IV.14 montre les diffractogrammes RX obtenus à différents taux d'oxygène dans le mélange de gaz (Ar/O<sub>2</sub>). On peut clairement voir que les films de PZT déposés sur substrat TiO<sub>2</sub>/Pt/Si sont orientés majoritairement (100) et ceci indépendamment de la proportion d'oxygène. De très faibles pics 110 et 111 sont observés sur certains films (Figure IV.14.a). Pour le substrat CNO/Pt/Si (Figure IV.14.b), l'orientation préférentielle (100) pure est toujours obtenue. Comme dans le précédent cas avec l'orientation (111) majoritaire, nous observons que l'intensité du pic 100 dépend de la proportion d'oxygène sur les deux types de substrats : le pic 100 est plus intense entre 10 et 15 % d'oxygène. Ce résultat confirme que l'oxygène influence la qualité cristalline des films.



**Figure IV.14** : Diffractogrammes RX des films de PZT orientés : a) (100) majoritairement sur substrat de  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$ , et b) (100) pur sur substrat de  $\text{CNO}/\text{Pt}/\text{Si}$  à différentes proportions d'oxygène. Les films sont déposés à la température de  $600^\circ\text{C}$ .

La Figure IV.15 montre les mesures de cycles d'hystérésis de polarisation en fonction du champ électrique des films de PZT orientés (100) sur substrat de  $\text{Pt}/\text{Si}$  couvert de  $\text{CNO}$  et  $\text{TiO}_2$  à différents taux d'oxygène. Les cycles des films de PZT orientés (111) ont été rajoutés pour faire comparaison. On observe que les cycles sont plus fins (faibles  $E_c$ ) et avec des  $P_r$  élevées pour l'orientation (111) quel que soit le taux d'oxygène par rapport à l'orientation (100). Une  $P_r$  maximale de  $20,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un  $E_c$  de  $70 \text{ kV}/\text{cm}$  sont obtenus à 15% d'oxygène pour l'orientation (100) sur substrat de  $\text{Pt}/\text{Si}$  couvert de  $\text{CNO}$ , tandis qu'une  $P_r$  maximale de  $24,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et de  $E_c$  de  $50 \text{ kV}/\text{cm}$  sont obtenus pour l'orientation (111) au même taux d'oxygène (Figure IV.16.a et b). Ce résultat de meilleure polarisation rémanente pour l'orientation (111) par rapport à celle (100) des films de PZT est en accord avec les prévisions théoriques de Du *et al.* [225], qui affirment que lorsque le film de PZT est orienté (100) dans la structure rhomboédrique, les domaines ferroélectriques sont pré-orientés de  $54,7^\circ$  par rapport à la normale au plan du film, ce qui diminue la polarisation rémanente de l'orientation (100) d'un facteur de  $1/\sqrt{3}$  de la polarisation rémanente de l'orientation (111) normale par rapport au plan du film. Gong *et al.* [3] avaient aussi trouvé les mêmes résultats pour leurs films de PZT déposés sur substrats  $\text{TiO}_2/\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  par sol-gel, puis recuits à  $650^\circ\text{C}$ . Les films de PZT étaient cristallisés dans les deux structures rhomboédrique et tétragonale, et les meilleures polarisations

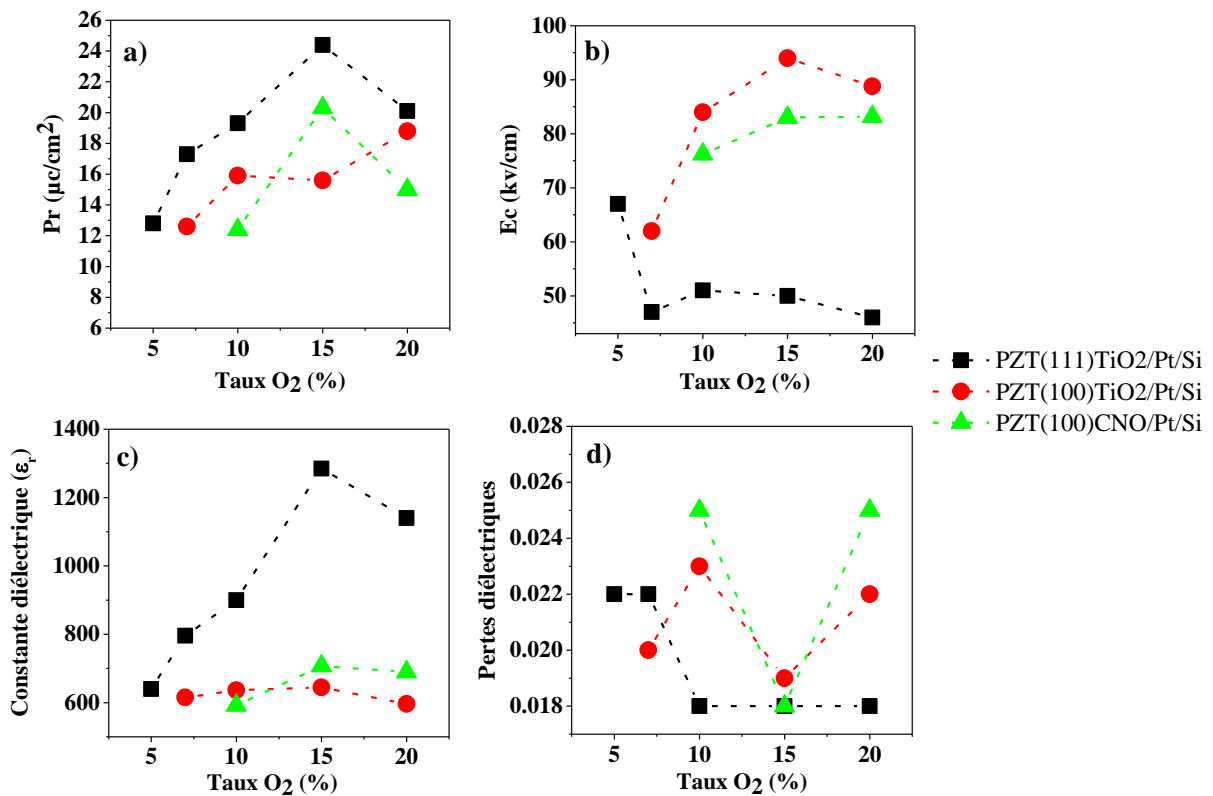
rémanentes avaient été obtenues pour les films de PZT orientés (111) comparé à ceux orientés (100) et ceci dans les deux structures de cristallisation.



**Figure IV.15** : Cycles d'hystérésis des films de PZT orientés (111) et (100) déposés sur TiO<sub>2</sub>/Pt/Si et CNO/Pt/Si, avec différents taux d'oxygène dans le gaz de dépôt (Ar/O<sub>2</sub>). Mesures réalisées à température ambiante avec le système RT à 20V et 500 Hz. Le cycle avec le dépôt à 5% d'oxygène pour l'orientation (100) n'a pas pu être obtenu.

La constante ( $\epsilon_r$ ) et les pertes diélectriques des films de PZT en fonction du taux d'oxygène et de l'orientation sont représentées dans les Figure IV.16.c) et Figure IV.16.d) respectivement. Sur les deux orientations (111) et (100), on observe une augmentation de  $\epsilon_r$  lorsque la proportion d'oxygène augmente dans les films, jusqu'à un maximum autour de 15% d'oxygène, puis les valeurs de  $\epsilon_r$  ont tendance à diminuer à 20% d'oxygène. Les valeurs de  $\epsilon_r$  pour l'orientation (111) sont nettement plus élevées, notamment à 15% d'oxygène, par rapport à celles obtenues avec l'orientation (100). Elles vont de 640 à 5 % d'oxygène jusqu'à 1285 à 15 % d'oxygène, tandis qu'elles varient peu pour l'orientation (100) et sont autour de 600 à 700 à 15 % d'oxygène, où on a également le maximum sur CNO/Pt/Si. Cette tendance d'évolution croissante puis décroissante de  $\epsilon_r$  en fonction du taux d'oxygène a déjà été observée par Wang

et al. [236]. Ils avaient attribué la chute de la permittivité, à fort taux d'oxygène dans les films de PZT, à la formation de PbO due à des lacunes de plomb regroupées aux joints de grains et impactant le mouvement de parois des domaines. Il est logique qu'une pression partielle d'oxygène plus élevée pendant la pulvérisation entraîne une augmentation des lacunes de plomb dans le film de PZT [240]. Ces lacunes de plomb pourraient atténuer les contraintes locales du réseau cristallin, ce qui à son tour impacterait la mobilité des parois de domaine [241]. D'autre part, les pertes diélectriques pour l'orientation (100) évoluent peu en fonction du taux d'oxygène : entre 0,018 et 0,026. De même pour l'orientation (111), les pertes diélectriques sont similaires et situées entre 0,018 et 0,022. On peut noter que ces valeurs de pertes diélectriques sont en dessous de celles mesurées dans les mêmes conditions par d'autres auteurs [3,236].



**Figure IV.16** : Compilation des valeurs caractéristiques ferroélectriques et diélectriques en fonction du taux d'oxygène dans les films de PZT déposés sur substrat de Pt/Si couvert de sous-couche de TiO<sub>2</sub> et CNO avec les deux orientations (111) et (100). a) et b) Pr et Ec en fonction du taux d'oxygène mesurés avec le système RT à 20V et 500 Hz respectivement, puis c) et d)  $\epsilon_r$  et tan $\delta$  en fonction du taux d'oxygène mesurés avec la capacitance à 50 mV et 1 kHz respectivement.

### IV.6.3. Comparaison des données de la littérature avec notre étude des films de PZT déposés sur silicium ou verre couverts de sous-couches CNO.

Plusieurs études ont été faites sur la croissance des films de PZT sur substrat de silicium ou de verre recouverts de nanofeuillets de CNO. Mais dans la majorité des cas, ce sont des électrodes d'oxydes conducteurs qui sont déposées sur les substrats recouverts des nanofeuillets. Les films de PZT sont ensuite déposés sur ces électrodes d'oxydes et non directement sur les CNO [8,12,13], comme nous l'avons fait dans notre étude. À notre connaissance, il n'existe qu'une seule étude qui a été faite sur la croissance directe des films de PZT sur CNO, sauf que la technique de dépôt était la PLD [12]. Le Tableau IV.5 rapporte quelques données bibliographiques sur ces études. On voit bien que la polarisation rémanente est plus importante (environ  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) avec l'utilisation des électrodes d'oxydes. Toutefois, nous pouvons comparer directement notre étude avec celle de Nguyen *et al.* [12], où les films de PZT sont déposés directement sur les substrats de CNO/Pt/Si. Une polarisation rémanente maximale de  $23,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  est alors obtenue, proche des  $20,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  de notre étude.

**Tableau IV.5 :** Récapitulatif des données de littérature avec nos données pour des films de PZT déposés sur les substrats de silicium ou de verre en utilisant la sous-couche de CNO.

Substrat	Orienta- tion	$\text{Pr}_{\text{max}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$\text{Ec}$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )	$\epsilon_r$	Tempéra- ture ( $^{\circ}\text{C}$ )	Techni- que dépôt	Ref
<i>Pt/Si</i>	mixte	17,0	-	-	600	PLD	[12]
<i>CNO/Pt/Si</i>	(100)	23,6	~ 30	-			
<i>SRO/CNO/Si</i>	(100)	31,2	~ 50	-			
<i>LNO/CNO/verre</i>	(100)	~ 30	~ 80	-	700	Sol-gel	[8]
		30,1	34,1	-	600	PLD	[13]
<i>LNO/CNO/Si</i>	(100)	31,4	36,3	-	600	PLD	[13]
<i>TiO<sub>2</sub>/Pt/Si</i>	(111)	24,4	50	1285	600	PVD	Ce travail
	(100)	18,8	88,7	596			
<i>CNO/Pt/Si</i>	(100)	20,3	83	707			

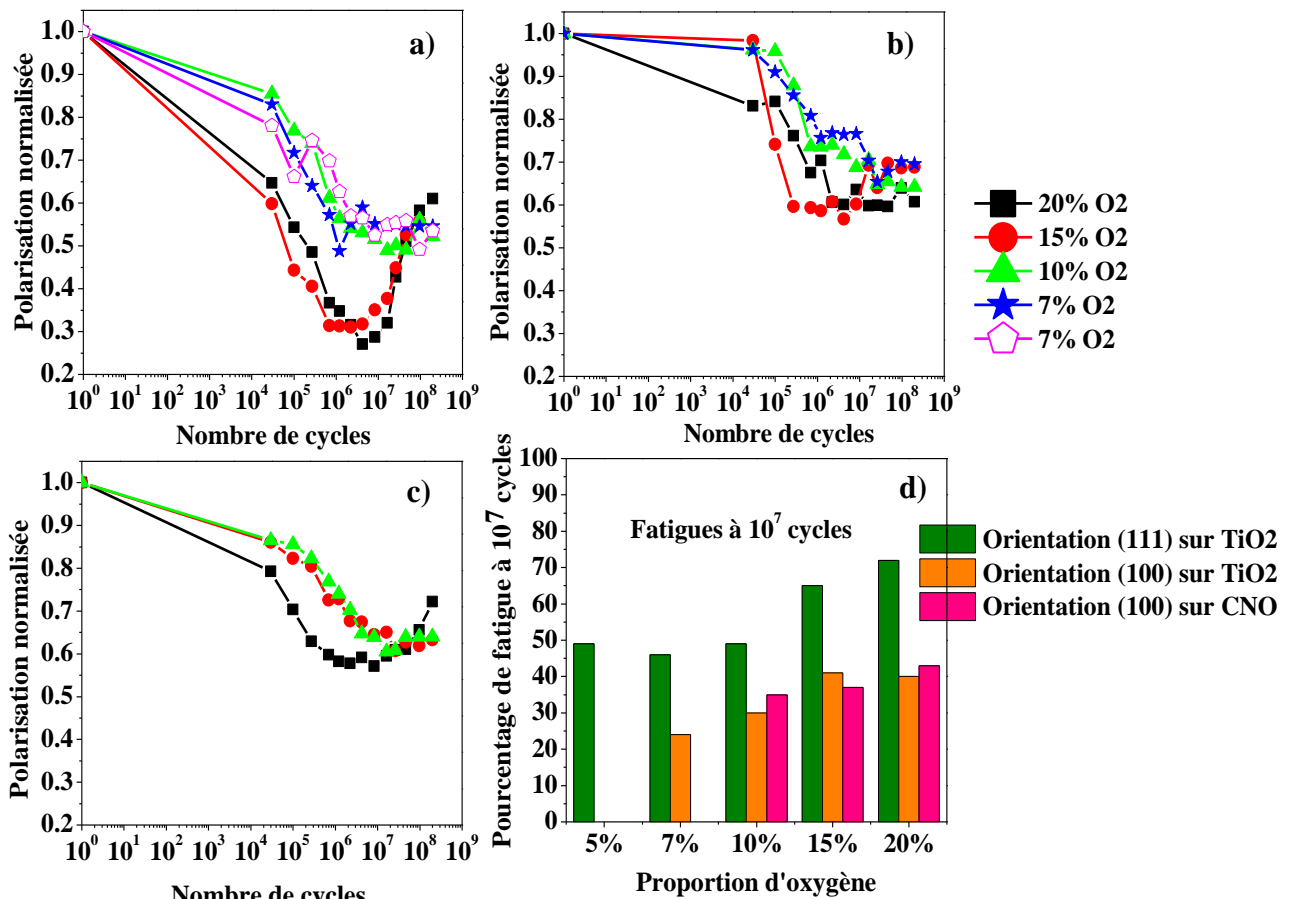
#### IV.6.4. Influence de l'orientation et de la proportion d'oxygène sur la fatigue des films de PZT.

Nous avons étudié la fatigue des films de PZT à la température ambiante, dans un premier temps avec le système RT, en appliquant un signal bipolaire carré d'amplitude 10 V (200 kV/cm) à 10 kHz, puis en mesurant les cycles à 15 V. Ces paramètres ont été choisis d'après les études antérieures de fatigue réalisées au CRISMAT [242,243]. Il avait été montré que les films de PZT fatiguent moins à hautes fréquences de cyclage (>100 kHz) et à faible champ électrique appliqué. Pendant la fatigue, le champ appliqué doit être supérieur au champ  $E_c$ , pour s'assurer du renversement de la polarisation. Nous avons choisi un champ électrique de fatigue de 200 kV/cm, soit trois fois plus grand que le champ  $E_c$  moyen de nos films de PZT (environ 65 kV/cm).

La Figure IV.17 montre les mesures après fatigue sur des films de PZT déposés sur substrats CNO/Pt/Si et TiO<sub>2</sub>/Pt/Si avec différentes orientations et proportions d'oxygène. On observe globalement que les films fatiguent plus vite et beaucoup plus lorsque la proportion d'oxygène augmente. Cette fatigue est nettement plus prononcée avec l'orientation (111) qu'avec l'orientation (100) (Figure IV.17.a, b et c). Après 10<sup>7</sup> cycles, certains films ont tendance à auto-récupérer une partie de leur perte de polarisation, notamment ceux riches en d'oxygène. La Figure IV.17.d) montre le pourcentage de fatigue des films relevé à 10<sup>7</sup> cycles en fonction de la proportion d'oxygène. On voit clairement que les films orientés (111) sur TiO<sub>2</sub> fatiguent plus que ceux orientés (100) sur TiO<sub>2</sub> ou CNO et ceci quelle que soit la proportion d'oxygène. Pour les films orientés (111), on a une fatigue d'environ 72 % à 20 % d'oxygène et d'environ 46 % à 7 % d'oxygène, tandis que la fatigue est d'environ 35 à 40 % quel que soit le taux d'oxygène pour l'orientation (100). On remarque qu'il n'y a pas une différence significative de fatigue pour les films de PZT déposés sur TiO<sub>2</sub> et CNO avec l'orientation (100). Ces analyses indiquent que la fatigue des films de PZT dépend majoritairement de l'orientation cristallographique, et minoritairement de la quantité d'oxygène dans ces films.

L'ensemble des mesures montre que les films orientés (111) donnent plus de polarisation rémanente que les films avec l'orientation (100), mais qu'ils présentent plus de fatigue. Ce résultat a aussi été rapporté par Wouters et Maes [244], qui avaient proposé l'hypothèse que la fatigue plus prononcée obtenue avec l'orientation (111) peut être due à la vitesse plus élevée du basculement de polarisation pour cette orientation, induisant de plus fortes variations de champ électrique à l'interface électrode/ferroélectrique et donc une injection de charges plus forte. Ce

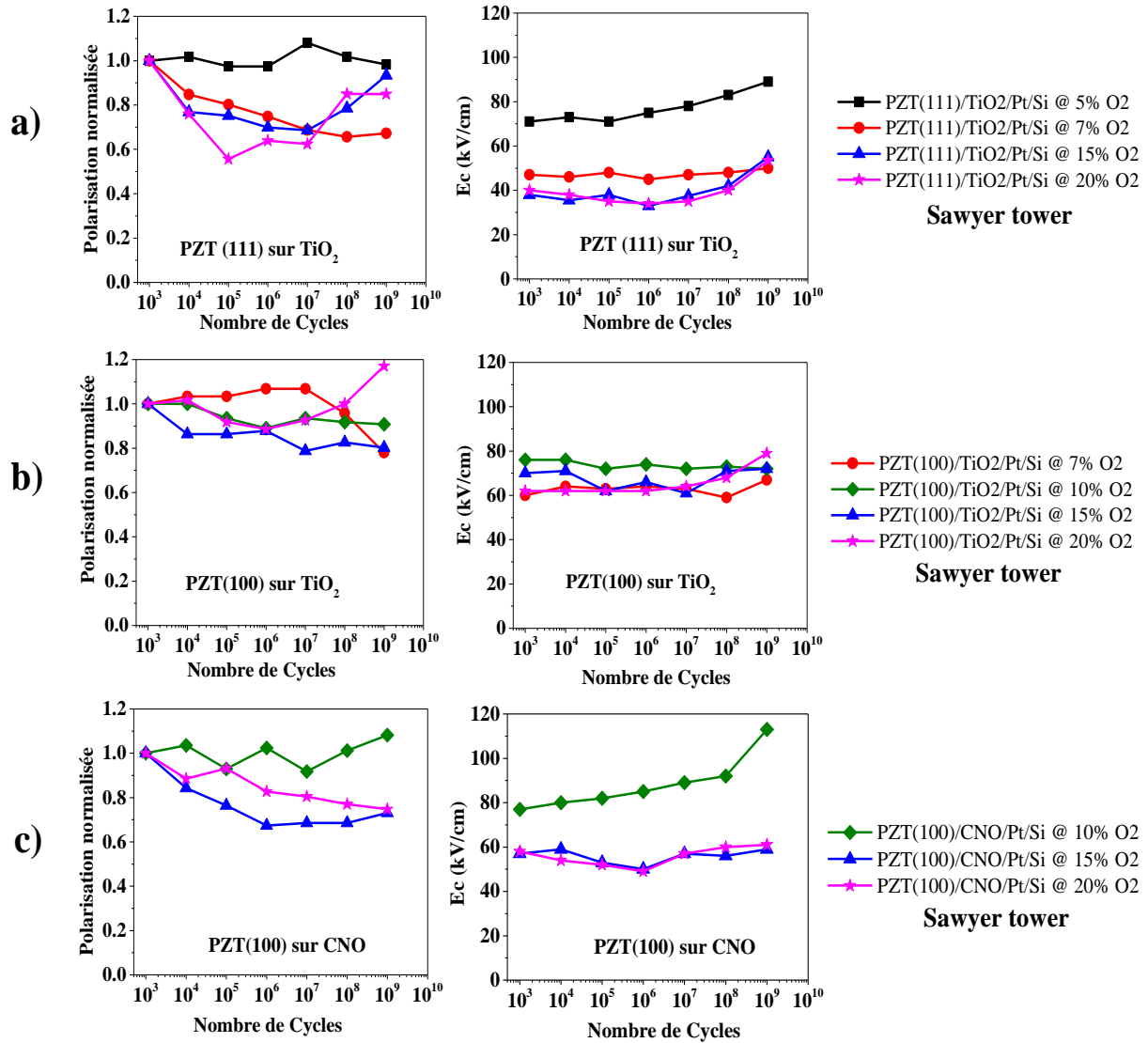
raisonnement peut s'accorder avec nos résultats de fatigue. De plus, il a été montré que les phénomènes d'auto-récupération ou de restauration de polarisation peuvent être liés aux charges d'espaces piégés à l'interface électrode/PZT [238,239,241]. Cette dépendance de la fatigue à l'orientation cristallographique des films de PZT a déjà été montrée par d'autres auteurs [243,245,246]. Par exemple, Le Rhun *et al.* [243,245] ont déposé des films de PZT (avec un ratio Zr/Ti de 60/40) sur substrats TiO<sub>2</sub>/Pt/Si et TiO<sub>2</sub>/Pt/MgO par pulvérisation cathodique magnétron. Les résultats obtenus montraient que les films avec l'orientation (100) ne présentaient pas de fatigue après 10<sup>10</sup> cycles, tandis que ceux orientés (001) et (111) fatiguaient à 80 %. De plus, les films orientés (111) fatiguaient très rapidement et perdaient leur polarisation dès 10<sup>7</sup> cycles.



**Figure IV.17** : Mesures de fatigue (avec le système RT) à température ambiante et à différentes proportions d'oxygène pour des films de PZT sur substrat de TiO<sub>2</sub>/Pt/Si avec : a) l'orientation (111), b) l'orientation (100), puis c) sur substrat CNO/Pt/Si avec l'orientation (100). Mesures à 10 kHz, fatigue avec un signal bipolaire carré de 10 V (200 kV/cm) et avec une mesure de polarisation à 15 V après la fatigue.



Pour confirmer ces mesures avec le système RT, nous avons réalisé quelques mesures de fatigue avec le circuit Sawyer Tower (ST). Les mesures de fatigue sont faites à 1 kHz, en appliquant un signal sinusoïdal d'amplitude 10 V (200 kV/cm) et en mesurant ensuite le cycle d'hystérésis à 15 V. Sur l'ensemble des mesures réalisées sur les orientations (111) sur TiO<sub>2</sub>, (100) sur TiO<sub>2</sub> et (100) sur CNO (Figure IV.18.a, b et c respectivement), on observe globalement que la restauration de la polarisation à partir de 10<sup>6</sup> cycles sur certains films est accompagnée d'une augmentation du champ Ec. Cette augmentation peut être expliquée par la présence de charges d'espaces à l'interface électrode/PZT. De plus, ces mesures confirment que les films de PZT orientés (111) fatiguent plus que ceux orientés (100). De même, les films avec plus d'oxygène fatiguent plus (avant l'auto-récupération de polarisation). On observe apparemment que les films fatiguent moins avec les mesures ST que sous système RT, mais cette différence provient au moins en partie du fait qu'avec le système ST, on ne peut prendre la première mesure de polarisation qu'à partir de 10<sup>3</sup> cycles, ce qui conduit à sous-estimer la fatigue relative, si les films présentent une dégradation dès les premiers cycles.



**Figure IV.18** : Mesures de fatigue, avec le circuit ST, de films de PZT à différentes proportions d'oxygène sur substrat de TiO<sub>2</sub>/Pt/Si avec a) l'orientation (111), b) l'orientation (100), puis c) sur substrat CNO/Pt/Si avec l'orientation (100). Mesures à 1 kHz, fatigue avec un signal sinusoïdal de 10 V (200 kV/cm) et avec une mesure de polarisation à 15 V après la fatigue.

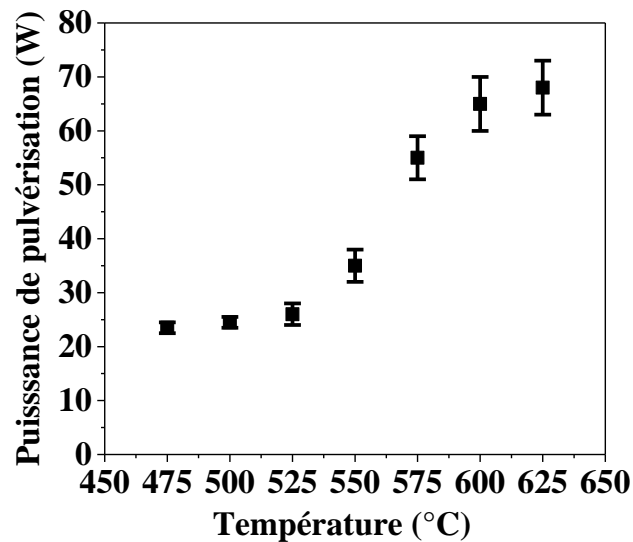
## IV.7. Influence des nanofeuillets de CNO sur la cristallisation en fonction de la température et sur les propriétés électriques des films de PZT.

### IV.7.1. Influence des nanofeuillets de CNO sur la cristallisation des films de PZT en fonction de la température.

Pour étudier l'effet des nanofeuillets de CNO sur la croissance des films de PZT à basse température, nous avons fait varier la température de dépôt, en gardant les autres conditions de

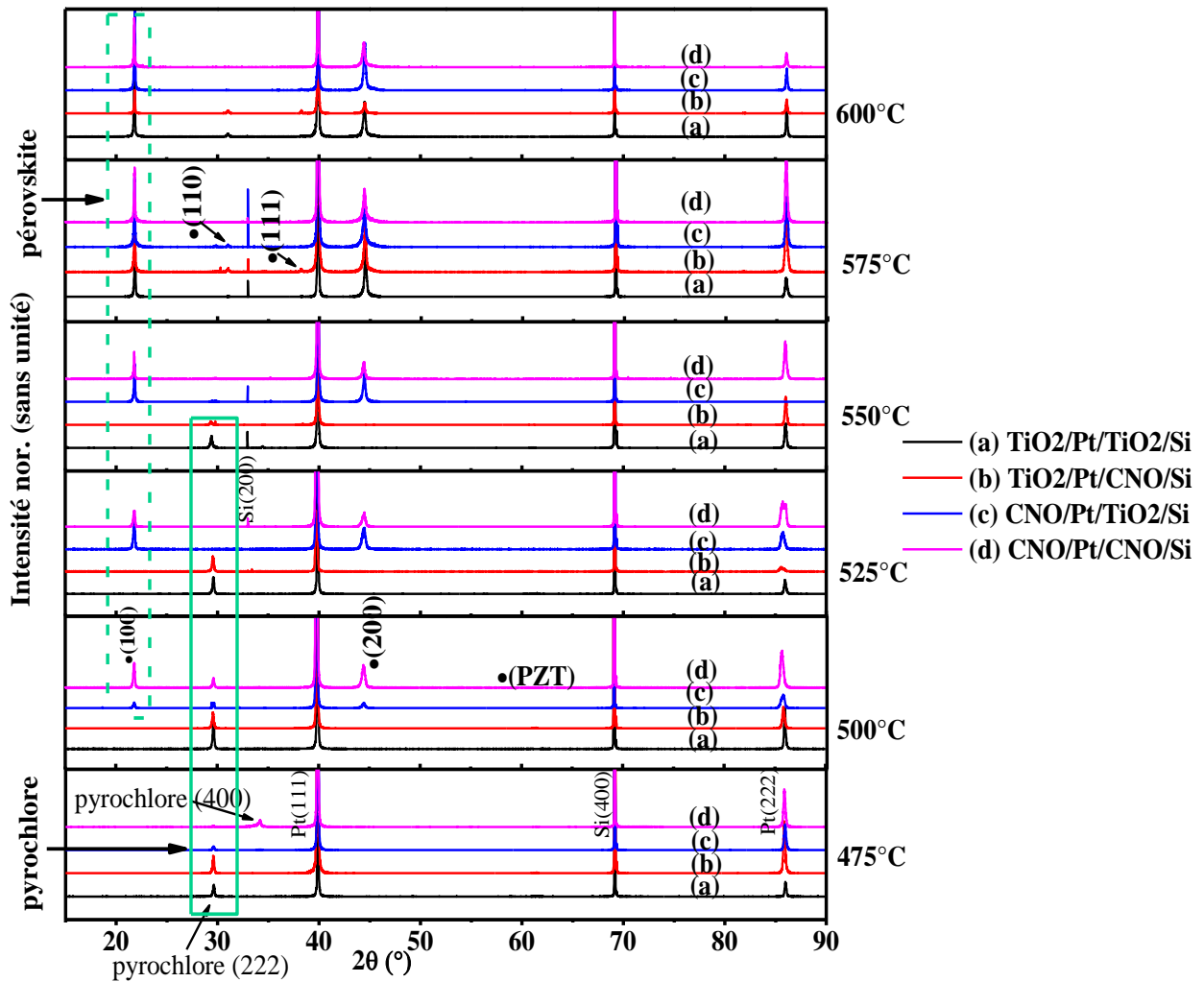
dépôt fixes, telles que la proportion d'oxygène à 10 % et la pression 0,7 Pa. Nous avons aussi utilisé le substrat de  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$  en choisissant l'orientation (100) pour mieux comparer l'effet spécifique des CNO. Deux autres types de substrats ont été ajoutés, dont l'empilement de base est  $\text{Pt}/\text{CNO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $\text{Pt}/\text{CNO}/\text{Si}$ ), mais où l'un est couvert de nanofeuillets de CNO et l'autre de  $\text{TiO}_2$ . Ces deux derniers substrats permettent de voir l'influence de la sous-couche de nanofeuillets de CNO sous le Pt. Ainsi on a 4 substrats de  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{CNO}/\text{Si}$ ,  $\text{CNO}/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{CNO}/\text{Pt}/\text{CNO}/\text{Si}$ , qu'on nommera par la suite (a), (b), (c) et (d) respectivement.

Tout d'abord, nous avons cherché à étalonner la composition en Pb dans les films à différentes températures en jouant sur la puissance de pulvérisation de la cible de Pb. En effet, le Pb se volatilise plus ou moins en fonction de la température de dépôt des films, ce qui oblige à ajuster fortement la puissance sur la cible de plomb pour maintenir une composition identique dans les films. Par contre, Zr et Ti, qui ont une température de fusion très élevée ( $> 1500^\circ\text{C}$ ) ne nécessitent pas d'ajustement dans la gamme de températures explorée. L'évolution de la puissance de pulvérisation sur la cible de Pb en fonction de la température est donnée dans la Figure IV.19. La puissance appliquée sur la cible de Pb à une température donnée est obtenue via les analyses EDS, de façon à avoir une composition presque uniforme sur l'ensemble des films. La puissance doit être augmentée avec la température de dépôt, et la courbe n'est pas linéaire : à basse température il n'y a pas trop de volatilisation et une augmentation modérée en puissance permet d'ajuster la composition. Entre  $475$  et  $525^\circ\text{C}$ , la volatilisation devient de plus en plus importante, et la puissance doit être augmentée rapidement, mais ensuite au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , l'incorporation du plomb change et les films deviennent systématiquement un peu déficitaires en plomb, même en augmentant beaucoup la puissance.



**Figure IV.19** : Evolution de la puissance de pulvérisation de la cible de Pb en fonction de la température.

La Figure IV.20 présente les diffractogrammes RX des films de PZT déposés sur les quatre substrats à différentes températures de dépôt allant de 475°C à 600°C. On a des pics intenses avec une orientation (100) pure et (100) majoritaire sur les substrats de Pt couverts de CNO ((c) et (d)) et TiO<sub>2</sub> ((a) et (b)) respectivement entre 575°C et 600°C. Il n'y a pas de phase pyrochlore pour cette gamme de température, indiquant que les films sont bien cristallisés dans la phase pérovskite sur les quatre substrats. En baissant la température de dépôt, la phase pérovskite disparaît à 550°C pour les films déposés sur les deux substrats couverts de TiO<sub>2</sub> ((a) et (b)) au profit de la phase pyrochlore. Ceci indique clairement qu'en dessous de 575°C, les films de PZT ne cristallisent plus en phase pérovskite sur les substrats de TiO<sub>2</sub>/Pt et ceci indépendamment de la nature de la sous-couche entre le silicium et le Pt. Par contre, sur les deux substrats de CNO/Pt, les films de PZT cristallisent toujours en phase pérovskite jusqu'à 500°C, où l'on commence à observer l'apparition de la phase pyrochlore, indiquant la température limite de cristallisation des films de PZT sur les CNO.

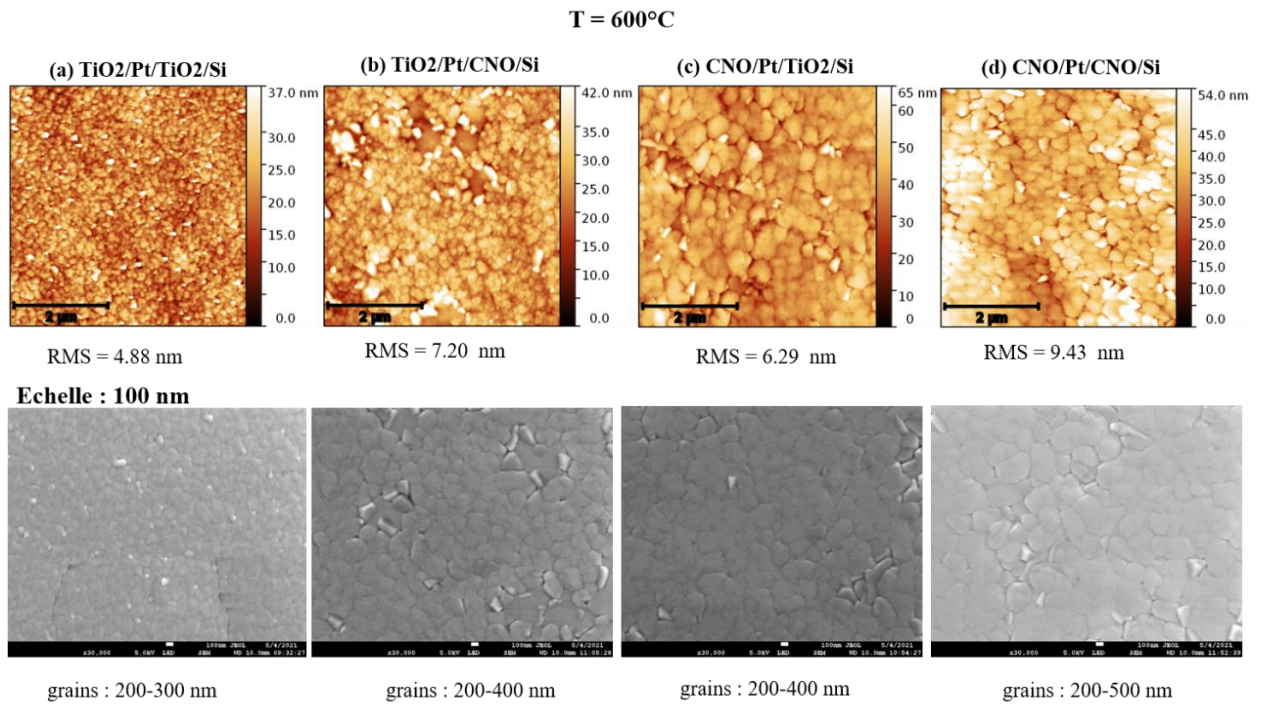


**Figure IV.20** : Diffractogrammes RX de l'ensemble des films de PZT déposés sur les quatre substrats à différentes températures.

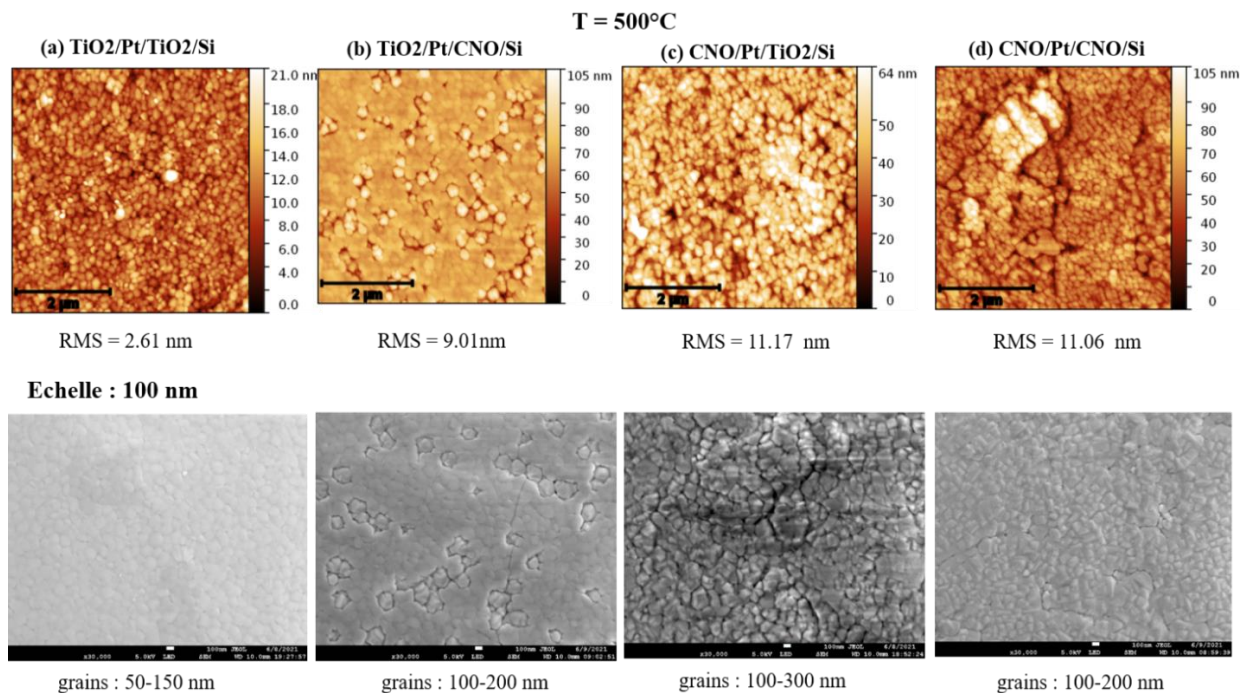
Ces résultats montrent clairement deux choses : la cristallisation des films de PZT ne dépend pas de la nature de la sous-couche entre l'électrode de Pt et le silicium, mais plus tôt de la sous-couche intermédiaire à l'interface PZT/Pt. De plus, la sous-couche de CNO favorise la croissance des films de PZT à une température un peu plus basse que celle de TiO<sub>2</sub>, soit un écart de température de 50°C environ. L'absence d'influence de la nature de la sous-couche entre le Pt et le silicium est due au fait que tous les films de Pt utilisés pour ces dépôts sont très bien cristallisés à 625°C sur les deux sous-couches (TiO<sub>2</sub> et CNO) comme on l'a vu au chapitre 3. L'étude de croissance à basse température des films de PZT sur substrats couverts de nanofeuillets de CNO a déjà été faite par Nguyen *et al.* [13]. Ils avaient déposé par PLD leurs films de PZT sur substrat LNO/CNO/verre et avaient obtenu une cristallisation des films de PZT jusqu'à 450°C, soit environ 50°C de moins que dans notre étude. Cet écart de température

pourrait provenir du type de matériau d'électrode, de la méthode (leurs films ne sont pas déposés directement sur CNO) ou encore de la technique de dépôt. Généralement, la température de dépôt ou de cristallisation des films de PZT par pulvérisation cathodique est comprise entre 550 et 600°C [228–230]. Cette température peut être baissée avec la PLD en variant la fréquence de répétition du laser [13,247].

La Figure IV.21 et la Figure IV.22 montrent les images AFM et MEB des surfaces des films de PZT déposés sur les quatre substrats aux températures de 500 et 600°C respectivement. On observe de manière générale qu'on a des surfaces lisses, de rugosité variant entre 4,8 et 9,4 nm, avec de gros grains dont la taille varie entre 200 et 500 nm environ pour les films déposés à 600°C. Lorsque la température de dépôt diminue à 500°C, la taille des grains diminue également et varie entre 50 et 200 nm, tandis que la rugosité de surface a tendance à augmenter légèrement sur les substrats (b), (c) et (d), soit environ de 9 à 11,1 nm. La diminution de la taille des grains indique que les films cristallisent moins bien à basse température qu'à haute température, ce qui s'accorde avec les observations des diffractogrammes RX. Cependant, nous n'observons pas une grande différence de taille de grains entre les films déposés sur les substrats (c) et (d) couverts de CNO présentant un mélange de phases pérovskite et pyrochlore, et celle des substrats (a) et (b) couverts de TiO<sub>2</sub> n'ayant qu'une seule phase pyrochlore. Par ailleurs, en regardant la forme et la taille des grains sur l'ensemble des substrats aux deux températures, on remarque qu'on a tendance à obtenir de plus gros grains sur les échantillons ayant au moins une sous-couche de CNO dans son hétérostructure ((b), (c) et (d)) comparativement à l'échantillon n'ayant que la sous-couche de TiO<sub>2</sub>. Cette observation suggère que la sous-couche de CNO influencerait soit de manière directe (à l'interface PZT/Pt) ou indirecte (à l'interface Pt/Si) la forme et la taille des grains des films de PZT.

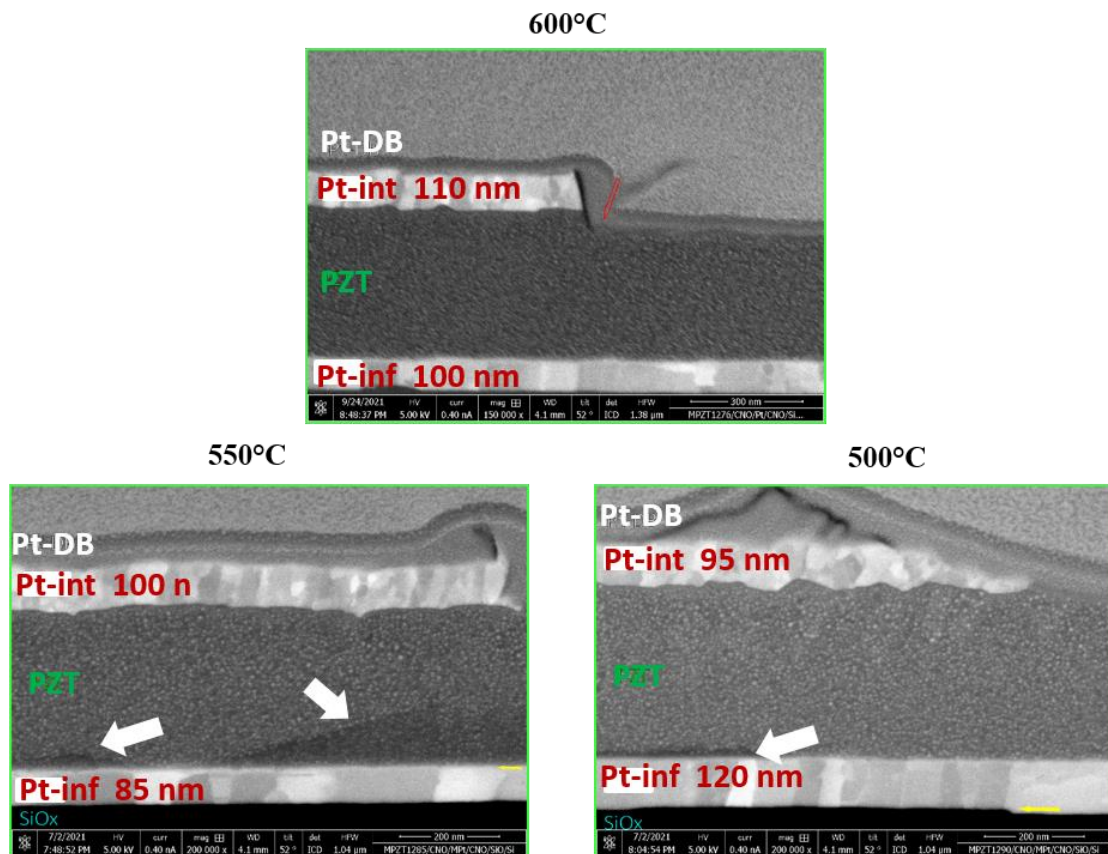


**Figure IV.21** : Images AFM et MEB de l'état de surface des films de PZT déposés sur les quatre substrats à la température de 600°C. En-dessous de chaque image AFM, correspond une image MEB pour chacun des substrats.



**Figure IV.22** : Images AFM et MEB de la surface des films de PZT déposés sur les quatre substrats à la température de 500°C. En-dessous de chaque image AFM, correspond une image MEB pour chacun des substrats.

La Figure IV.23 montre les images MEB réalisées sur une coupe de section des films de PZT déposés aux températures de 600, 550, et 500°C sur CNO/Pt/CNO/Si, soit au total l'empilement Pt/PZT/CNO/Pt/CNO/Si. Ces trois images ont un point commun : la couche de PZT ne présente pas de porosité et elle semble bien cristallisée pour les trois températures. Cette première observation est bien en accord avec la diffraction RX, qui a montré que la phase pérovskite cristallisait sur les substrats de Pt couverts de CNO entre 600 à 500°C. Toutefois, on remarque que le film de PZT n'est pas homogène pour les températures de dépôt de 550 et 500°C, il présente une sous-couche intermédiaire entre l'électrode inférieure de Pt et le film de PZT (voir flèches blanches). Cette sous-couche, d'épaisseur variable et déficitaire en Pb selon les analyses EDS, peut occuper jusqu'à la moitié de l'épaisseur de la couche de PZT à 550°C, mais elle est plus fine (< 30 nm) à 500°C. Les épaisseurs globales des couches de PZT sont de 510, 420, et 425 – 460 nm pour les températures de dépôt de 600, 550 et 500 respectivement.

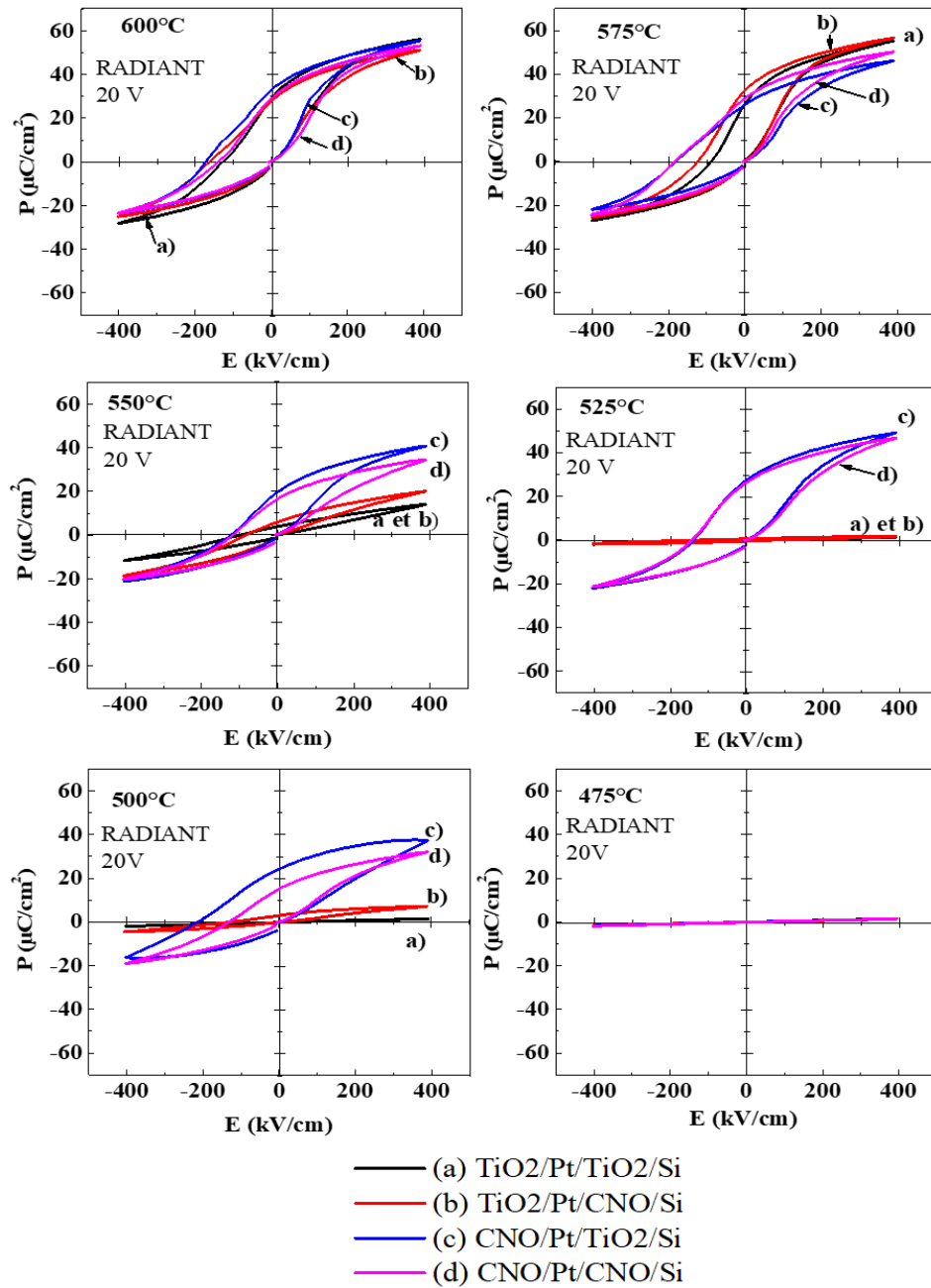


**Figure IV.23** : Images MEB réalisées sur une coupe de section des films de PZT cristallisés à 600, 550 et 500°C sur CNO/Pt/CNO/Si. Les flèches blanches mettent en évidence la présence d'une sous-couche à l'interface PZT/Pt. Pt-int correspond à l'électrode supérieure et Pt-DB est le Pt déposé avec le système DualBeam formant une couche protectrice.

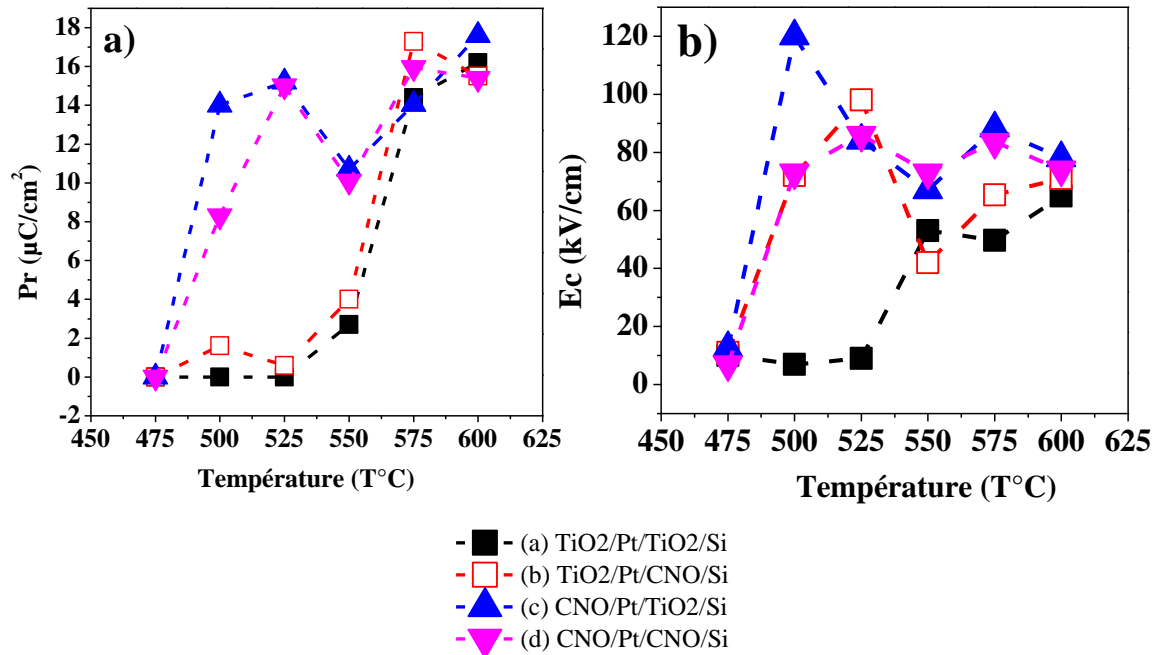


#### IV.7.2. Influence des nanofeuillets de CNO sur les propriétés électriques des films de PZT en fonction de la température.

La Figure IV.24 montre les cycles d'hystérésis pour chacun des substrats à des températures de dépôt comprises entre 475°C et 600°C. Les mesures sont réalisées avec le système RT à température ambiante, avec une tension alternative de 20 V (soit environ 400 kV/cm) et à 500 Hz. La Figure IV.25 donne les polarisations rémanentes ( $P_r$ ) et les champs coercitifs ( $E_c$ ). Nous observons que les échantillons donnent de grands cycles de polarisation avec une bonne saturation entre 600 et 575°C, où  $P_r$  est d'environ 16 à 18  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c$  de 50 à 88 kV/cm (Figure IV.25.a et b). Dans cette gamme de température, il n'y a pas de différence fondamentale entre les quatre substrats, on peut seulement observer qu'on a plus de  $E_c$  pour les films de PZT déposés sur CNO/Pt ((c) et (d)). Ensuite, lorsque la température de dépôt diminue, les films déposés sur  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  ((a) et (b)) perdent brutalement leur cycle dès 550°C, avec  $P_r$  autour de 2 à 4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c$  entre 42 à 53 kV/cm, puis les cycles disparaissent en-dessous de 550°C. Par contre, pour les films déposés sur CNO/Pt, les cycles commencent à diminuer seulement vers 500°C avant de disparaître à 475°C. Leurs valeurs de  $P_r$  et  $E_c$  restent autour de 8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et de 73 kV/cm à 500°C respectivement (le cycle du film sur le substrat (c) gonfle artificiellement à 500°C en raison de courants de fuite importants, c'est pourquoi on observe une  $P_r$  et un  $E_c$  plus grands), sinon ses caractéristiques peuvent être évaluées au même niveau que celles avec le substrat (d)). Ces résultats sont en accord avec les résultats de diffraction RX : les films donnent les meilleures propriétés ferroélectriques à hautes températures lorsqu'ils sont bien cristallisés et ceci indépendamment de la nature de la sous-couche. Ensuite, à température relativement plus basse, les CNO permettent de conserver des cycles ferroélectriques lorsque la phase pérovskite reste présente (jusqu'à 500°C).

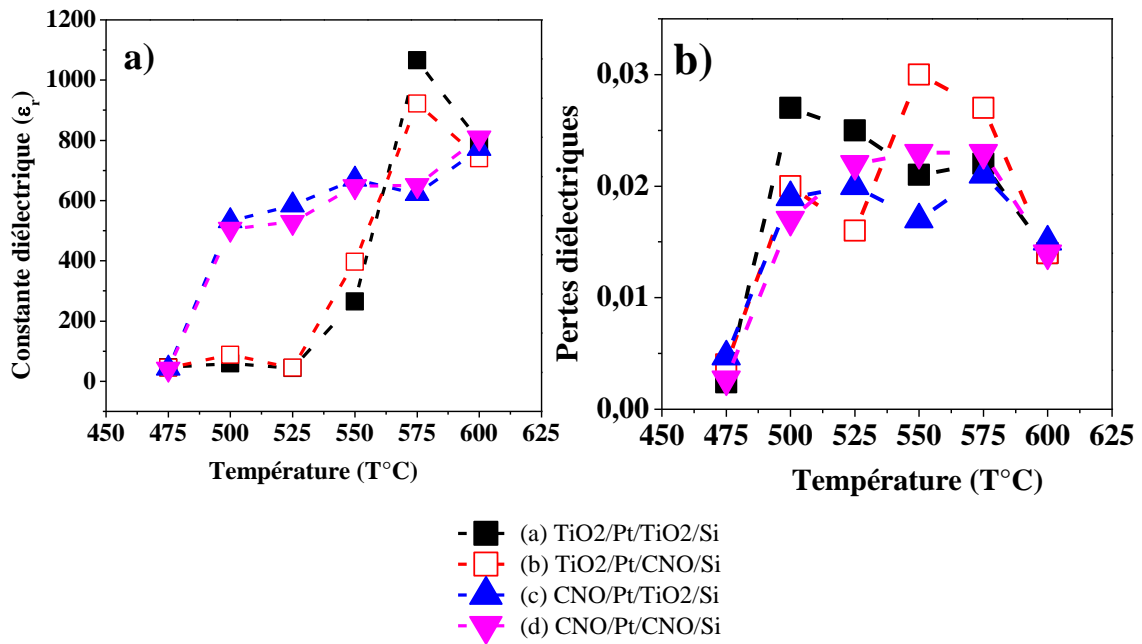


**Figure IV.24** : Cycles ferroélectriques des films de PZT déposés sur les quatre substrats en variant la température de dépôt. Les mesures sont réalisées sous système Radiant Technologies à la température ambiante, avec une tension de 20 V et une fréquence de 500 Hz.



**Figure IV.25** : a) Polarisation rémanente et b) Champ coercitif extraits des cycles ferroélectriques des films de PZT déposés sur les quatre substrats, en fonction de la température.

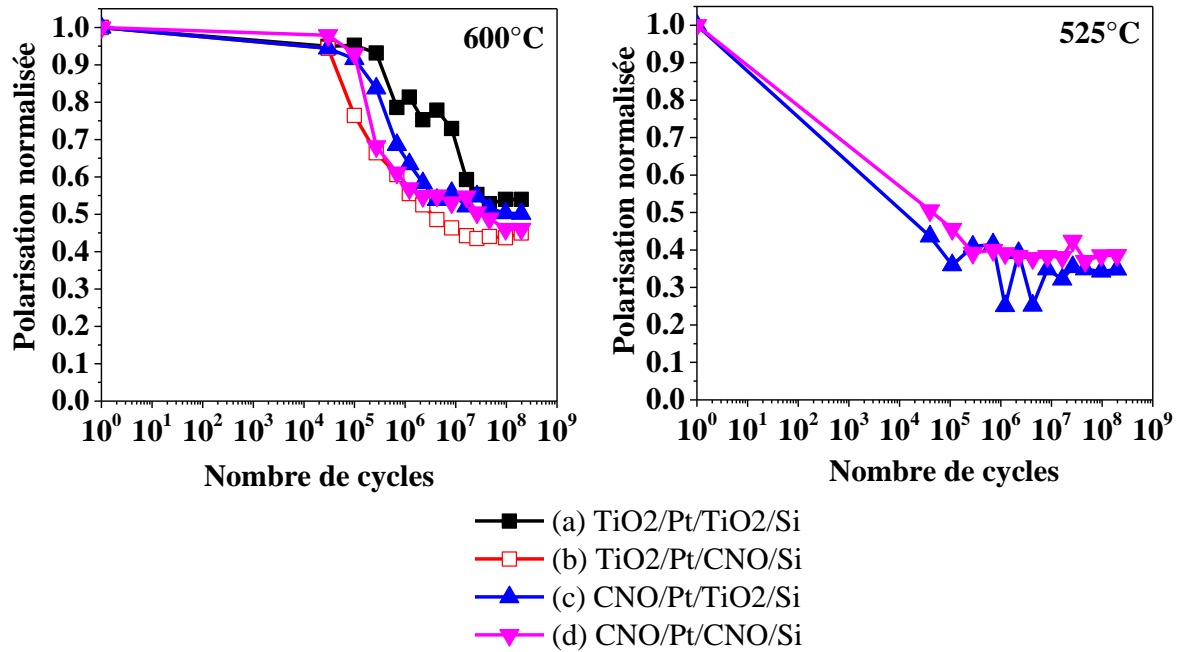
La Figure IV.26 montre la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et les pertes ( $\tan\delta$ ) des films de PZT déposés sur les quatre substrats en fonction de la température. Les mesures sont réalisées avec une tension de 50 mV, à 1 kHz. L'évolution des caractéristiques diélectriques est à peu près similaire à celle des résultats ferroélectriques. On voit clairement que la constante  $\epsilon_r$  diminue avec la baisse de la température de dépôt, et que les films de PZT déposés sur CNO/Pt ((c) et (d)) voient leur  $\epsilon_r$  moins réduite. Celle-ci varie d'environ 800 à 500 quand la température varie de 600 $^{\circ}\text{C}$  à 500 $^{\circ}\text{C}$ , tandis que pour les films déposés sur  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  ((a) et (b)),  $\epsilon_r$  diminue rapidement et vaut environ 300 à 550 $^{\circ}\text{C}$ , et devient non-mesurable en-dessous de 550 $^{\circ}\text{C}$ . Quant aux pertes diélectriques, elles varient indépendamment de la nature de la sous-couche et oscillent entre 0,015 et 0,03 pour les températures de 500 à 600 $^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV.26** : Valeurs de la constante diélectrique relative et b) des pertes diélectriques pour les quatre substrats en fonction de la température. Mesures réalisées avec 50 mV et à 1 kHz.

### IV.7.3. Mesures de fatigue des films de PZT en fonction de la température de dépôt.

La Figure IV.27 présente les courbes des mesures de fatigue des films de PZT déposés sur les quatre substrats à la température de 600°C et sur les deux substrats de CNO/Pt ((c) et (d)) à 525°C. La mesure de fatigue à 525°C sur TiO<sub>2</sub>/Pt ((a) et (b)) ne peut pas être faite, car ils ne présentent plus de cycles ferroélectriques. On observe que les films déposés à 600°C fatiguent de manière similaire, indépendamment de la sous-couche : ils perdent environ 50 % de leur polarisation au bout de 10<sup>8</sup> cycles. Les films à 525°C quant à eux perdent rapidement 60 % de leur polarisation dès 10<sup>5</sup> cycles. Ce résultat confirme qu'une cristallisation moins aboutie se manifeste par une moindre endurance des films de PZT.



**Figure IV.27** : Mesures de fatigue à température ambiante (avec RT) des films de PZT déposés sur les quatre substrats à la température de 600°C, et sur CNO/Pt ((c) et (d)) à 525°C. Fatigue réalisée à 10 kHz, en appliquant un signal bipolaire carré d'amplitude 10 V (200 kV/cm) puis mesure des cycles à 15 V.

Nous pouvons résumer cette partie en disant que la température de dépôt influence fortement la cristallisation des films de PZT sur substrat de Pt. Il suffit de quelques dizaines de degré pour passer de la phase pérovskite à la phase pyrophore. **Les nanofeuillets de CNO favorisent la cristallisation des films de PZT à une température plus basse d'environ 50°C que la sous-couche de TiO<sub>2</sub>, et ceci impacte directement les propriétés électriques des films.** Toutefois, il convient de noter que le rôle des nanofeuillets de CNO sur la croissance des films de PZT n'est pas aussi marqué que dans le cas des films de Pt (cf. chapitre III).

#### IV.8. Conclusion.

Ce chapitre avait pour but d'étudier la croissance et les propriétés physiques des films de PZT à l'aide des nanofeuillets de CNO. Ceux-ci orientent préférentiellement les films de PZT suivant le plan cristallographique (100). Les nanofeuillets de CNO favorisent fortement la croissance des films de PZT sur substrats de Pt, comme la sous-couche de TiO<sub>2</sub>, par rapport au Pt nu. Contrairement à la croissance du Pt sur silicium, le taux de recouvrement des nanofeuillets de CNO sur l'électrode de Pt influence fortement la croissance et les propriétés physiques des films de PZT. En revanche, les nanofeuillets de CNO ne sont pas aussi

déterminant pour la réduction de la température de croissance que dans le cas de l'électrode de Pt. Ceci pourrait être dû au fait que la croissance des films de PZT est plus sensible à la température, dans la mesure où quelques dizaines de degrés suffisent pour perdre toute cristallisation. Par ailleurs, les propriétés électriques des dispositifs Pt/PZT/Pt dépendent de l'orientation cristallographique des films de PZT. Les films avec l'orientation (111) donnent plus de polarisation à l'état initial, mais sont moins endurants aux cyclages, tandis que les films avec l'orientation (100) ont des cycles moins développés au départ, mais sont plus endurants à la fatigue. Du point de vue des applications, l'orientation cristallographique (100) est probablement plus favorable, puisque les propriétés sont plus stables, ce qui montre tout l'intérêt des nanofeuillets de CNO qui induisent cette orientation et permettent d'abaisser d'une cinquantaine de degrés la température de dépôt.







# **Chapitre V : Etude des dispositifs Pt/Terfenol- D/TiN/Pt/PZT/Pt sur silicium**



## **V.1. Introduction.**

Cette thèse a pour objectif de réaliser les dispositifs magnétoélectriques (ME) sur silicium en utilisant des nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (CNO) comme sous-couche de croissance. L'effet ME résulte du couplage entre les propriétés électrique et magnétique d'un matériau ou d'un ensemble de matériaux. Dans notre étude, nous allons chercher l'effet ME dans l'assemblage Terfenol-D/PZT, où le Terfenol-D est commandable magnétiquement et le PZT électriquement, la transmission entre les deux matériaux se faisant dans les deux cas par la déformation des matériaux. L'étude des dépôts de l'électrode inférieure de Pt sur silicium à l'aide de nanofeuillets de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (CNO) a permis de réaliser la première étape de fabrication de ces dispositifs. De même, les dépôts des films de PZT et l'étude des dispositifs intermédiaires Pt/PZT/Pt/Si en utilisant les nanofeuillets de CNO aux interfaces PZT/Pt et Pt/Si ont permis de réaliser la deuxième étape des dispositifs ME. Cette dernière partie de thèse est consacrée à la réalisation de l'étape finale de ces dispositifs ME, c'est-à-dire au dépôt d'un film de Terfenol-D sur le dispositif Pt/PZT/Pt afin d'étudier l'effet ME dans l'empilement Pt/Terfenol-D/Pt/PZT/Pt/Si.

Dans les thèses précédentes au CRISMAT [17,18], la mise au point du système de mesure des dispositifs ME avait été faite, ainsi que la modélisation de la mesure de l'effet ME direct. Des difficultés avaient été rencontrées au cours du procédé de réalisation de ces dispositifs : les films de PZT (en dessous des films de Terfenol-D) perdaient totalement leurs propriétés ferroélectriques lors du recuit des films de Terfenol-D à plus de  $350^\circ\text{C}$ , et l'effet ME disparaissait. Pourtant, les études de mise au point des films de Terfenol-D sur substrat Pt/TiO<sub>2</sub>/Si avaient montré que les meilleures propriétés magnétiques sont obtenues sur ces films à partir d'une température de recuit de  $400^\circ\text{C}$ . La perte des propriétés ferroélectriques des films de PZT pendant le recuit était supposée être due à des phénomènes de diffusion à l'interface Terfenol-D/PZT. D'autres auteurs ont rapporté les mêmes problèmes de diffusions à l'interface film magnétostrictif/piézoélectrique pour les dispositifs TbFe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> [19,20].

Le souhait que nous avons est de recuire à une température plus élevée que  $350^\circ\text{C}$ , le film de Terfenol-D pour améliorer ses propriétés magnétiques, sans toutefois détruire les propriétés ferroélectriques du film de PZT, ceci dans l'espoir d'améliorer l'effet ME. Pour y arriver, nous proposons dans ce chapitre de remplacer la simple barrière de Pt par une double barrière de TiN/Pt entre les films de Terfenol-D et de PZT, afin de mieux limiter les diffusions à l'interface

des films. Notre étude dans ce chapitre porte sur l'apport de cette barrière de diffusion sur les propriétés ferroélectriques des films de PZT, mais aussi sur l'effet ME.

## **V.2. Choix de la couche anti-diffusion de TiN/Pt.**

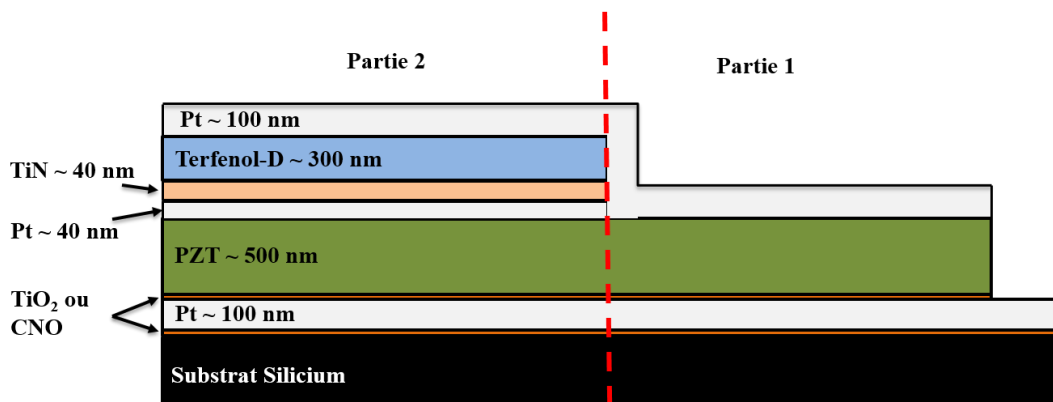
Dans l'architecture des hétérostructures composites ME en films minces, de nombreuses études ont montré qu'on peut associer directement un film magnétostrictif avec un film piézoélectrique. Cependant, lors du dépôt des films à haute température, des problèmes de diffusions entre les deux films ont souvent eu lieu, conduisant à la diminution, voire la suppression totale de l'effet ME. Les deux films ne cristallisant qu'aux températures élevées, une solution proposée dans la littérature est d'ajouter une couche intermédiaire entre les deux films pour limiter la diffusion [18–20]. Cette couche intermédiaire doit à la fois jouer le rôle de barrière de diffusion, permettre la transmission des déformations mécaniques et permettre la conduction du courant. Elle ne doit pas être trop mince (sinon le rôle de barrière anti-diffusion n'est pas assuré) ni trop épaisse (sinon la transmission mécanique n'est pas assurée). Plusieurs couches intermédiaires ont déjà été proposées par les auteurs, à savoir Ti, Mo, Pt ou une double couche Ti/Mo [18–20,142]. Les résultats ont semblé montrer que l'utilisation de la double couche Ti/Mo est plus efficace pour limiter les diffusions qu'une seule couche à un élément. Lors de la thèse de J. More-Chevalier [18], une barrière de diffusion de 80 nm de Pt avait été utilisée, mais elle devenait inefficace à plus de 350°C pour le recuit des films de Terfenol-D. Nous avons choisi d'utiliser une double couche intermédiaire, par l'ajout d'une couche de TiN sur la couche de Pt tout en conservant une épaisseur totale de 80 nm. Le choix de cette double couche repose sur le fait que Pt est un très bon conducteur, avec une barrière de Schottky élevée par rapport au film de PZT, ce qui limite les courants de fuite entre les films de Terfenol-D et de PZT, et sur le fait que la couche de TiN, qui est connue pour être une bonne barrière de diffusion, est également conductrice, avec un module d'Young important, donc a priori assurant bien la transmission mécanique.

## **V.3. Conditions d'élaboration des dispositifs Terfenol-D/PZT avec une couche anti-diffusion.**

La réalisation des dispositifs ME comporte deux étapes : une première étape concerne les dépôts des couches minces en vue de l'obtention de l'empilement souhaité, et une deuxième étape concerne la définition des zones de mesure de l'effet ME.

### V.3.1. Dépôt des couches minces.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les dépôts de films minces de PZT sur substrats de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si ou Pt/CNO/SiO<sub>2</sub>/Si couverts de nanofeuillets de CNO ou d'une sous-couche de TiO<sub>2</sub>. Ces dépôts sont utilisés dans cette partie pour la suite de l'élaboration du dispositif ME ; autrement dit, les empilements PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt/Si) et PZT/CNO/Pt/CNO/SiO<sub>2</sub>/Si (PZT/CNO/Pt/CNO/Si) vont servir de substrat pour déposer dans un premier temps les couches intermédiaires entre le Terfenol-D et le PZT, puis le film de Terfenol-D et enfin l'électrode supérieure de Pt. Les dépôts de ces films sont réalisés sur une moitié du film de PZT : ainsi, nous subdivisons l'échantillon en deux parties, la première partie ayant uniquement un empilement ferroélectrique Pt/PZT/Pt et la deuxième partie comportant le dispositif ME proprement dit, avec toutes les couches (voir Figure V.1). Pour l'ensemble des dispositifs magnétoélectriques, nous allons utiliser les films de Pt et de PZT déposés à 625°C et 600°C respectivement, avec un pourcentage d'oxygène de 15% dans les films de PZT.



**Figure V.1** : Dispositif ME de Terfenol-D/PZT sur substrats PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt/Si ou PZT/CNO/Pt/CNO/Si avec une double couche anti-diffusion de TiN/Pt.

Pour le dépôt des couches intermédiaires anti-diffusion, nous commençons d'abord par déposer à température ambiante, sur l'ensemble du film de PZT, un film de Pt d'épaisseur 30 à 40 nm environ, en reprenant les conditions de dépôt du chapitre III (Tableau III.1). Ensuite, une couche de TiN d'épaisseur 40 nm environ est déposée sur la moitié de l'échantillon par pulvérisation cathodique RF magnétron monocible (cible diamètre 2 pouces) selon le protocole suivant : après avoir obtenu un vide limite autour de  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa, on commence par décapager la cible de Ti sous Ar pur de pression 0,5 Pa, avec une densité de puissance de  $4 \text{ W/cm}^2$  et à température ambiante. Le décapage permet d'assurer un minimum d'oxygène résiduel dans l'enceinte et sur la cible. On introduit ensuite de l'azote (N<sub>2</sub>) dans le gaz de décapage de façon à obtenir un mélange de gaz Ar/ N<sub>2</sub> (70/30), et on poursuit le décapage pendant 45 min, pendant

la montée en température du porte-substrat jusqu'à 300°C. Le dépôt de la couche de TiN se fait sur une moitié de l'échantillon, l'autre moitié étant protégée par un cache. On obtient un taux de dépôt de 1,5 nm/min. Une fois le dépôt terminé, le refroidissement se fait à 15°C/min (environ) jusqu'à température ambiante. Les films obtenus ont une belle couleur dorée, caractéristique du TiN.

Les films de Terfenol-D ( $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ ) sont ensuite déposés sur la partie 2 de l'échantillon où sont déposés les couches intermédiaires de TiN et Pt. Ces dépôts sont réalisés dans un bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron multicible (cible de diamètre 4 pouces), en utilisant les conditions de dépôt optimisées lors de la thèse de J. More-Chevalier. Avant le dépôt, l'enceinte est mise sous vide secondaire, à une pression d'environ  $1 \times 10^{-4}$  Pa. Le dépôt se fait à la température ambiante, sous Ar pur et sous une pression totale de 0,5 Pa, en utilisant des cibles de Dy, de Tb et deux cibles de Fe afin d'assurer la stœchiométrie. Avant le dépôt, on décape préalablement les cibles afin d'éliminer au maximum la présence de l'oxygène. Après le dépôt des films de Terfenol-D, on dépose à la température ambiante l'électrode supérieure de Pt (100 nm) sur l'ensemble de l'échantillon, donc aussi sur la partie ne comportant que le PZT et les 40 nm de platine intermédiaire (mais en protégeant l'accessibilité à l'électrode inférieure de Pt), en reprenant les conditions de dépôt du Tableau III.1. Après le dépôt de l'électrode supérieure de Pt, l'ensemble de cet échantillon comportant une partie ferroélectrique de référence et la partie dispositif, est recuit sous air à 450°C pendant 30 min, avec une vitesse de montée en température et de refroidissement de 4°C/min. Les propriétés magnétiques des films de Terfenol-D dépendent de leur épaisseur : l'aimantation et le champ coercitif augmentent avec l'épaisseur dans la gamme de 100 à 800 nm environ [18]. Lors du recuit des films de Terfenol-D, leur épaisseur a été un paramètre fondamental : les films trop épais (> 400 nm) éclataient pendant le recuit, c'est pourquoi nous avons choisi une épaisseur de 300 nm environ. Les conditions de dépôt des couches intermédiaires et des films de Terfenol-D sont rapportées dans le Tableau V.1.

**Tableau V.1** : Conditions de dépôt du TiN et du Terfenol-D.

Type de dépôt	TiN	Terfenol-D	
Type de substrat	<b>Pt/PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt/Si</b> <b>Pt/PZT/CNO/Pt/CNO/Si</b>	<b>TiN/Pt/PZT/TiO<sub>2</sub>Pt/Si</b> <b>TiN/Pt/PZT/CNO/Pt/CNO/Si</b>	
Température de dépôt (°C)	300	20°C, puis recuit à 450°C	
Gaz	70% Ar +30% N <sub>2</sub>	Ar pur	
Pression totale (Pa)	≈ 0,5	≈ 0,5	
Densité de puissance (W/cm <sup>2</sup> )	4	Fe 1	≈ 0,83
		Fe 2	≈ 0,63
		Dy	≈ 0,5
		Tb	≈ 0,36
Taux de dépôt (nm/min)	1,5	7	
Epaisseur (nm)	40	Entre 200 et 300	

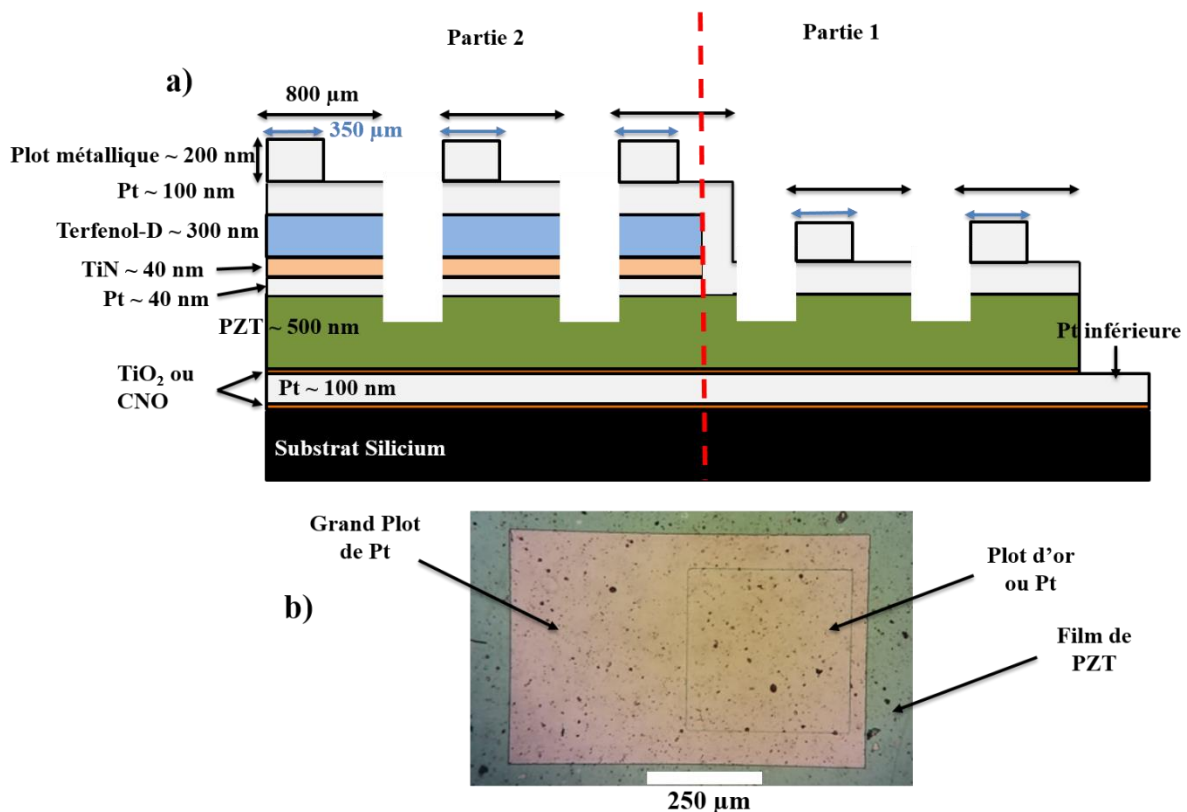
### V.3.2. Définition des zones de mesures.

Après le dépôt de l'ensemble des couches, et le recuit des films de Terfenol-D, la prochaine étape consiste à définir les plots de mesure. Nous utilisons le procédé de lithographie et de gravure décrit au chapitre II (paragraphe II.4, Figure II.10 et Figure II.12), à la seule différence qu'on grave des grands plots de  $800 \times 500 \mu\text{m}^2$  plutôt que ceux habituellement utilisés pour les hétérostructures de Pt/PZT/Pt ( $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ ) étudiées au chapitre IV précédent. L'intérêt d'utiliser des grands plots est double : d'une part la surface de travail qui permettra la microsoudure des fils de contacts est plus confortable, et d'autre part l'augmentation de la capacité du dispositif (proportionnelle à la surface) permettra d'améliorer le ratio signal ME/bruit.

La gravure des plots sur l'échantillon se fait en deux étapes : on grave la partie 2 à partir de l'électrode supérieure de Pt jusqu'au film de PZT en protégeant la partie 1, on grave ensuite la partie 1 à partir de l'électrode supérieure de Pt jusqu'au film de PZT tout en protégeant la partie 2. Quant à l'électrode inférieure de Pt, elle est toujours protégée pendant les deux gravures.

Après la gravure des plots de  $800 \times 500 \mu\text{m}^2$ , de la résine est déposée sur tout l'échantillon, en laissant des carrés vides de  $350 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$  sur les gros plots. On réalise à nouveau un dépôt métallique dans ces carrés vides, soit de Pt, soit d'or, d'épaisseur environ 200 nm qui serviront pour faire la microsoudure. Il faut noter que la microsoudure des fils de contact fonctionne mieux lorsque le film de Pt est déposé directement sur le silicium, mais elle est plus difficile lorsque le film de Pt est déposé sur le Terfenol-D, car les plots ont tendance à éclater pendant la microsoudure. C'est pourquoi nous augmentons l'épaisseur du plot de Pt ou utilisons un plot d'or beaucoup plus mou pour limiter ces éclatements.

La Figure V.2 représente une vue en coupe du dispositif ME complet, ainsi qu'une vue de dessus montrant la zone de mesure, avec la partie 2 qui nous servira à mesurer l'effet ME généré par les plots de Terfenol-D/PZT, et la partie 1 ferroélectrique témoin servira à mesurer les signaux parasites sur le même échantillon.

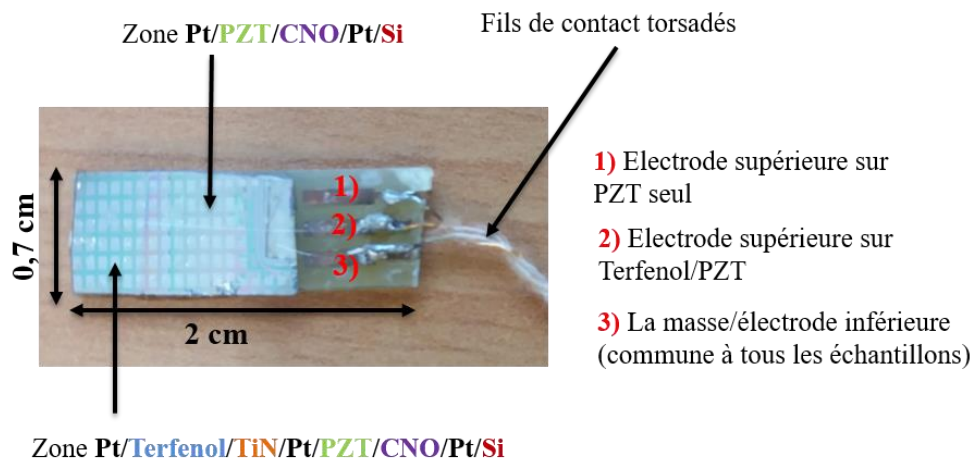


**Figure V.2** : a) Schéma en coupe et b) une photo en vue de dessus d'un dispositif correspondant à la partie 2.

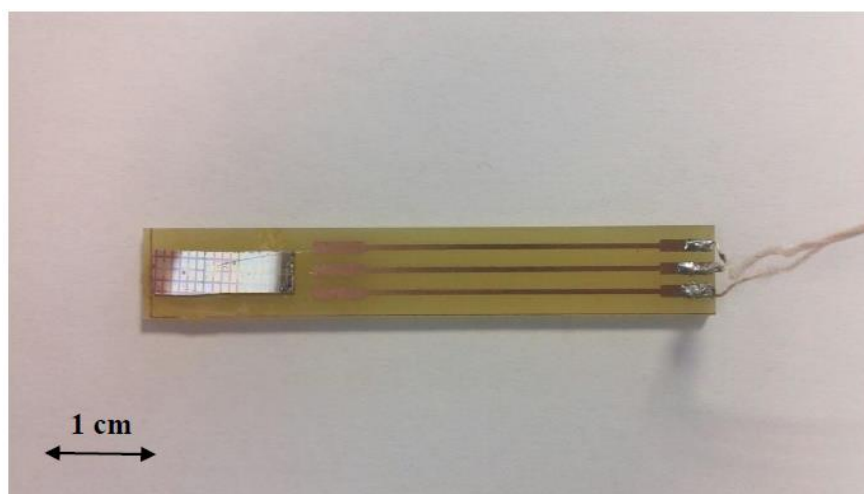
Pour finaliser la réalisation du dispositif, on colle l'échantillon sur un circuit imprimé dont les dimensions sont une longueur de 2 cm, une largeur de 0,7 cm et une épaisseur 0,1 cm.



Des pistes de cuivre, de 1 à 2 mm de large et de longueur 0,4 cm sont formées par gravure chimique au perchlorure de fer afin de réaliser la microsoudure et de relier l'échantillon au système de mesure (Figure V.3). La longueur de notre circuit imprimé ainsi que la longueur des pistes de cuivre ont été fortement réduites par rapport au circuit utilisé dans la thèse de J. More-Chevalier (voir Figure V.4), ceci pour limiter au maximum les courants parasites pouvant provenir des fils de contact. Pendant la microsoudure, un fil de contact en alliage aluminium/silicium, de 32  $\mu\text{m}$  de diamètre, est soudé sur les différentes électrodes du dispositif pour assurer la prise de contact électrique : un fil est soudé sur l'électrode supérieure du PZT seul, un autre est soudé sur l'électrode supérieure du dispositif Terfenol-D/PZT et enfin, un autre fil de contact est soudé à l'électrode inférieure commune aux deux parties (PZT seul et Terfenol-D/PZT) qui constitue la masse lors de la mesure de l'effet ME. L'échantillon ainsi relié au circuit imprimé, est placé dans la bobine excitatrice pour mesurer la tension ME.



**Figure V.3** : Dispositif ME final sur le circuit imprimé, prêt pour mesurer la tension ME.



**Figure V.4** : Dispositif ME final réalisé lors de la thèse de J. More-Chevalier [18].

#### V.4. Etude des diffusions dans le dispositif Terfenol-D/PZT et rôle de la double couche TiN/Pt.

Lors de la thèse de J. More-Chevalier, la température maximale de recuit des dispositifs Terfenol-D/PZT était de 350°C, car les cycles ferroélectriques et l'effet ME disparaissaient au-delà de cette température. L'hypothèse de diffusions diverses entre les films avait été émise par analogie avec les observations réalisées sur les films de Terfenol-D déposés sur Pt, mais des analyses EDS en cross-section n'avaient pas pu être faites pour le montrer. Nous avons souhaité étudier ces diffusions, afin de voir l'impact de la double couche anti-diffusion de TiN/Pt. Pour cela, nous avons fabriqué deux premiers dispositifs, l'un avec une seule couche intermédiaire de Pt (~80 nm) à l'interface Terfenol-D/PZT (exactement comme dans le cas de la thèse de J. More-Chevalier), et l'autre avec la double couche TiN/Pt (~ 40 nm/40 nm). Les empilements des couches dans ces deux dispositifs sont donc : Pt/Terfenol-D/Pt/PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si et Pt/Terfenol-D/TiN/Pt/PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si qu'on appellera dans la suite **Dispo Pt** et **Dispo Pt+TiN** respectivement. Ces deux dispositifs ont été recuits à 450°C pendant 30 minutes, soit 100°C de plus que dans l'étude de J. More-Chevalier.

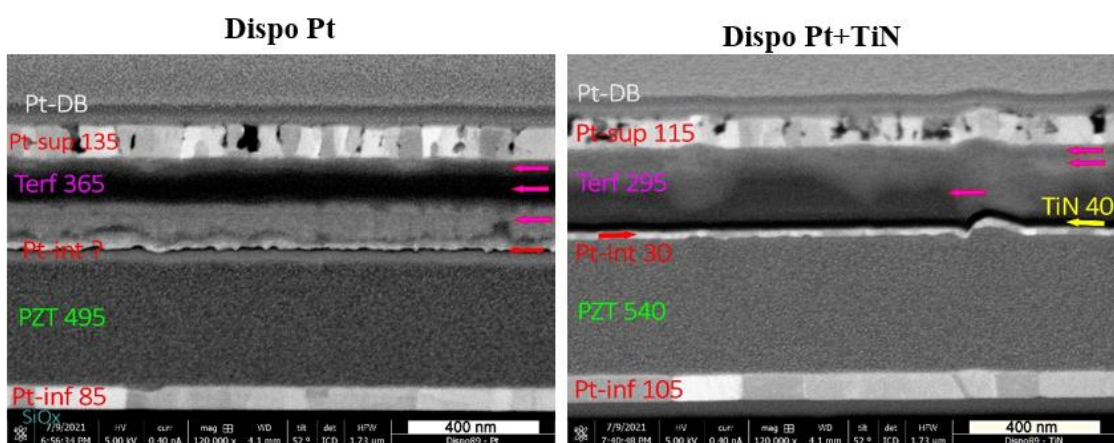
L'analyse de la composition chimique des deux dispositifs a été faite sur les films de Terfenol-D et de PZT et le résumé est présenté dans le Tableau V.2 : la stœchiométrie du film de PZT n'a pas changé par rapport aux films de PZT étudiés au chapitre IV, tandis que celle du film de Terfenol-D montre une stœchiométrie en fer très légèrement inférieure à celle attendue (67% de Fe).

**Tableau V.2** : Résumé des analyses EDS de composition chimique des films de PZT et de Terfenol-D des Dispo Pt et Dispo Pt+TiN.

	Film analysé			
	PZT		Terfenol-D	
Composition chimique (% atomique)	Pb	47,8	Fe	65,2
	Zr	26,2	Dy	24,4
	Ti	26,0	Tb	10,4
Epaisseur mesurée (nm)	495-540		295-365	

La Figure V.5 montre les images MEB réalisées sur une cross-section après recuit à 450°C. Pour le Dispo Pt on voit que la couche intermédiaire de Pt a presque disparu, et la couche

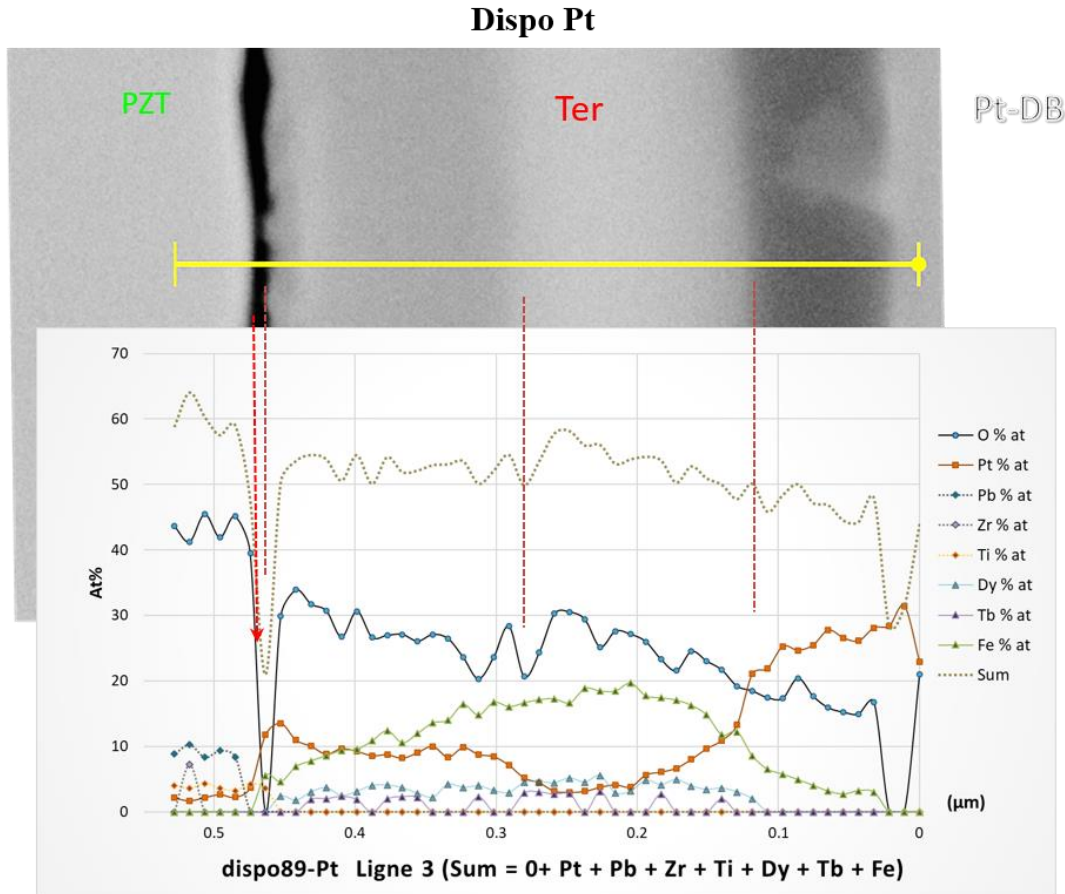
de Terfenol-D présente des variations de contraste marquées par des flèches roses horizontales qui semblent confirmer des diffusions du Pt intermédiaire (et du Pt supérieur) dans le film. L'interface Terfenol-D/PZT est bien affectée par la diffusion du Pt intermédiaire dans la couche de Terfenol-D. Cette première observation pourrait expliquer pourquoi les cycles ferroélectriques disparaissaient pour les dispositifs de J. More-Chevalier après recuit à plus de 350°C, car la couche intermédiaire de Pt assurant le bon contact électrique avec le PZT n'existait plus. Par contre, pour le Dispo Pt+TiN, la double couche intermédiaire TiN/Pt est encore bien visible à l'interface Terfenol-D/PZT avec des épaisseurs mesurées de 30 nm pour le Pt intermédiaire et 40 nm pour la couche de TiN, ce qui indique moins de diffusion dans le film de Terfenol-D. Les films de PZT pour les deux dispositifs sont plutôt homogènes, ce qui semble indiquer également qu'il n'y a pas eu de diffusion dans le PZT. Ces premiers résultats montrent que la couche de TiN protège la couche de Pt intermédiaire contre sa diffusion dans le film de Terfenol-D, et joue donc bien son rôle de barrière anti-diffusion. En revanche, la couche de Pt intermédiaire seule ne permet pas de limiter les diffusions à l'interface Terfenol-D/PZT, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment par J. More-Chevalier. On peut noter qu'il n'est pas surprenant que la diffusion de l'électrode intermédiaire de Pt ne se produise que du côté du Terfenol-D, puisque les structures ferroélectriques classique Pt/PZT/Pt ne présentent pas de problème de diffusion du platine dans le PZT, au moins jusqu'à des températures de 650°C. Par contre, ces observations montrent aussi que le fer ne semble pas diffuser du Terfenol-D vers le PZT, même pour la structure sans TiN, ce qui avait été suggéré précédemment pour expliquer la détérioration des propriétés ferroélectriques.



**Figure V.5 :** Images MEB réalisées sur une cross-section des deux dispositifs dont l'un avec une seule couche intermédiaire de Pt à l'interface Terfenol-D/PZT (Dispo Pt) et l'autre avec la double couche Pt/TiN (Dispo Pt+TiN). Les flèches roses mettent en évidence les probables diffusions dans le film de Terfenol-D. Pt-DB est le Pt déposé avec le système DualBeam (couche protectrice pour la gravure). Les épaisseurs sont indiquées en nm.

Pour confirmer ces diffusions, nous avons réalisé des profils d'analyse en composition chimique sur une lame mince pour chaque dispositif. Les lames minces d'épaisseur 120 nm environ sont préparées et caractérisées avec le détecteur STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) au DualBeam. Les analyses EDS ont été principalement réalisées à 30 kV, sous la forme de profils. A ces tensions, la raie K de l'élément N est difficilement différentiable de la raie L de l'élément Ti. Aussi, une analyse supplémentaire à 5 kV a donc été réalisée. De même, la raie L du Zr est très proche de la raie M du Pt, l'intensité du Zr est donc surévaluée en présence de Pt. Ces analyses sur les lames minces sont donc plus qualitatives que quantitatives.

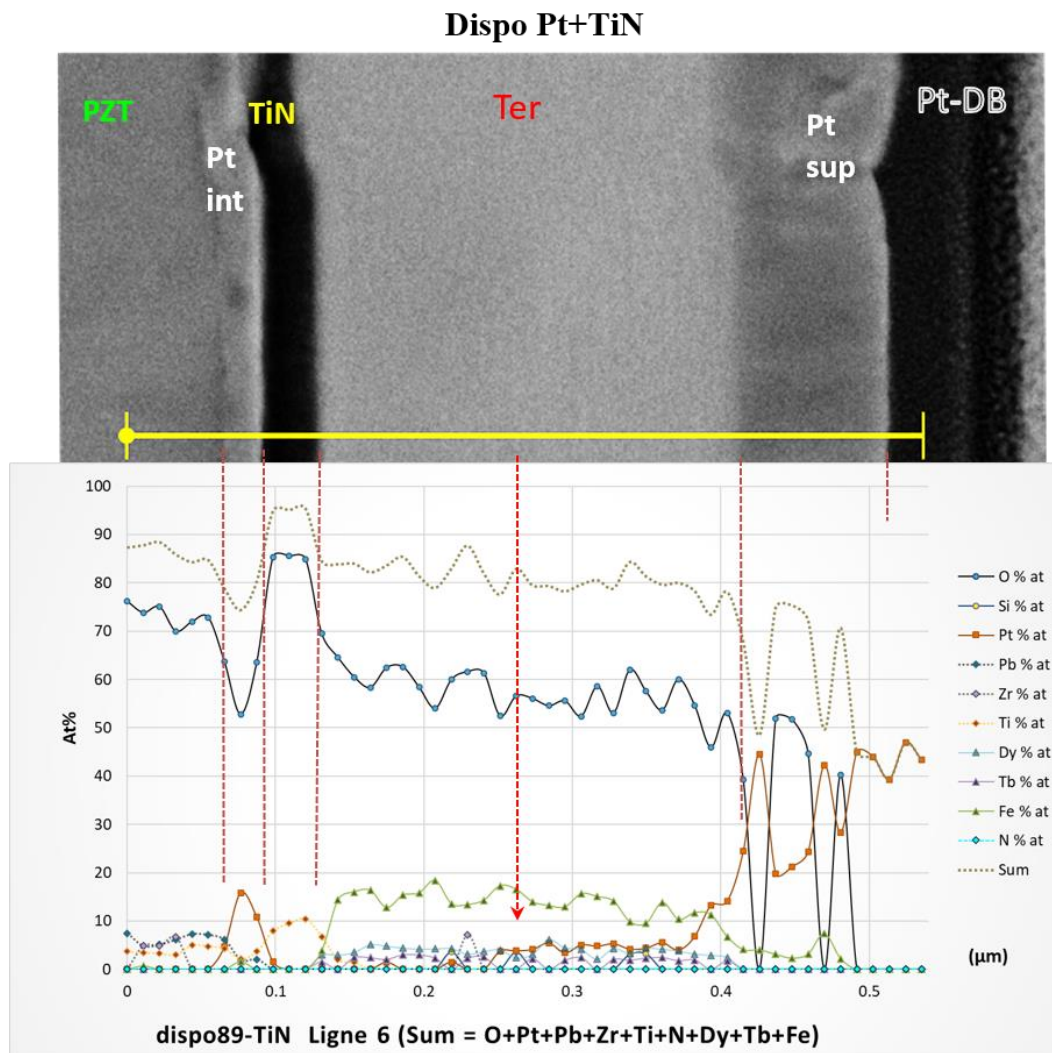
La Figure V.6 montre l'image de la lame mince du Dispo Pt après recuit à 450°C, ainsi que le profil de composition atomique des éléments comprenant une partie du film de PZT, l'interface Terfenol-D/PZT et le film de Terfenol-D jusqu'au Pt supérieur et le Pt-DB. Sur le profil atomique, on observe une légère augmentation atomique de Pt à l'interface PZT/Pt-intermédiaire, puis une brusque augmentation, suivi d'une présence nette et en légère diminution de Pt dans le film de Terfenol-D. Le pourcentage atomique du Pt augmente à nouveau dans le film de Terfenol-D lorsqu'on se rapproche de l'électrode supérieure de Pt. On note aussi une diffusion réciproque du fer dans les couches de platine intermédiaire et supérieur. Ces analyses confirment que le Pt intermédiaire a beaucoup diffusé dans le film de Terfenol-D, laissant même à l'interface Terfenol-D/PZT un vide (flèche rouge indiquant l'absence du signal, correspondant à une perte de matière). On observe également une diffusion de la couche extérieure/supérieure de Pt dans le film de Terfenol-D. Cependant, les analyses montrent aussi une présence importante d'oxygène dans le film de Terfenol-D, ceci peut être dû en partie à un vide limite insuffisant lors des dépôts du Terfenol-D, et en partie à un certain manque de fiabilité quantitative pour l'analyse de l'oxygène. Cela provient également du fait que l'on a fixé la somme  $O + Pt + \dots + Fe = 100\%$ .



**Figure V.6 :** Image STEM observée au DualBeam (DB) sur une lame mince du Dispo Pt réalisé avec la couche intermédiaire de Pt seule puis recuit à 450°C, et le profil en composition atomique entre le film de PZT, l’interface PZT/Terfenol-D et le film de Terfenol-D jusqu’au Pt supérieur et Pt-DB. La flèche rouge met en évidence l’absence de matière à l’interface Terfenol-D/PZT. Les autres éléments présents du fait de pollution C et fluorescence X sont omis, ils représentent en pourcentage 100 – Sum.

Pour le Dispo Pt+TiN, on observe un pic du signal atomique de Pt occupant uniquement la zone correspondant au Pt intermédiaire entre le film de PZT et Terfenol-D, ensuite un pic de Ti occupant uniquement la zone correspondant à la couche intermédiaire de TiN (Figure V.7). On n’observe pas de diffusion de Pt ou de Ti dans les couches de PZT ou de Terfenol-D à l’interface Terfenol-D/PZT. Ainsi la structure de base Pt/PZT/Pt n’est plus affectée par le recuit du Terfenol-D, et l’électrode supérieure étant toujours présente, une préservation des propriétés ferroélectriques est attendue. Par contre, lorsqu’on va en profondeur dans la couche de Terfenol-D en partant de l’interface Terfenol-D/PZT, on commence à observer la présence de Pt dans la couche de Terfenol-D marqué par la flèche rouge en trait interrompu. Ce pic augmente au fur et à mesure que l’on se dirige vers l’électrode de Pt supérieure, indiquant une

diffusion du Pt de la couche supérieure dans le film de Terfenol-D. Ces résultats montrent que la couche de TiN limite bien la diffusion du Pt intermédiaire dans le film de Terfenol-D jusqu'à 450°C. Par contre, logiquement, la diffusion de Pt provenant de l'électrode supérieure est présente dans les deux dispositifs.

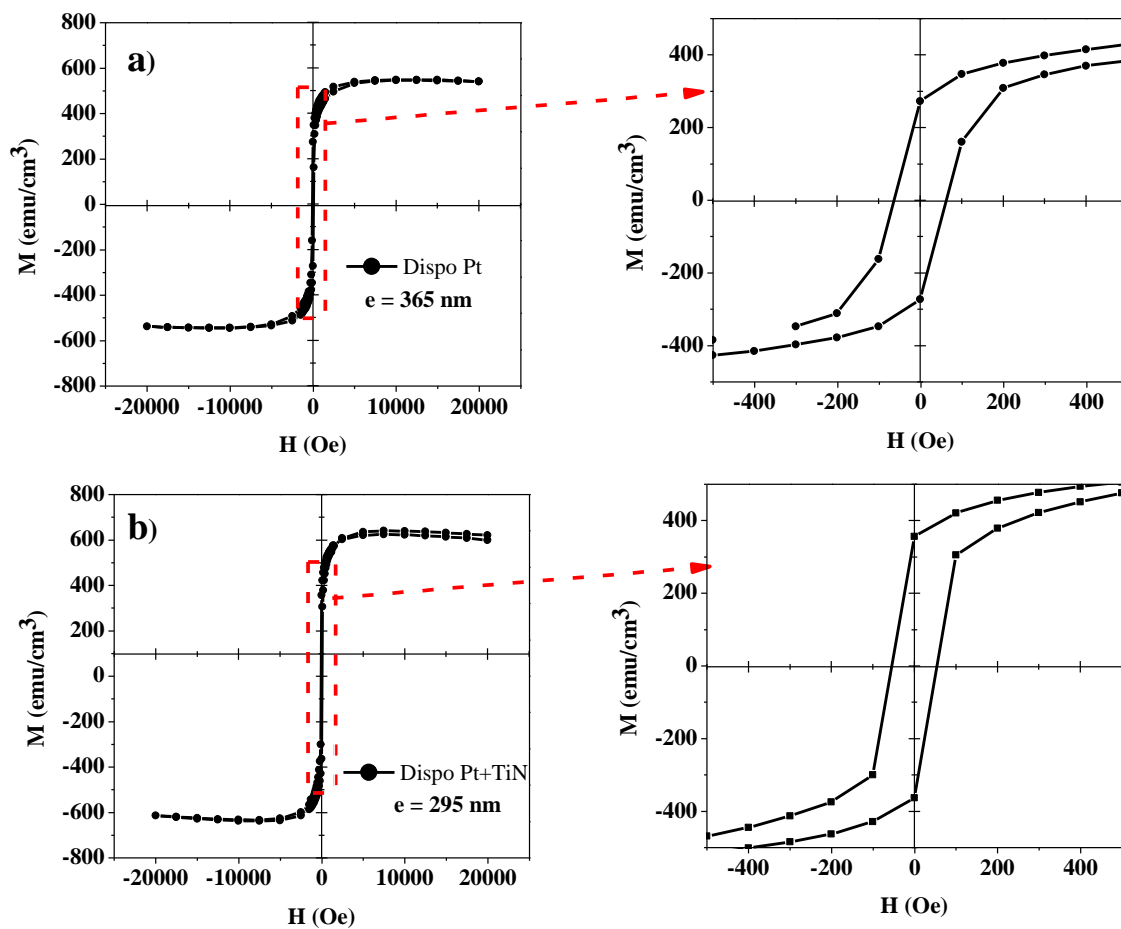


**Figure V.7** : Image STEM observée au DualBeam (DB) sur une lame mince du Dispo Pt+TiN réalisé avec la double couche intermédiaire de TiN/Pt puis recuit à 450°C, et profil en composition atomique entre le film de PZT, l'interface PZT/Terfenol-D et le film de Terfenol-D jusqu'au Pt supérieur et au Pt-DB.

Les études des films de Terfenol-D lors de la thèse de J. More-Chevalier avaient montré que la présence du Pt dans les films de Terfenol-D n'était pas un souci pour les propriétés magnétiques de ces films. Bien au contraire, une co-pulvérisation du Pt/Terfenol-D (alliage Terfenol-D+Pt) permettait d'améliorer les champs coercitifs des films de Terfenol-D. Ce résultat sous-entend que la diffusion de l'électrode supérieure de Pt dans les films de Terfenol-

D n'est pas gênante, et montre que seule la diffusion à l'interface Terfenol-D/PZT est critique, car elle va pratiquement jusqu'à la disparition de cette électrode, ce qui détruit les propriétés ferroélectriques de la structure Pt/PZT/Pt, et donc aussi l'effet ME.

Pour évaluer l'effet de la diffusion du Pt de l'électrode supérieure dans les films de Terfenol-D, nous avons réalisé des mesures de cycles d'aimantation sur les deux dispositifs. Ces mesures sont effectuées au SQUID avec un champ magnétique variant de -2 T à +2 T appliqué dans le plan du film. La Figure V.8 présente les cycles d'aimantation  $M$  en fonction de l'induction  $H$  pour le Dispo Pt et le Dispo Pt+TiN après recuit à 450°C.



**Figure V.8 :** Cycles d'aimantation en fonction de l'induction magnétique, a) pour le Dispo Pt et b) pour le Dispo Pt+TiN.

On obtient de beaux cycles d'aimantation sur les deux dispositifs malgré la diffusion de Pt dans les films, avec une aimantation à saturation ( $M_s$ ) de 640 emu/cm<sup>3</sup> et un champ coercitif ( $H_c$ ) très faible de 55 Oe pour le Dispo Pt+TiN, tandis que pour le Dispo Pt, on a  $M_s$  de 550 emu/cm<sup>3</sup> et de  $H_c$  de 62 Oe. Ces résultats sont environ deux fois supérieurs à ceux obtenus par J. More-Chevalier avec une température limite de recuit à 350°C ( $M_s$  de 316 emu/cm<sup>3</sup> et

Hc de 115 Oe) et confirment que l'enjeu de la diffusion dans le dispositif ME Terfenol-D/PZT repose principalement sur le film de PZT. Malheureusement, nous n'avons pas pu vérifier les propriétés électriques du film de PZT de ces deux dispositifs, car des problèmes de contact électriques ont été rencontrés.

### V.5. Etude de l'effet ME sur le dispositif de Terfenol-D/PZT avec nanofeuillets de CNO.

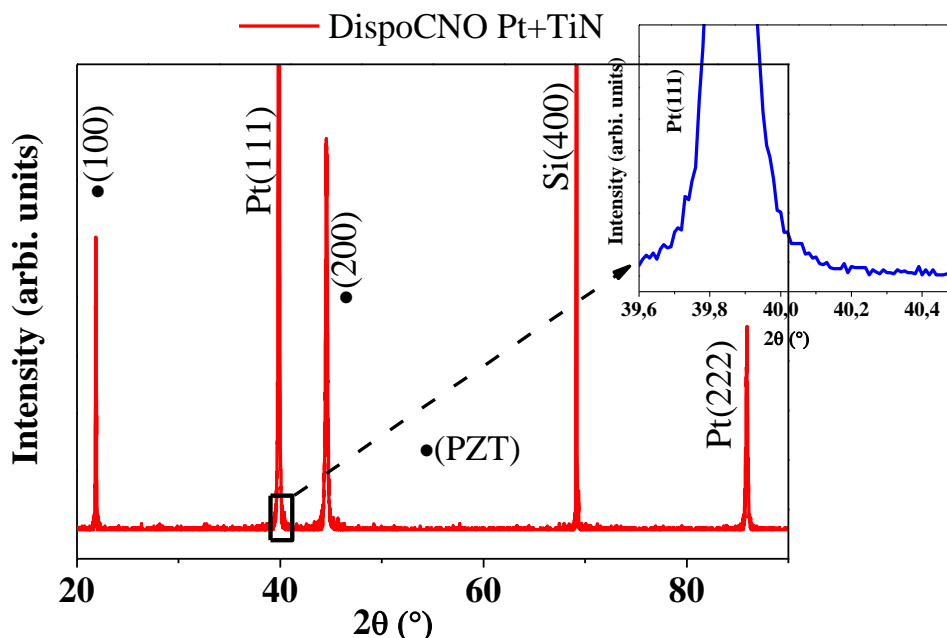
Le troisième dispositif ME que nous avons réalisé dans ce travail est le dispositif Pt/Terfenol-D/TiN/Pt/PZT/CNO/Pt/CNO/SiO<sub>2</sub>/Si, autrement dit, le Dispo Pt+TiN précédent, mais avec les nanofeuillets de CNO à la place de TiO<sub>2</sub> comme sous couche de croissance. Nous allons appeler ce dispositif par la suite **DispoCNO Pt+TiN**. L'ensemble des couches de Pt intermédiaire sur le PZT, de TiN, de Terfenol-D et de Pt supérieur ont été déposées suivant le protocole des Tableaux III.1 et V.1. Le film de Terfenol-D a été recuit à 450°C sous air avec les mêmes conditions que le protocole du paragraphe V.3.1. Nous allons accompagner l'étude du DispoCNO Pt+TiN avec le quatrième dispositif réalisé avec la sous couche de TiO<sub>2</sub> et sans couche de TiN, mais uniquement du Pt intermédiaire de 80 nm, soit la structure Pt/Terfenol-D/Pt/PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si qu'on appellera **Dispo'Pt**. Les films de PZT, de Terfenol-D ainsi que l'électrode supérieure de Pt ont été déposées en même temps avec le DispoCNO Pt+TiN. La composition chimique des films de Terfenol-D et de PZT des deux dispositifs est résumée dans le Tableau V.3 : la stœchiométrie du film de PZT ne change toujours pas par rapport à l'ensemble des films de PZT déjà étudiés, et celle du film de Terfenol-D n'est pas très différente de la composition des films précédents.

**Tableau V.3** : Résumé des analyses EDS de composition chimique des films de PZT et de Terfenol-D des DispoCNO Pt+TiN et Dispo'Pt.

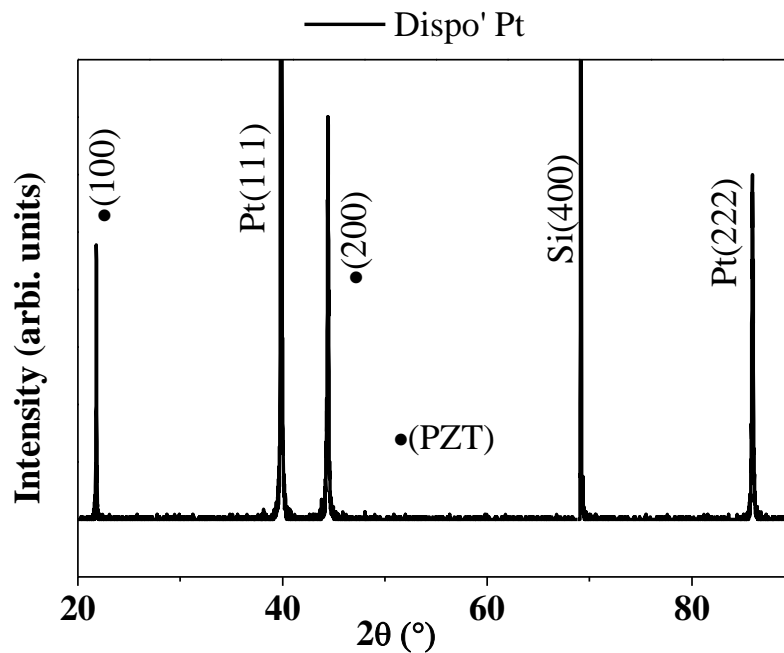
	Film analysé			
	PZT		Terfenol-D	
<i>Composition chimique (% atomique)</i>	Pb	48,2	Fe	66,0
	Zr	26,5	Dy	25,9
	Ti	25,3	Tb	8,1
Epaisseur mesurée (nm)	480-525		175-220	



Les deux dispositifs ont fait l'objet d'une analyse par diffraction des RX après recuit des films de Terfenol-D à 450°C. Comme on peut le voir dans la Figure V.9 et la Figure V.10, les pics des films de PZT texturés (100) et de Pt (111) sont visibles pour les deux dispositifs. Aucun pic du film de Terfenol-D n'a été observé sur les deux dispositifs, ni celui du TiN pour le DispoCNO Pt+TiN. Lors de la thèse de J. More-Chevalier, l'apparition du pic de Terfenol-D sur les substrats de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si dépendait de deux paramètres : la température de recuit et l'épaisseur du film. Un faible pic marquant le début de cristallisation de Terfenol-D était obtenu autour de 40,1° à partir de 400°C aux épaisseurs supérieures à 600 nm, et ce pic devenait plus intense à 650°C, traduisant une bonne cristallisation du film de Terfenol-D. On s'attendait à observer aussi un faible pic de Terfenol-D autour du même angle pour un recuit à 450°C, mais même avec l'agrandissement de la zone, on semble ne rien observer. L'absence du pic de Terfenol-D dans les deux dispositifs pourrait être due au fait que nos films de Terfenol-D sont plus minces que les films de J. More-Chevalier, d'environ un facteur trois, avec une épaisseur mesurée en microscopie de 175 à 220 nm. Ces films sont probablement nanocristallisés, ce qui reste à confirmer au TEM, mais nous n'avons malheureusement pas eu le temps de faire des images. L'absence du pic de TiN peut être expliquée par sa faible épaisseur (autour de 30 à 40 nm), par la température de dépôt à 300°C, et le recuit à 450°C du dispositif qui sont insuffisantes pour une cristallisation significative.



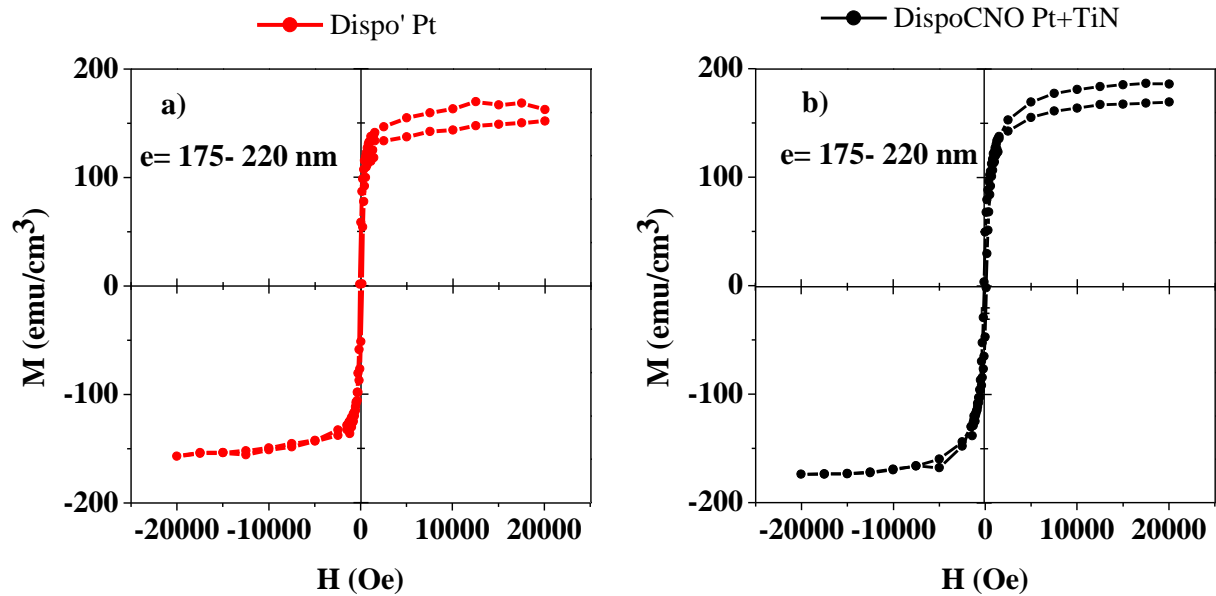
**Figure V.9** : Diffractogramme RX du dispositif ME Terfenol-D/PZT à base de nanofeuillets de CNO et de la double couche anti-diffusion Pt/TiN (DispoCNO Pt+TiN) après recuit du film de Terfenol-D à 450°C.



**Figure V.10** : Diffractogramme RX du dispositif ME Terfenol-D/PZT à base de sous-couche de  $\text{TiO}_2$  et de couche intermédiaire de Pt (Dispo'Pt) après recuit du film de Terfenol-D à  $450^\circ\text{C}$ .

### V.5.1. Cycles ferroélectriques et ferromagnétiques.

Les cycles d'aimantation dans le plan de la couche de Terfenol-D recuit à  $450^\circ\text{C}$  pour les Dispo'Pt et DispoCNO Pt+TiN sont présentés dans la Figure V.11. Pour le DispoCNO Pt+TiN, on obtient une aimantation à saturation  $M_s$  de  $180 \text{ emu/cm}^3$  soit une diminution de 70 % environ par rapport au résultat des premiers dispositifs présentés au paragraphe V.4. Quant au champ coercitif  $H_c$ , il est de 110 Oe, soit environ le double des premiers dispositifs. Une diminution d'aimantation du même ordre de grandeur que le DispoCNO Pt+TiN est obtenue pour le Dispo'Pt, avec une aimantation à saturation  $M_s$  de  $160 \text{ emu/cm}^3$ , et un  $H_c$  de 113 Oe. La diminution de l'aimantation et l'augmentation du champ coercitif pour les deux dispositifs peuvent être dues principalement à la plus faible épaisseur des films de Terfenol-D (175 à 220 nm) comparé aux premiers dispositifs Dispo Pt et Dispo Pt+TiN, où l'épaisseur est de l'ordre de 295 à 365 nm.

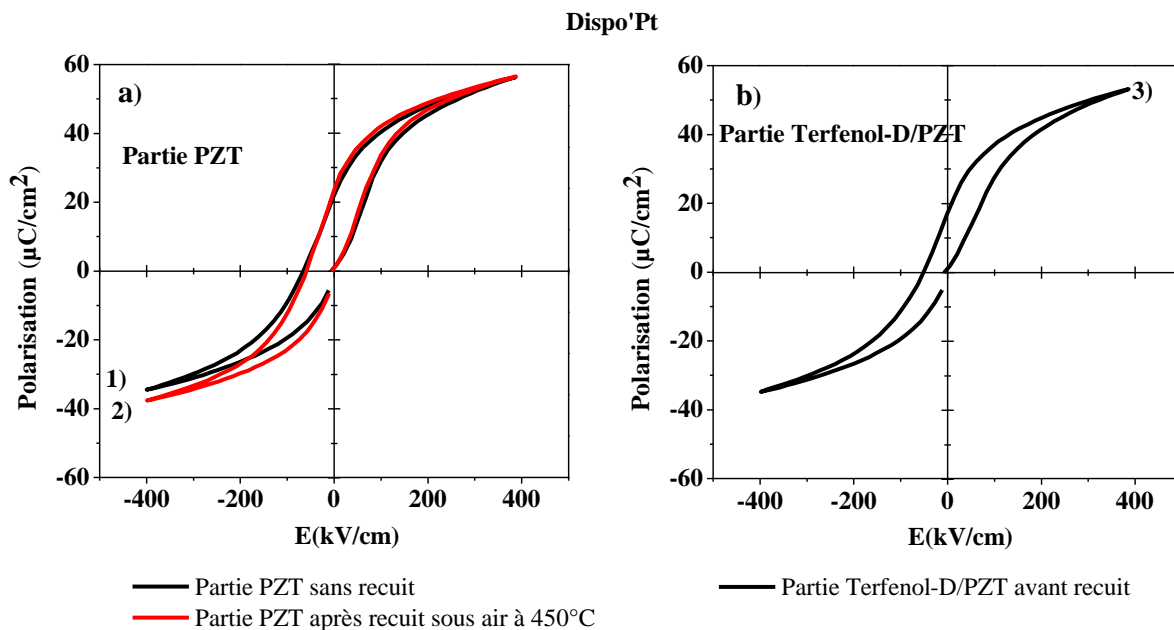


**Figure V.11** : Cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique après recuit des films de Terfenol-D dans le : a) Dispo'Pt réalisé avec la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  et avec une seule couche de Pt intermédiaire, et b) DispoCNO Pt+TiN réalisé avec les nanofeuillets de CNO et la double couche de TiN/Pt.

Les deux dispositifs ont fait l'objet de caractérisations des cycles ferroélectriques avant et après le recuit à  $450^\circ\text{C}$  du film de Terfenol-D dans la partie Terfenol-D/PZT, et sur un plot de référence dans la partie ayant uniquement le film ferroélectrique de PZT (voir Figure V.12 et Figure V.13). Les mesures sont faites avec la méthode Radiant Technologies avec une tension alternative de fréquence 500 Hz et d'amplitude 20 V (soit environ 400 kV/cm).

Pour le Dispo'Pt, la mesure sur le plot de référence (PZT uniquement) donne avant recuit une polarisation rémanente  $P_r$  de  $13,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif  $E_c$  de 35,6 kV/cm, puis après recuit on obtient  $P_r$  de  $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c$  de 33 kV/cm. Donc le cycle ferroélectrique avant et après le recuit est resté identique dans la partie PZT seul (Figure V.12.a). Par contre, pour la partie Terfenol-D/PZT, on a avant recuit  $P_r$  de  $11,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c = 28,6 \text{ kV}/\text{cm}$  ; après recuit, il n'y a plus de cycles (Figure V.12.b). Ce résultat était attendu au regard des observations MEB, STEM et des analyses EDS de profil en composition atomique réalisées sur les deux premiers dispositifs et présentées au paragraphe V.4, qui ont montré que pour un dispositif sans la couche intermédiaire de TiN comme ce Dispo'Pt, le Pt intermédiaire disparaît complètement et diffuse dans le film de Terfenol-D après recuit à  $450^\circ\text{C}$ . J. More-Chevalier avait observé le même problème lors de sa thèse après recuit des films de Terfenol-D à plus de  $350^\circ\text{C}$ . Toutefois, comparé aux dispositifs intermédiaires de Pt/PZT/Pt réalisés au chapitre IV précédent, on

observe une baisse de polarisation rémanente d'environ de 22% sur le Dispo'Pt que ce soit dans la partie PZT seul ou Terfenol-D/PZT. Ceci peut être dû à la différence de taille des plots qui sont de  $800 \times 500 \mu\text{m}^2$  pour le dispositif ME où on peut avoir plus de défauts et ainsi impacter les mesures ferroélectriques, et de  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  pour les dispositifs intermédiaires de Pt/PZT/Pt où l'on pourrait avoir moins de défauts pouvant impacter les mesures. Une légère variation de la composition en plomb ou en oxygène peut aussi avoir contribué à cette diminution des propriétés ferroélectriques.

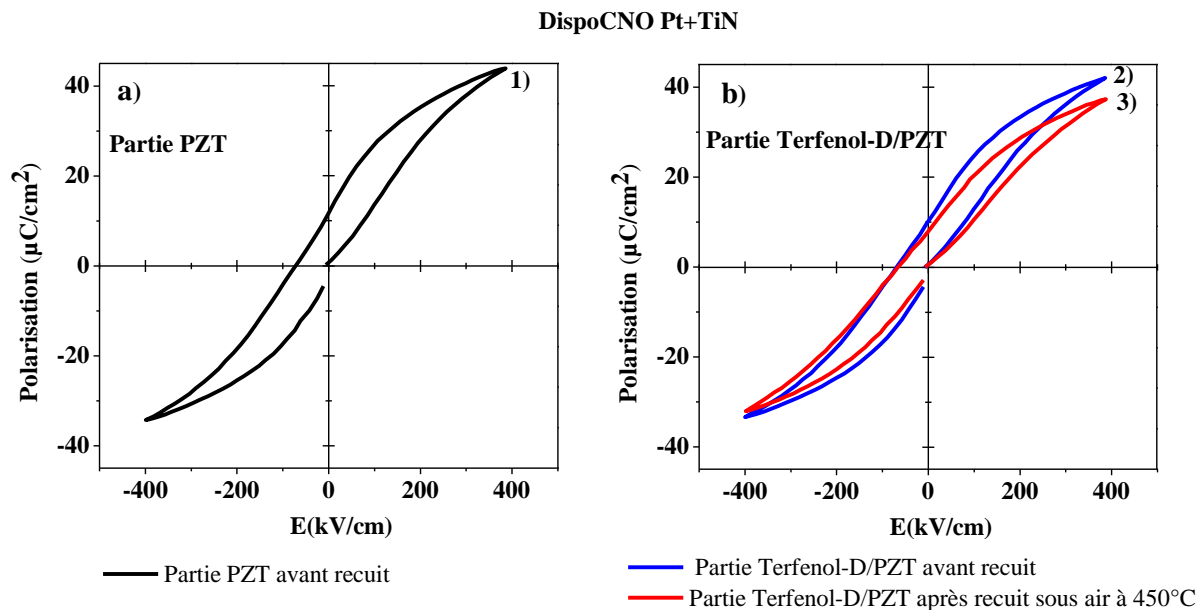


**Figure V.12** : Cycles ferroélectriques avant et après recuit sous air à 450°C du Dispo'Pt sur a) la partie de PZT seule et b) la partie Terfenol-D/PZT.

Pour le DipocNO Pt+TiN, le cycle ferroélectrique sur le plot de référence donne  $P_r$  de  $8,14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c$  de  $38,8 \text{ kV}/\text{cm}$  avant recuit. Ce cycle n'a pas changé après recuit, comme dans le cas précédent avec le Dispo'Pt. Pour la partie Terfenol-D/PZT, on a avant le recuit  $P_r$  de  $7,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c$  de  $32 \text{ kV}/\text{cm}$ , puis après recuit à  $450^\circ\text{C}$ , on a  $P_r$  de  $5,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_c = 34,6 \text{ kV}/\text{cm}$ , soit une baisse de polarisation rémanente de 25% environ. C'est la première fois qu'on a pu obtenir un cycle ferroélectrique pour un dispositif après recuit à plus de  $350^\circ\text{C}$  et ceci est dû à la présence de la couche antidiffusion de TiN comme nous l'avons montré au paragraphe V.4. Toutefois, la perte de polarisation après recuit dans la partie Terfenol-D/PZT pourrait malgré tout être attribuée à quelques diffusions à l'interface des deux films (qui n'ont cependant pas été mises en évidence des observations des lames minces en STEM et analyses EDS). Ceci

sous-entend que le film de TiN ne limite pas complètement les diffusions entre le film de Terfenol-D et le PZT. Des observations des lames minces au TEM pourraient nous permettre de voir en détails les éventuelles diffusions, mais elles n'ont pas pu être réalisées faute de temps.

Malgré les faibles caractéristiques ferromagnétiques et ferroélectriques obtenues pour ce DispoCNO Pt+TiN après recuit à 450°C, nous espérons obtenir un effet ME.



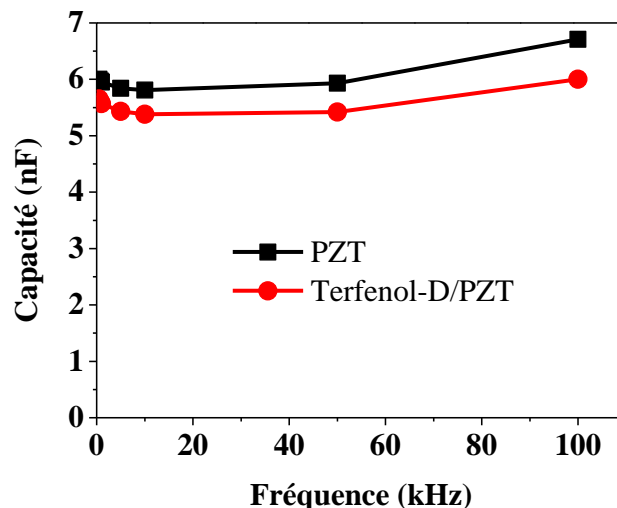
**Figure V.13** : Cycles ferroélectriques du DispoCNO Pt+TiN sur a) la partie de PZT seule avant recuit et b) la partie Terfenol-D/PZT avant et après recuit sous air à 450°C.

### V.5.2. Mesure de l'effet magnétoélectrique.

La détermination du coefficient magnétoélectrique  $\alpha_{ME}^H$  a été réalisée pour le DispoCNO Pt+TiN. Le montage utilisé est celui mis au point lors de la thèse de J. More-Chevalier, ainsi que la méthode de mesure permettant d'extraire la tension ME des courants parasites [18,193]. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante sous un champ magnétique ac de 2,4 Oe de fréquence 1 kHz, fréquence à laquelle la f.e.m induite par les éventuelles boucles formées par les fils de mesure est négligeable. Par ailleurs, dans les travaux précédents au CRISMAT [18,248], il a été montré que  $\alpha_{ME}^H$  varie en fonction du champ magnétique continu appliqué, mais cette variation reste relativement constante jusqu'à 2000 Oe. Les travaux décrits par Wan *et al.* [249] ont donné les mêmes résultats. De même, il a été montré que  $\alpha_{ME}^H$  varie très peu avec la fréquence de mesure, mais il existe une fréquence dite de résonance où  $\alpha_{ME}^H$  admet un

pic et est à son maximum [121,122]. Cette fréquence dépend notamment de la nature des couches des matériaux formant le dispositif ME.

Avant d'effectuer la mesure de l'effet ME, nous avons fait les mesures de capacité en fonction de la fréquence tant sur la partie PZT que sur Terfenol-D/PZT du DispoCNO Pt+TiN. La tension ac appliquée est de 50 mV. La connaissance de la capacité du film est nécessaire pour choisir la valeur de la capacité commerciale, dite de référence, qui sera utilisée lors de la mesure de la tension ME. La Figure V.14 présente les mesures obtenues, et on peut voir que la capacité varie très peu avec la fréquence jusqu'à 50 kHz, puis a tendance à augmenter légèrement à 100 kHz. Pour ces échantillons, la valeur de capacité dans la partie PZT est toujours un peu supérieure à celle mesurée sur la partie Terfenol-D/PZT, en accord avec les mesures ferroélectriques.



**Figure V.14** : Mesure de la capacité en fonction de la fréquence, réalisée sur le DispoCNO Pt+TiN.

Pour la mesure de la tension ME, nous avons fait une première mesure de tension sur le PZT seul, puis sur le Terfenol-D/PZT et on a obtenu les tensions appelées  $V_1$  de 293  $\mu$ V et 892  $\mu$ V respectivement. En ajoutant un condensateur commercial supplémentaire en série de capacité identique à celle de l'échantillon, ces tensions (appelées  $V_2$ ) deviennent 586  $\mu$ V et 1,753 mV respectivement. D'après la méthode de mesure décrite au chapitre II paragraphe II.6, si la tension  $V_1$  mesurée est uniquement due aux courants de Foucault, alors la tension  $V_2$  mesurée avec le double condensateur est le double de la tension  $V_1$ , et la différence  $V_2 - 2V_1$  est nulle. Sinon, cette différence est non nulle et donne la tension magnétoélectrique. En faisant cette différence des tensions mesurées sur la partie PZT seul, on trouve bien une valeur nulle

(586 = 2x293). Par contre, dans la partie Terfenol-D/PZT, on trouve une tension ME de -31  $\mu$ V (1753-2x892), ce qui correspond à un coefficient ME de 80 mV/cm.Oe (le signe négatif correspond à un déphasage de 180° de la tension ME par rapport aux autres tensions parasites). Ceci est notre toute première valeur de coefficient magnétoélectrique pour un dispositif de Terfenol-D/PZT recuit à plus de 350°C. Cette valeur reste tout de même faible par rapport à celles obtenues lors de la thèse de J. More-Chevalier [18] (15,5 V/cm.Oe) pour des recuits à 350°C. Ceci est dû aux propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques de nos films qui étaient faibles, d'une part à cause de la faible épaisseur de Terfenol-D, et d'autre part à cause du recuit à 450°C qui a légèrement dégradé les propriétés ferroélectriques du film de PZT, probablement en raison de diffusions résiduelles, malgré la présence de la double couche de TiN/Pt. Cette valeur de coefficient ME pourra être optimisée en augmentant l'épaisseur du Terfenol-D tout en optimisant le recuit afin que ce film ne se décolle/éclate pas, et en jouant aussi sur l'épaisseur de la double couche TiN/Pt afin de limiter au mieux les diffusions à l'interface Terfenol-D/PZT.

## **V.6. Conclusion.**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la problématique des diffusions rencontrées lors du recuit des films de Terfenol-D dans le processus de réalisation des dispositifs magnétoélectriques Terfenol-D/PZT. Ces diffusions limitent la température de recuit du film de Terfenol-D à 350°C (température à laquelle le film reste encore amorphe) ; au-delà, on assiste à la perte totale du cycle ferroélectrique du film de PZT et de l'effet magnétoélectrique. Nous avons proposé d'utiliser une barrière de diffusion TiN/Pt à l'interface Terfenol-D/PZT dans le but de limiter ces diffusions tout en permettant de recuire le film de Terfenol-D à plus haute température, dans l'espoir d'augmenter ses propriétés ferromagnétiques et donc l'effet magnétoélectrique.

Nous avons réalisé deux premiers dispositifs classiques (TiO<sub>2</sub> comme sous-couche de croissance des films de Pt et PZT) dont l'un avec la couche de Pt intermédiaire seule et l'autre avec la double couche TiN/Pt à l'interface Terfenol-D/PZT, les deux échantillons ayant ensuite été recuits à 450°C. Les études de microscopie électronique ont montré une interface Terfenol-D/PZT très affectée par la diffusion du Pt intermédiaire pour le dispositif ayant une couche de Pt intermédiaire seule, tandis que pour le dispositif avec la double couche TiN/Pt, l'interface était moins affectée, voire pas du tout, signifiant que la couche de TiN empêche la diffusion de la couche de Pt intermédiaire. Toutefois, la diffusion de l'électrode supérieure de Pt dans le film

de Terfenol-D a été observée pour les deux dispositifs. Une aimantation autour de  $600 \text{ emu/cm}^3$  a été obtenue, ce qui est encourageant pour obtenir l'effet magnétoélectrique.

Enfin, nous avons réalisé un troisième dispositif à base de nanofeuillets de CNO (sous-couche de croissance des films de Pt et PZT), avec notre double couche TiN/Pt à l'interface Terfenol-D/PZT. Ce dispositif a été comparé avec un quatrième dispositif classique avec la couche de Pt intermédiaire seule. Après recuit à  $450^\circ\text{C}$ , le dispositif avec la couche de Pt intermédiaire seule n'avait plus de cycle ferroélectrique dans la partie Terfenol-D/PZT, confirmant une fois de plus la limite des  $350^\circ\text{C}$  avec la couche intermédiaire unique de Pt. Quant au dispositif à base de CNO avec la double couche de TiN/Pt, un cycle ferroélectrique a été obtenu pour la première fois avec un recuit à  $450^\circ\text{C}$ , ce qui montre le rôle important de la couche de TiN pour limiter la diffusion. Mais ce cycle obtenu avait diminué de 25% par rapport au cycle avant recuit, signifiant que la couche de TiN ne limite pas totalement la diffusion. Un premier coefficient magnétoélectrique de  $80 \text{ mV/cm.Oe}$  après recuit à  $450^\circ\text{C}$  a été obtenu pour ce dispositif à base de CNO. Cette valeur pourra être augmentée dans l'avenir en améliorant la qualité de la couche de TiN (moins d'oxygène résiduel) et en modifiant l'épaisseur de la double couche TiN/Pt pour mieux limiter encore la diffusion.







## Conclusion générale.

Cette thèse s'inscrit dans l'objectif de développement d'un dispositif magnétoélectrique (ME) en films minces sur substrat silicium. Pour faciliter l'intégration de ce dispositif, nous avons utilisé comme sous-couche pour la croissance et l'adhérence des films de Pt et PZT, des nanofeuillets de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO) à la place de la couche-tampon de  $\text{TiO}_2$  habituellement utilisée. Le principal intérêt des nanofeuillets est qu'ils ont un faible coût, sont faciles à déposer sur les substrats et ceci à la température ambiante, contrairement aux sous-couches classiques qui nécessitent l'utilisation des techniques du vide et de hautes températures ( $> 500^\circ\text{C}$ ). D'autre part, nous avons utilisé une couche intermédiaire de TiN entre le film de Terfenol-D et le PZT, dans l'espoir de mieux limiter les diffusions entre ces deux films. Ces travaux viennent répondre aux difficultés rencontrées par le passé : les propriétés physiques du dispositif dépendaient de la qualité cristalline du matériau d'électrode (Pt), et surtout des problèmes de diffusion entre les films de PZT et de Terfenol-D qui dégradaient les propriétés physiques du film ferroélectrique et l'effet ME. Cette diffusion s'effectuait lors du recuit du film de Terfenol-D au-delà de  $350^\circ\text{C}$ , limitant sa cristallisation à cette température.

Les travaux ont été réalisés en trois grandes parties : la première partie concernait l'étude du dépôt des films de Pt d'épaisseur 100 nm sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  à l'aide des nanofeuillets de CNO. A noter que l'utilisation de nanofeuillets pour la croissance de films métalliques n'avait jamais été explorée jusqu'à présent. La deuxième partie concernait l'étude de dépôt des films de PZT d'épaisseur environ 500 nm sur les films de Pt déposés dans la première partie (Pt/CNO/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), toujours grâce aux nanofeuillets de CNO, puis la réalisation des dispositifs intermédiaires Pt/PZT/Pt pour les caractérisations ferroélectriques. Enfin, la troisième partie était réservée aux dépôts des films de TiN (~30 nm) et de Terfenol-D (~300 nm) sur Pt/PZT/CNO/Pt/CNO/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  élaboré aux parties 1 et 2, à l'étude des diffusions ainsi qu'à la mesure du signal magnétoélectrique. A chaque étape, nous avons utilisé la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  et comparé avec les nanofeuillets.

Au cours de l'élaboration des films de Pt sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , nous avons montré que dans les conditions standards de pulvérisation (sous Ar pur), grâce aux nanofeuillets de CNO, on obtient une bonne qualité cristalline et une texturation (111) des films de Pt même à basse température, soit jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ , où la valeur de la FWHM de la rocking curve est de  $1,05^\circ$ . Ceci représente un gain de plus de  $400^\circ\text{C}$  sur la température de dépôt des films de Pt (111) sur  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

L'utilisation des nanofeuillets avec des conditions adaptées (mélange de gaz Argon/O<sub>2</sub>, plus haute pression, et faible puissance de pulvérisation) nous a permis d'obtenir l'orientation (200) du Pt, mais seulement à partir de 550°C. Ce changement d'orientation n'était pas possible avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub>. Cette étude montre l'intérêt des nanofeuillets qui jouent un rôle décisif dans la croissance à basse température et le contrôle d'orientation des films de Pt. Ces résultats ouvrent des perspectives pour l'intégration d'une grande variété d'oxydes complexes, avec des propriétés diélectriques, ferroélectriques ou magnétoélectriques intéressantes.

Pour l'étude de la croissance des films de PZT sur les électrodes de Pt, il a été observé en DRX que les nanofeuillets de CNO, comme la sous-couche de TiO<sub>2</sub>, favorisent fortement la croissance des films de PZT, par rapport au Pt nu. Le taux de recouvrement des CNO sur le Pt influence fortement la cristallisation des films de PZT et il faut des substrats très bien recouverts pour espérer une bonne cristallisation. La température minimale de cristallisation des films de PZT est de 525°C, soit environ 50°C de moins qu'avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub>. Ce résultat n'est pas aussi déterminant pour la réduction de la température de croissance des films de PZT que dans le cas de l'électrode de Pt.

Toutefois, les nanofeuillets de CNO texturent les films de PZT suivant le plan cristallographique (100), tandis qu'avec la sous-couche de TiO<sub>2</sub>, on obtient des orientations mélangées suivant les trois plans (100), (110) et (111), avec une prédominance selon (100) ou selon (111). Les propriétés ferroélectriques des dispositifs Pt/PZT/Pt dépendent de l'orientation des films de PZT. Les mesures de cycles d'hystérésis et de fatigue ont montré que les films de PbZr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>O<sub>3</sub> avec l'orientation (111) donnent plus de polarisation à l'état initial, mais sont moins endurants à la fatigue, tandis que les films avec l'orientation (100) ont des cycles moins développés au départ, mais sont plus endurants. Ce résultat avait déjà été trouvé par d'autres auteurs, signifiant que du point de vue des applications, l'orientation cristallographique (100) est probablement plus favorable pour le PZT en phase rhomboédrique, puisque les propriétés sont plus stables. Ceci montre tout l'intérêt des nanofeuillets de CNO qui induisent cette orientation et permettent d'abaisser d'une cinquantaine de degrés la température de dépôt. De plus, on peut probablement améliorer la réduction de température de dépôt des films de PZT en augmentant les taux de recouvrement de 90 à 100%.

Nous avons ensuite étudié l'impact d'une barrière de diffusion TiN/Pt à l'interface Terfenol-D/PZT. Deux dispositifs classiques (avec du TiO<sub>2</sub> comme sous-couche de croissance des films de Pt et PZT) ont été élaborés dont l'un avec la couche de Pt intermédiaire seule, et

l'autre avec la double couche TiN/Pt à l'interface Terfenol-D/PZT. Après recuit à 450°C, les observations de microscopie électronique ont montré des diffusions importantes à l'interface de l'échantillon avec le Pt seul, tandis que l'échantillon avec la double couche TiN/Pt était nettement moins impacté. Il a ainsi été montré que la couche de TiN protège le Pt intermédiaire pendant le recuit et limite les diffusions à l'interface Terfenol-D/PZT. Ce résultat nous a encouragés à réaliser un troisième dispositif ME à base de CNO (sous-couche de croissance des films de Pt et de PZT), et avec cette double couche TiN/Pt à l'interface Terfenol-D/PZT. Ce dispositif a été comparé avec un quatrième dispositif classique avec la couche de Pt intermédiaire seule. Après recuit à 450°C, le dispositif avec le Pt seul n'avait plus de cycles ferroélectriques, tandis que celui à base de CNO et avec la double couche TiN/Pt conservait un cycle ferroélectrique, pour la première fois à cette température. Toutefois, ce cycle avait diminué de 25% par rapport au cycle avant recuit, signifiant que la couche de TiN ne limite pas encore totalement la diffusion. Pour ce dispositif, un coefficient magnétoélectrique de 80 mV/cm.Oe a été obtenu. Cette valeur pourra certainement être augmentée dans l'avenir, en améliorant la qualité de la couche de TiN (moins d'oxygène résiduel) et en modifiant l'épaisseur de la double couche TiN/Pt.

A la suite de ce travail, on peut envisager plusieurs études complémentaires. La première concerne l'optimisation des épaisseurs de TiN et de Pt dans la double couche barrière. La qualité du TiN devra également être améliorée, notamment par l'utilisation d'une chambre de dépôt atteignant un vide secondaire plus poussé ( $10^{-7}$  mbar au lieu de quelques  $10^{-6}$ ) permettant ainsi de limiter l'incorporation d'oxygène dans le TiN. Par ailleurs, les conditions adaptées pourront être explorées plus complètement, afin de diminuer la température permettant d'obtenir l'orientation (100) du platine. Enfin, d'autres études à l'aide de nanofeuillets de nature différente pourront être réalisées. C'est le cas par exemple pour les nanofeuillets de  $\text{TiO}_2$  dont nous avons eu quelques échantillons et qui ont permis d'obtenir l'orientation (110) du platine.



## Références

- [1] X. Liang, C. Dong, H. Chen, J. Wang, Y. Wei, M. Zaeimbashi, Y. He, A. Matyushov, C. Sun, N. Sun, A Review of Thin-Film Magnetoelastic Materials for Magnetoelectric Applications, *Sensors*. 20 (2020) 1532. <https://doi.org/10.3390/s20051532>.
- [2] D.K. Fork, D.B. Fenner, G.A.N. Connell, J.M. Phillips, T.H. Geballe, Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1137–1139.
- [3] W. Gong, J.-F. Li, X. Chu, Z. Gui, L. Li, Combined effect of preferential orientation and Zr/Ti atomic ratio on electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 590–595. <https://doi.org/10.1063/1.1759072>.
- [4] P. Muralt, T. Maeder, L. Sagalowicz, S. Hiboux, S. Scalese, D. Naumovic, R.G. Agostino, N. Xanthopoulos, H.J. Mathieu, L. Patthey, E.L. Bullock, Texture control of  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films with  $\text{TiO}_2$  seeding, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3835–3841. <https://doi.org/10.1063/1.366614>.
- [5] A. Schatz, D. Pantel, T. Hanemann, Towards low-temperature deposition of piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ : Influence of pressure and temperature on the properties of pulsed laser deposited  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , *Thin Solid Films*. 636 (2017) 680–687. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.045>.
- [6] O. Nakagawara, M. Kobayashi, Y. Yoshino, Y. Katayama, H. Tabata, T. Kawai, Effects of buffer layers in epitaxial growth of  $\text{SrTiO}_3$  thin film on  $\text{Si}(100)$ , *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 7226–7230.
- [7] P. Graziosi, A. Gambardella, M. Calbucci, K. O’Shea, D.A. MacLaren, A. Riminucci, I. Bergenti, S. Fugattini, M. Prezioso, N. Homonnay, G. Schmidt, D. Pullini, D. Busquets-Mataix, V. Dediu, Seed layer technique for high quality epitaxial manganite films, *AIP Adv.* 6 (2016) 085109. <https://doi.org/10.1063/1.4961228>.
- [8] K. Kikuta, K. Noda, S. Okumura, T. Yamaguchi, S. Hirano, Orientation control of perovskite thin films on glass substrates by the application of a seed layer prepared from oxide nanosheets, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 42 (2007) 381–387.
- [9] T. Shibata, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Kogure, T. Sasaki, One-Nanometer-Thick Seed Layer of Unilamellar Nanosheets Promotes Oriented Growth of Oxide Crystal Films, *Adv. Mater.* 20 (2008) 231–235.
- [10] M. Bayraktar, A. Chopra, F. Bijkerk, G. Rijnders, Nanosheet controlled epitaxial growth of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  thin films on glass substrates, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 132904.

- [11] T. Shibata, H. Takano, Y. Ebina, D.S. Kim, T.C. Ozawa, K. Akatsuka, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, T. Sasaki, Versatile van der Waals epitaxy-like growth of crystal films using two-dimensional nanosheets as a seed layer: orientation tuning of SrTiO<sub>3</sub> films along three important axes on glass substrates, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 441–449.
- [12] M.D. Nguyen, H. Yuan, E.P. Houwman, M. Dekkers, G. Koster, J.E. ten Elshof, G. Rijnders, Highly Oriented Growth of Piezoelectric Thin Films on Silicon Using Two-Dimensional Nanosheets as Growth Template Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 31120–31127.
- [13] M.D. Nguyen, E.P. Houwman, H. Yuan, B.J. Wylie-van Eerd, M. Dekkers, G. Koster, J.E. Ten Elshof, G. Rijnders, Controlling piezoelectric responses in Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> films through deposition conditions and nanosheet buffer layers on glass, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 35947–35957.
- [14] A. Boileau, M. Dallochio, F. Baudouin, A. David, U. Lüders, B. Mercey, A. Pautrat, V. Demange, M. Guilloux-Viry, W. Prellier, Textured Manganite Films Anywhere, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 37302–37312.
- [15] V. Bouquet, F. Baudouin, V. Demange, S. Députier, S. Ollivier, L. Joanny, L. Rault, A. Fouchet, M. Guilloux-Viry, Influence of two-dimensional oxide nanosheets seed layers on the growth of (100) BiFeO<sub>3</sub> thin films synthesized by chemical solution deposition, *Thin Solid Films*. 693 (2020) 137687.
- [16] F. Baudouin, V. Demange, S. Ollivier, L. Rault, A.S. Brito, A.S. Maia, F. Gouttefangeas, V. Bouquet, S. Députier, B. Bérini, A. Fouchet, M. Guilloux-Viry, Orientation control of KNbO<sub>3</sub> film grown on glass substrates by Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>– nanosheets seed layer, *Thin Solid Films*. 693 (2020) 137682. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137682>.
- [17] ZHu, Jiang, Croissance par pulvérisation et caractérisation des dispositifs magnétoélectriques PZT/Terfeonl-D en couches minces sur silicium., These de doctorat, Université de Caen, 2012.
- [18] J. More-Chevalier, Etude de l'effet magnétoélectrique dans les hétérostructures de Pt/TbxDy<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>/Pt/PbZrxTi<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>/Pt en couches minces déposées sur des substrats de silicium, Thèse de doctorat, Université de Caen Normandie, 2015. <http://www.theses.fr/2015CAEN2029> (accessed May 14, 2020).
- [19] M. Huth, C.P. Flynn, Strain-induced perpendicular magnetization in TbFe<sub>2</sub>(111) thin films on LiNbO<sub>3</sub>, *J. Magn. Mater.* 204 (1999) 204–208. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00358-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00358-3).



- [20] V. Polewczyk, Growth of hybrid piezoelectric/magnetostrictive systems for magnetic devices based on surface acoustic wave resonators, These de doctorat, Université de Lorraine, 2018. <https://www.theses.fr/2018LORR0096> (accessed December 17, 2021).
- [21] J. Curie, P. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Bull. Minéralogie.* 3 (1880) 90–93. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1880.1564>.
- [22] G. Lippmann, Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques, *J. Phys. Théorique Appliquée.* 10 (1881) 381–394. <https://doi.org/10.1051/jphys/0188100100038100>.
- [23] J. Abergel, Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
- [24] E. Dieulesaint, Ondes élastiques dans les solides, (1970).
- [25] N. Sama, Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, phdthesis, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00588426> (accessed April 12, 2021).
- [26] J.-P. Baïlon, J.-M. Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000.
- [27] K. Uchino, *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology*, Woodhead Publishing, 2017.
- [28] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, R. Pepinsky, Phase Transitions in Ferroelectric KNbO<sub>3</sub>, *Phys. Rev.* 93 (1954) 672–673. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.672>.
- [29] K. Shibata, F. Oka, A. Ohishi, T. Mishima, I. Kanno, Piezoelectric Properties of (K,Na)NbO<sub>3</sub> Films Deposited by RF Magnetron Sputtering, *Appl. Phys. Express.* 1 (2008) 011501. <https://doi.org/10.1143/APEX.1.011501>.
- [30] V. Reymond, O. Bidault, D. Michau, M. Maglione, S. Payan, Relaxor properties of sputtered Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> thin films, *J. Phys. Appl. Phys.* 39 (2006) 1204–1210. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/6/029>.
- [31] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 809–810.
- [32] K. Sreenivas, M. Sayer, D.J. Baar, M. Nishioka, Surface acoustic wave propagation on lead zirconate titanate thin films, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 709–711.
- [33] C. Guerrero, J. Roldan, C. Ferrater, M.V. Garcia-Cuenca, F. Sanchez, M. Varela, Growth and characterization of epitaxial ferroelectric PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> thin film capacitors with

- SrRuO<sub>3</sub> electrodes for non-volatile memory applications, *Solid-State Electron.* 45 (2001) 1433–1440.
- [34] V.I. Petrovsky, A.S. Sigov, Integrated ferroelectric structures for information storage and CCD microprocessor devices, *Microelectron. Eng.* 29 (1995) 11–18.
- [35] E.A. Neppiras, Book Review: Piezoelectric ceramics, *J. Sound Vib.* 20 (1972) 562–563.
- [36] S.K. Mishra, A.P. Singh, D. Pandey, Thermodynamic nature of phase transitions in Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics near the morphotropic phase boundary. I. Structural studies, *Philos. Mag. B.* 76 (1997) 213–226.
- [37] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.E. Park, A monoclinic ferroelectric phase in the Pb (Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2059–2061.
- [38] T. Yamamoto, Ferroelectric properties of the PbZrO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> system, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 5104.
- [39] H.D. Chen, K.R. Udayakumar, C.J. Gaskey, L.E. Cross, Electrical properties maxima in thin films of the lead zirconate–lead titanate solid solution system, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3411–3413.
- [40] S.B. Lang, Guide to the Literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity., *Ferroelectrics.* 300 (2004) 177–280.
- [41] M.-C. Jung, H.-D. Kim, M. Han, W. Jo, D.C. Kim, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pt-Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering Using O<sub>2</sub>/Ar Gas Mixtures, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 4872–4875.
- [42] R.A. Wolf, S. Trolier-McKinstry, Temperature dependence of the piezoelectric response in lead zirconate titanate films, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1397–1406.
- [43] X. Du, J. Zheng, U. Belegundu, K. Uchino, Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2421–2423.
- [44] D.F.L. Jenkins, W.W. Clegg, G. Velu, E. Cattan, D. Remiens, The characterisation of PZT films of differing orientations for MEMS applications, *Ferroelectrics.* 224 (1999) 259–266.
- [45] A.K. Tagantsev, C. Pawlaczyk, K. Brooks, N. Setter, Built-in electric field assisted nucleation and coercive fields in ferroelectric thin films, *Integr. Ferroelectr.* 4 (1994) 1–12.
- [46] C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You, K.L. Merkle, Substrate effects on the structure of epitaxial PbTiO<sub>3</sub> thin films

- prepared on MgO, LaAlO<sub>3</sub>, and SrTiO<sub>3</sub> by metalorganic chemical-vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 2607–2622.
- [47] C.M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L.A. Wills, E. Carr, J. Amano, Single-crystal Pb (Zr x Ti 1- x) O 3 thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2349–2357.
- [48] B. Vilquin, G. Le Rhun, R. Bouregba, G. Poullain, H. Murray, Effect of in situ Pt bottom electrode deposition and of Pt top electrode preparation on PZT thin films properties, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 63–73.
- [49] H. Miyazaki, Y. Miwa, H. Suzuki, Improvement in fatigue property for a PZT ferroelectric film device with SRO electrode film prepared by chemical solution deposition, *Mater. Sci. Eng. B.* 136 (2007) 203–206.
- [50] N. Sama, R. Herdier, D. Jenkins, C. Soyer, D. Remiens, M. Detalle, R. Bouregba, On the influence of the top and bottom electrodes—A comparative study between Pt and LNO electrodes for PZT thin films, *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 3299–3302.
- [51] H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, O. Auciello, X. Chen, A.I. Kingon, Effect of composition and annealing conditions on the electrical properties of Pb(ZrxTi1-x)O3 thin films deposited by the sol-gel process, *Thin Solid Films.* 252 (1994) 38–43.
- [52] D.S. Paik, A.V. Prasada Rao, S. Komarneni, Sol-gel fabrication of oriented PZT thin films: Effect of buffer layer in promoting epitaxial growth, *Ferroelectrics.* 211 (1998) 141–151.
- [53] J. Zeng, M. Zhang, L. Wang, C. Lin, Influence of lead titanate seed layer on orientation behaviour and ferroelectric characteristics of sol-gel derived PZT thin films, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 1139–1146.
- [54] R. Reshmi, V. Natarajan, M.K. Jayaraj, Effect of buffer layer on the properties of laser ablated PZT thin films, *Integr. Ferroelectr.* 117 (2010) 104–109.
- [55] B. Vilquin, Synthèse et caractérisation de films minces de PZT ferroélectriques, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2003.
- [56] G. Le Rhun, Elaboration par pulvérisation cathodique et caractérisations électriques de films minces de PZT, These de doctorat, Université de Caen, 2004. <http://www.theses.fr/2004CAEN2030> (accessed June 5, 2020).
- [57] Gérald Leclerc, Elaboration et caractérisation des films minces de PLZT orientés : influence de la composition sur les propriétés ferroélectriques, Thèse de doctorat, Université de Caen, 2006.

- [58] Le Bras, Yannick, Etude et mise en oeuvre de résonateurs magnétostrictifs, application à la mesure de givrage, Thèse de doctorat, Université du Maine, 2011.
- [59] R.M. Bozorth, J.G. Walker, Magnetostriction of Single Crystals of Cobalt and Nickel Ferrites, *Phys. Rev.* 88 (1952) 1209–1209. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.88.1209>.
- [60] X. Lu, H. Li, Magnetic properties of Terfenol-D film on a compliant substrate, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 2113–2116.
- [61] R.E. Newnham, Phase transformations in smart materials, *Acta Crystallogr. A.* 54 (1998) 729–737.
- [62] R. Bergstrom Jr, M. Wuttig, J. Cullen, P. Zavalij, R. Briber, C. Dennis, V.O. Garlea, M. Laver, Morphotropic Phase Boundaries in Ferromagnets: Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> Alloys, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 017203.
- [63] P.I. Williams, D.G. Lord, P.J. Grundy, Magnetostriction in polycrystalline sputter-deposited TbDyFe films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 5257–5261.
- [64] E. Burzo, Magnetic and crystallographic properties of rare-earth-and yttrium-iron laves phases., Inst. of Atomic Physics, Bucharest, 1971.
- [65] A.E. Clark, Magnetostrictive rare earth-Fe<sub>2</sub> compounds, *Handb. Ferromagn. Mater.* 1 (1980) 531–589.
- [66] J.I. Arnaudas, C. De La Fuente, M. Ciria, L. Benito, C. Dufour, K. Dumesnil, A. Del Moral, Magnetoelastic stresses in epitaxial (110) Terfenol-D thin films, *J. Magn. Mater.* 240 (2002) 389–391.
- [67] K. Aizu, Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 754–772. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.754>.
- [68] E. Bruyer, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=lanthanides) et d'hétérostructures SrTiO<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub>, These de doctorat, Université d'Artois, 2012. <http://www.theses.fr/2012ARTO0401> (accessed May 14, 2020).
- [69] B.B. Van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, Observation of ferrotoroidic domains, *Nature.* 449 (2007) 702–705.
- [70] P. Curie, Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique, *Ann Fond Louis Broglie.* 19 (1994) 137.
- [71] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Eddison-Wesley, Read. MA. (1960).
- [72] I.E. Dzyaloshinskii, On the magneto-electrical effects in antiferromagnets, *Sov. Phys. JETP.* 10 (1960) 628–629.
- [73] D.N. Astrov, Magnetolectric effect in chromium oxide, (n.d.) 5.

- [74] D.N. Astrov, The magnetoelectric effect in antiferromagnetics, *Sov Phys JETP*. 11 (1960) 708–709.
- [75] G.T. Rado, V.J. Folen, Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 310.
- [76] V.J. Folen, G.T. Rado, E.W. Stalder, Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 607.
- [77] F. Bai, L. Shi, H. Zhang, Z. Zhong, W. Wang, D. He, Multiferroic properties of La-doped Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> prepared by high-pressure synthesis, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07C702.
- [78] H. Zhao, H. Kimura, Z. Cheng, X. Wang, T. Nishida, Room temperature multiferroic properties of Nd: BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>FeMnO<sub>6</sub> bilayered films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 232904.
- [79] B.-C. Luo, C.-L. Chen, Z. Xu, Q. Xie, Effect of Cr substitution on the multiferroic properties of BiFe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> compounds, *Phys. Lett. A*. 374 (2010) 4265–4268.
- [80] I.E. Chupis, Progress in studying ferroelectromagnetic crystals, *Low Temp. Phys.* 36 (2010) 477–488.
- [81] I.H. Ismailzade, R.M. Ismailov, A.I. Alekperov, F.M. Salaev, Magnetoelectric investigation of the system BiFeO<sub>3</sub>/Pb (Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>, *Phys. Status Solidi A*. 57 (1980) 99–103.
- [82] R.S. Singh, T. Bhimasankaram, G.S. Kumar, S.V. Suryanarayana, Dielectric and magnetoelectric properties of Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, *Solid State Commun.* 91 (1994) 567–569.
- [83] H. Schmid, Magnetic ferroelectric materials, *Bull. Mater. Sci.* 17 (1994) 1411–1414.
- [84] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H.-E. Kim, Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials, *J. Electroceramics*. 8 (2002) 107–119.
- [85] J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James, Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO<sub>3</sub>, *Solid State Commun.* 8 (1970) 1073–1074.
- [86] G. Lebedev, Composites multiferroïques pour dispositifs magnéto-électriques intégrés, These de doctorat, Université de Grenoble, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00782536> (accessed May 14, 2020).
- [87] H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh, V.T. Temerov, Magnetic structure of the field-induced multiferroic GdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B*. 78 (2008) 214407.
- [88] Y.N. Venevtsev, V.V. Gagulin, Search, design and investigation of seignettomagnetic oxides, *Ferroelectrics*. 162 (1994) 23–31.

- [89] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1731–1733.
- [90] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, Very large spontaneous electric polarization in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 022907.
- [91] J.Y. Son, Y.-H. Shin, Multiferroic BiMnO<sub>3</sub> thin films with double SrTiO<sub>3</sub> buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 062902.
- [92] D.H. Kim, H.N. Lee, M.D. Biegalski, H.M. Christen, Large ferroelectric polarization in antiferromagnetic BiFe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> epitaxial films, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 042906.
- [93] B.B. Van Aken, T.T. Palstra, A. Filippetti, N.A. Spaldin, The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO<sub>3</sub>, *Nat. Mater.* 3 (2004) 164–170.
- [94] B. Lorenz, F. Yen, M.M. Gospodinov, C.W. Chu, Field-induced phases in HoMnO<sub>3</sub> at low temperatures, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 014438.
- [95] A.A. Belik, S. Kamba, M. Savinov, D. Nuzhnyy, M. Tachibana, E. Takayama-Muromachi, V. Goian, Magnetic and dielectric properties of hexagonal InMnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 054411.
- [96] K. Ramesha, A. Llobet, T. Proffen, C.R. Serrao, C.N.R. Rao, Observation of local non-centrosymmetry in weakly biferroic YCrO<sub>3</sub>, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 102202.
- [97] B. Lorenz, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, C.W. Chu, Large magnetodielectric effects in orthorhombic HoMnO<sub>3</sub> and YMnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 212412.
- [98] D.V. Efremov, J. Van Den Brink, D.I. Khomskii, Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites, *Nat. Mater.* 3 (2004) 853–856.
- [99] Y. Tokunaga, T. Lottermoser, Y. Lee, R. Kumai, M. Uchida, T. Arima, Y. Tokura, Rotation of orbital stripes and the consequent charge-polarized state in bilayer manganites, *Nat. Mater.* 5 (2006) 937–941.
- [100] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Nature.* 436 (2005) 1136–1138.
- [101] Y.J. Choi, H.T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, Ferroelectricity in an Ising chain magnet, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 047601.
- [102] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S.-W. Cheong, Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields, *Nature.* 429 (2004) 392–395.

- [103] J.B. Goodenough, J.J. Stickler, Theory of the Magnetic Properties of the Ilmenites  $\text{MTiO}_3$ , *Phys. Rev.* 164 (1967) 768.
- [104] Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura, Magnetic-field-induced ferroelectric state in  $\text{DyFeO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 097205.
- [105] J. Van Suchtelen, Product properties: a new application of composite materials, *Philips Res Rep.* 27 (1972) 28–37.
- [106] C.-W. Nan, Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 6082.
- [107] C.A. Vaz, Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures, *J. Phys. Condens. Matter.* 24 (2012) 333201.
- [108] J. Van den Boomgaard, D.R. Terrell, R.A.J. Born, H. Giller, An in situ grown eutectic magnetolectric composite material, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1705–1709.
- [109] J. Van den Boomgaard, R.A.J. Born, A sintered magnetolectric composite material  $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}(\text{Co},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1538–1548.
- [110] J. Van Den Boomgaard, A. Van Run, J.V. Suchtelen, Magnetolectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites, *Ferroelectrics.* 10 (1976) 295–298.
- [111] S. Lopatin, I. Lopatina, I. Lisnevskaya, Magnetolectric PZT/ferrite composite material, *Ferroelectrics.* 162 (1994) 63–68.
- [112] M.I. Bichurin, I.A. Kornev, V.M. Petrov, I.V. Lisnevskaya, Investigation of magnetolectric interaction in composite, *Ferroelectrics.* 204 (1997) 289–297.
- [113] C.W. Nan, M. Li, J.H. Huang, Calculations of giant magnetolectric effects in ferroic composites of rare-earth-iron alloys and ferroelectric polymers, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 144415.
- [114] J. Ryu, A.V. Carazo, K. Uchino, H.-E. Kim, Magnetolectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 4948.
- [115] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetolectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 1.
- [116] R.A. Islam, S. Priya, Effect of piezoelectric grain size on magnetolectric coefficient of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  particulate composites, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3560–3568.
- [117] R.A. Islam, Y. Ni, A.G. Khachatryan, S. Priya, Giant magnetolectric effect in sintered multilayered composite structures, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 044103.

- [118] Y. Wang, S.W. Or, H.L.W. Chan, X. Zhao, H. Luo, Enhanced magnetoelectric effect in longitudinal-transverse mode Terfenol-D/Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> laminate composites with optimal crystal cut, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 124511.
- [119] J. Ma, Z. Shi, C.-W. Nan, Magnetolectric properties of composites of single Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> rods and Terfenol-D/epoxy with a single-period of 1-3-type structure, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2571–2573.
- [120] P. Record, C. Popov, J. Fletcher, E. Abraham, Z. Huang, H. Chang, R.W. Whatmore, Direct and converse magnetolectric effect in laminate bonded Terfenol-D-PZT composites, *Sens. Actuators B Chem.* 126 (2007) 344–349.
- [121] S. Dong, J. Zhai, J. Li, D. Viehland, Near-ideal magnetolectricity in high-permeability magnetostrictive/piezofiber laminates with a (2-1) connectivity, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 252904.
- [122] H. Greve, E. Woltermann, H.-J. Quenzer, B. Wagner, E. Quandt, Giant magnetolectric coefficients in (Fe<sub>90</sub>Co<sub>10</sub>)<sub>78</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>10</sub>-AlN thin film composites, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 182501.
- [123] N. Cai, C.-W. Nan, J. Zhai, Y. Lin, Large high-frequency magnetolectric response in laminated composites of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys and polymer, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3516–3518.
- [124] K. Mori, M. Wuttig, Magnetolectric coupling in Terfenol-D/polyvinylidenedifluoride composites, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 100–101.
- [125] Y. Chen, J. Wang, M. Liu, J. Lou, N.X. Sun, C. Vittoria, V.G. Harris, Giant magnetolectric coupling and E-field tunability in a laminated Ni<sub>2</sub>MnGa/lead-magnesium-niobate-lead titanate multiferroic heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 112502.
- [126] Z. Fang, S.G. Lu, F. Li, S. Datta, Q.M. Zhang, M. El Tahchi, Enhancing the magnetolectric response of Metglas/polyvinylidene fluoride laminates by exploiting the flux concentration effect, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 112903.
- [127] J.X. Zhang, J.Y. Dai, L.C. So, C.L. Sun, C.Y. Lo, S.W. Or, H.L. Chan, The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetolectric behaviors of CFO/P (VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 054102.
- [128] R. Grössinger, G.V. Duong, R. Sato-Turtelli, The physics of magnetolectric composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 1972–1977.



- [129] N. Tiercelin, V. Preobrazhensky, V. Mortet, A. Talbi, A. Soltani, K. Haenen, P. Pernod, Thin film magnetoelectric composites near spin reorientation transition, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1803–1807.
- [130] D.A. Pan, Y. Bai, W.Y. Chu, L.J. Qiao, Magnetoelectric effect in a Ni–PZT–Ni cylindrical layered composite synthesized by electro-deposition, *J. Phys. Appl. Phys.* 41 (2007) 022002.
- [131] C. Deng, Y. Zhang, J. Ma, Y. Lin, C.-W. Nan, Magnetoelectric effect in multiferroic heteroepitaxial BaTiO<sub>3</sub>–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite thin films, *Acta Mater.* 56 (2008) 405–412.
- [132] J.H. Park, H.M. Jang, H.S. Kim, C.G. Park, S.G. Lee, Strain-mediated magnetoelectric coupling in BaTiO<sub>3</sub>-Co nanocomposite thin films, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 062908.
- [133] S. Ryu, J.H. Park, H.M. Jang, Magnetoelectric coupling of [00 1]-oriented Pb(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub>–Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multilayered thin films, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 142910.
- [134] C. Gao, B. Hu, X. Li, C. Liu, M. Murakami, K.-S. Chang, C.J. Long, M. Wuttig, I. Takeuchi, Measurement of the magnetoelectric coefficient using a scanning evanescent microwave microscope, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 153505.
- [135] C.-S. Park, A. Khachaturyan, S. Priya, Giant magnetoelectric coupling in laminate thin film structure grown on magnetostrictive substrate, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 192904.
- [136] I.V. Gribov, V.I. Osotov, A.P. Nosov, V.M. Petrov, G. Sreenivasulu, G. Srinivasan, Magneto-electric effects in functionally stepped magnetic nanobilayers on ferroelectric substrates: Observation and theory on the influence of interlayer exchange coupling, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 193909.
- [137] M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M.J. Van Bael, K. Temst, A. Vantomme, Multiferroic BaTiO<sub>3</sub>–BiFeO<sub>3</sub> composite thin films and multilayers: strain engineering and magnetoelectric coupling, *J. Phys. Appl. Phys.* 47 (2014) 135303.
- [138] J. More-Chevalier, A. Ferri, C. Cibert, G. Poullain, R. Desfeux, R. Bouregba, Reversible control of magnetic domains in a Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>/Pt/PbZr<sub>0.56</sub>Ti<sub>0.44</sub>O<sub>3</sub> thin film heterostructure deposited on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrate, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 214102.
- [139] A. McDannald, M. Staruch, G. Sreenivasulu, C. Cantoni, G. Srinivasan, M. Jain, Magnetoelectric coupling in solution derived 3-0 type PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub>:xCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite films, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 122905.
- [140] C. Kirchof, M. Krantz, I. Teliban, R. Jahns, S. Marauska, B. Wagner, R. Knöchel, M. Gerken, D. Meyners, E. Quandt, *Appl Phys Lett.* 102 (2013) 232905.

- [141] T.-D. Onuta, Y. Wang, C.J. Long, S.E. Lofland, I. Takeuchi, Dynamic state switching in nonlinear multiferroic cantilevers, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 043506.
- [142] P. Zhao, Z. Zhao, D. Hunter, R. Suchoski, C. Gao, S. Mathews, M. Wuttig, I. Takeuchi, Fabrication and characterization of all-thin-film magnetoelectric sensors, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 243507.
- [143] M. Ghidini, R. Pellicelli, J.L. Prieto, X. Moya, J. Soussi, J. Briscoe, S. Dunn, N.D. Mathur, Non-volatile electrically-driven repeatable magnetization reversal with no applied magnetic field, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–7.
- [144] N. D’Souza, J. Atulasimha, S. Bandyopadhyay, Four-state nanomagnetic logic using multiferroics, *J. Phys. Appl. Phys.* 44 (2011) 265001.
- [145] S. Dong, J. Zhai, J. Li, D. Viehland, Small dc magnetic field response of magnetoelectric laminate composites, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 082907.
- [146] J. Gao, L. Shen, Y. Wang, D. Gray, J. Li, D. Viehland, Enhanced sensitivity to direct current magnetic field changes in Metglas/Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> laminates, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 074507.
- [147] K. Malleron, A. Gensbittel, H. Talleb, Z. Ren, Etude expérimentale d’un transducteur magnétoélectrique pour les besoins de la télé-alimentation de capteurs biomédicaux implantés., in: 2017.
- [148] M. Osada, T. Sasaki, Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2503–2511.
- [149] M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, Structure cristalline de la pérovskite feuilletée ferroélastique CsCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, *Rev. Chim. Minérale.* 21 (1984) 92–103.
- [150] A.J. Jacobson, Colloidal dispersions of compounds with layer and chain structures, in: *Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publ*, 1994: pp. 1–12.
- [151] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa, Two-dimensional diffraction of molecular nanosheet crystallites of titanium oxide, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 6116–6121.
- [152] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8329–8335.
- [153] S. Foglia, A.A. Tomlinson, S. Mulley, A. Sironi, Assembly and local structure of MoS<sub>2</sub> colloidal platelets on quartz and muscovite Mica surfaces, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1191–1196.

- [154] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, Inorganic ion-exchange pellicles obtained by delamination of  $\alpha$ -zirconium phosphate crystals, *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 256–263.
- [155] G. Brown, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1982.
- [156] P. Joensen, R.F. Frindt, S.R. Morrison, Single-layer  $\text{MoS}_2$ , *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 457–461.
- [157] D. Yang, S.J. Sandoval, W.M.R. Divigalpitiya, J.C. Irwin, R.F. Frindt, Structure of single-molecular-layer  $\text{MoS}_2$ , *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 12053.
- [158] D. Yang, R.F. Frindt, Li-intercalation and exfoliation of  $\text{WS}_2$ , *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1113–1116.
- [159] G. Alberti, C. Dionigi, E. Giontella, S. Murcia-Mascarós, R. Vivani, Formation of colloidal dispersions of layered  $\gamma$ -zirconium phosphate in water/acetone mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* 188 (1997) 27–31.
- [160] N. Yamamoto, T. Okuhara, T. Nakato, Intercalation compound of  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with acrylamide: preparation and exfoliation, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1858–1863.
- [161] X. Yang, Y. Makita, Z. Liu, K. Sakane, K. Ooi, Structural characterization of self-assembled  $\text{MnO}_2$  nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5581–5588.
- [162] J. Sato, H. Kato, M. Kimura, K. Fukuda, W. Sugimoto, Conductivity of ruthenate nanosheets prepared via electrostatic self-assembly: characterization of isolated single nanosheet crystallite to mono- and multilayer electrodes, *Langmuir.* 26 (2010) 18049–18054.
- [163] T. Sasaki, M. Watanabe, Osmotic swelling to exfoliation. Exceptionally high degrees of hydration of a layered titanate, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4682–4689.
- [164] W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami, Y. Takasu, Electrophoretic deposition of negatively charged tetratitanate nanosheets and transformation into preferentially oriented  $\text{TiO}_2$  (B) film, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3814–3818.
- [165] N. Miyamoto, K. Kuroda, M. Ogawa, Exfoliation and film preparation of a layered titanate,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , and intercalation of pseudoisocyanine dye, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 165–170.
- [166] A. Takagaki, T. Yoshida, D. Lu, J.N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, Titanium niobate and titanium tantalate nanosheets as strong solid acid catalysts, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11549–11555.

- [167] T.-G. Xu, C. Zhang, X. Shao, K. Wu, Y.-F. Zhu, Monomolecular-layer Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> nanosheets: synthesis and investigation of photocatalytic properties, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1599–1607.
- [168] A. Takagaki, D. Lu, J.N. Kondo, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, Exfoliated HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanosheets as a strong protonic solid acid, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2487–2489.
- [169] Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates, *Solid State Ion.* 151 (2002) 177–182.
- [170] A. Takagaki, M. Sugisawa, D. Lu, J.N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, Exfoliated nanosheets as a new strong solid acid catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 5479–5485.
- [171] M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Gigantic magneto–optical effects in multilayer assemblies of two-dimensional titania nanosheets, *Adv. Mater.* 18 (2006) 295–299.
- [172] M. Osada, M. Itose, Y. Ebina, K. Ono, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Sasaki, Gigantic magneto-optical effects induced by (Fe/Co)-cosubstitution in titania nanosheets, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 253110.
- [173] K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, R. Ma, K. Takada, I. Nakai, T. Sasaki, Exfoliated nanosheet crystallite of cesium tungstate with 2D pyrochlore structure: synthesis, characterization, and photochromic properties, *Acs Nano.* 2 (2008) 1689–1695.
- [174] T.C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Kurashima, T. Sasaki, Enhancement of host excitation-mediated photoluminescence and preferential quenching of direct photoactivator excitation-mediated photoluminescence by exfoliation of layered KLa<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.05</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> into La<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.05</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanosheets, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8735–8742.
- [175] T.C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, K. Kurashima, K. Kosuda, Eu<sub>0.56</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A new nanosheet phosphor with the high intranosheet site photoactivator concentration, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1312–1315.
- [176] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, in: *Nanosci. Technol. Collect. Rev. Nat. J.*, World Scientific, 2010: pp. 11–19.
- [177] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, M. Watanabe, Redoxable nanosheet crystallites of MnO<sub>2</sub> derived via delamination of a layered manganese oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3568–3575.

- [178] F.F. Xu, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, Structural characterization of (TBA,H)Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheets formed by delamination of a precursor-layered perovskite, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 9638–9645.
- [179] H. Tetsuka, H. Takashima, K. Ikegami, H. Nanjo, T. Ebina, F. Mizukami, Nanosheet seed-layer assists oriented growth of highly luminescent perovskite films, *Chem. Mater.* 21 (2009) 21–26.
- [180] B.-W. Li, M. Osada, Y. Ebina, K. Akatsuka, K. Fukuda, T. Sasaki, High thermal robustness of molecularly thin perovskite nanosheets and implications for superior dielectric properties, *ACS Nano.* 8 (2014) 5449–5461.
- [181] C. Jung, T. Ohnishi, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, Oriented Film Growth of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Dielectrics on Glass Substrates Using 2D Nanosheet Seed Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 4592–4596.
- [182] M. Muramatsu, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Wang, T. Sasaki, T. Ishida, K. Miyake, M. Haga, Fabrication of densely packed Titania Nanosheet films on solid surface by use of Langmuir-Blodgett deposition method without amphiphilic additives, *Langmuir.* 21 (2005) 6590–6595.
- [183] M.D. Nguyen, E.P. Houwman, G. Rijnders, Energy storage performance and electric breakdown field of thin relaxor ferroelectric PLZT films using microstructure and growth orientation control, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 15171–15179.
- [184] S.H. Kweon, J.-H. Kim, M. Im, W.H. Lee, S. Nahm, Physical properties of (Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)NbO<sub>3</sub> thin film grown at low temperature using two-dimensional Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheet seed layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 25536–25546.
- [185] Y.-H. Kim, L. Dong, M. Osada, B.-W. Li, Y. Ebina, T. Sasaki, Artificial design for new ferroelectrics using nanosheet-architectonics concept, *Nanotechnology.* 26 (2015) 244001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/24/244001>.
- [186] M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada, T. Sasaki, Robust high- $\kappa$  response in molecularly thin perovskite nanosheets, *Acs Nano.* 4 (2010) 5225–5232.
- [187] M. Nijland, S. Kumar, R. Lubbers, D.H.A. Blank, G. Rijnders, G. Koster, J.E. ten Elshof, Local Control over Nucleation of Epitaxial Thin Films by Seed Layers of Inorganic Nanosheets, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 2777–2785.
- [188] Y. Okahata, K. Ariga, Flaking of Langmuir-Blodgett films at the air-water interface, *Langmuir.* 5 (1989) 1261–1262.
- [189] S. Acharya, J.P. Hill, K. Ariga, Soft Langmuir-Blodgett technique for hard nanomaterials, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2959–2981.

- [190] Y. Shi, M. Osada, Y. Ebina, T. Sasaki, Single Droplet Assembly for Two-Dimensional Nanosheet Tiling, *ACS Nano*. (2020). <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05434>.
- [191] A. Ferri, Caractérisation à l'échelle nanométrique de couches minces ferroélectriques de PMN-PT et de PLZT par microscopie à force piézoélectrique, PhD Thesis, Artois, 2008.
- [192] S.B. Lang, E. Ringgaard, S. Muensit, X. Wu, J.C. Lashley, Y.-W. Wong, Thermal diffusivity by laser intensity modulation method (LIMM-TD): a novel technique for the determination of thermal diffusivities and conductivities and its application to porous PZT and silica samples, *Ieee Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 54 (2007) 2608–2616.
- [193] G. Poullain, J. More-Chevalier, C. Cibert, R. Bouregba, An easy way to measure accurately the direct magnetoelectric voltage coefficient of thin film devices, *J. Magn. Mater.* 422 (2017) 344–347. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.015>.
- [194] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray, Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiOx seeding, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1381–1390. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00354-8).
- [195] C.C. Mardare, E. Joanni, A.I. Mardare, J.R.A. Fernandes, C.P.M. de Sá, P.B. Tavares, Effects of adhesion layer (Ti or Zr) and Pt deposition temperature on the properties of PZT thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 243 (2005) 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.050>.
- [196] R.M. Tiggelaar, R.G.P. Sanders, A.W. Groenland, J.G.E. Gardeniers, Stability of thin platinum films implemented in high-temperature microdevices, *Sens. Actuators Phys.* 152 (2009) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.03.017>.
- [197] M.H. Kim, T.-S. Park, D.-S. Lee, E. Yoon, D.-Y. Park, H.-J. Woo, D.-I. Chun, J. Ha, Highly (200)-oriented Pt films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by seed selection through amorphization and controlled grain growth, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 634–637. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0641>.
- [198] D.-S. Lee, D.-Y. Park, H.-J. Woo, S.-H. Kim, J. Ha, E. Yoon, Preferred Orientation Controlled Giant Grain Growth of Platinum Thin Films on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L1–L3. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L1>.
- [199] D.-Y. Park, D.-S. Lee, M.H. Kim, T.-S. Park, H.-J. Woo, E. Yoon, D. Chun, J. Ha, (100) Oriented Platinum thin Films Deposited by Dc Magnetron Sputtering On SiO<sub>2</sub>/Si Substrates, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 441 (1996). <https://doi.org/10.1557/PROC-441-335>.

- [200] S.-T.K.S.-T. Kim, H.-H.K.H.-H. Kim, M.-Y.L.M.-Y. Lee, W.-J.L.W.-J. Lee, Investigation of Pt/Ti Bottom Electrodes for Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 294. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.294>.
- [201] J.-E. Lim, D.-Y. Park, J.K. Jeong, G. Darlinski, H.J. Kim, C.S. Hwang, S.-H. Kim, C.-Y. Koo, H.-J. Woo, D.-S. Lee, J. Ha, Dependence of ferroelectric performance of sol-gel-derived Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films on bottom-Pt-electrode thickness, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3224–3226. <https://doi.org/10.1063/1.1516830>.
- [202] H. Yuan, R. Lubbers, R. Besselink, M. Nijland, J.E. ten Elshof, Improved Langmuir–Blodgett Titanate Films via in Situ Exfoliation Study and Optimization of Deposition Parameters, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 8567–8574. <https://doi.org/10.1021/am501380d>.
- [203] M. Sreemany, S. Sen, Effect of substrate temperature and annealing temperature on the structural, electrical and microstructural properties of thin Pt films by rf magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2739–2746. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.040>.
- [204] P. Zaumseil, High-resolution characterization of the forbidden Si 200 and Si 222 reflections, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 528–532. <https://doi.org/10.1107/S1600576715004732>.
- [205] T.K. Galeev, N.N. Bulgakov, G.A. Savelieva, N.M. Popova, Surface properties of platinum and palladium, *React. Kinet. Catal. Lett.* 14 (1980) 61–65.
- [206] M. Hecq, A. Hecq, Oxygen induced preferred orientation of dc sputtered platinum, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 219–222.
- [207] K.H. Ahn, S. Baik, S.S. Kim, Change of growth orientation in Pt films epitaxially grown on MgO(001) substrates by sputtering, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 2334–2338.
- [208] X. Chen, T. Garrent, S.W. Liu, Y. Lin, Q.Y. Zhang, C. Dong, C.L. Chen, Scanning tunnelling microscopy studies of growth morphology in highly epitaxial c-axis oriented Pt thin film on (001)SrTiO<sub>3</sub>, *Surf. Sci.* 542 (2003) L655–L661.
- [209] X.M. Xu, J. Liu, Z. Yuan, J. Weaver, C.L. Chen, Y.R. Li, H. Gao, N. Shi, Single crystalline highly epitaxial Pt thin films on (001)SrTiO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 102102.
- [210] T. Hyde, Final Analysis: Crystallite Size Analysis of Supported Platinum Catalysts by XRD, *Platin. Met. Rev.* 52 (2008) 129–130.

- [211] J. Narayan, P. Tiwari, K. Jagannadham, O.W. Holland, Formation of epitaxial and textured platinum films on ceramics-(100)MgO single crystals by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2093–2095.
- [212] M.H. Kim, T.-S. Park, E. Yoon, D.-S. Lee, D.-Y. Park, H.-J. Woo, D.-I. Chun, J. Ha, Changes in Preferred Orientation of Pt Thin Films Deposited by dc Magnetron Sputtering Using Ar/O<sub>2</sub> Gas Mixtures, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1255–1260. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0171>.
- [213] C.-Y. Chien, J.-Y. Yeh, Y.-C. Huang, M.-T. Lin, P.-L. Liu, Ab-Initio Study of (111) to (001) Texture Transformation in Ag Thin Films, *Mater. Trans.* 60 (2019) 437–440.
- [214] E.M. Zielinski, R.P. Vinci, J.C. Bravman, The influence of strain energy minimization on abnormal grain growth in copper thin films, *MRS Online Proc. Libr. OPL.* 391 (1995).
- [215] C.V. Thompson, R. Carel, Stress and grain growth in thin films, *J. Mech. Phys. Solids.* 44 (1996) 657–673.
- [216] C.V. Thompson, R. Carel, Grain growth and texture evolution in thin films, in: *Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publ*, 1996: pp. 83–98.
- [217] C. Körber, J. Suffner, A. Klein, Surface energy controlled preferential orientation of thin films, *J. Phys. Appl. Phys.* 43 (2010) 055301.
- [218] S. Mourya, J. Jaiswal, G. Malik, B. Kumar, R. Chandra, Structural and optical characteristics of in-situ sputtered highly oriented 15R-SiC thin films on different substrates, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 023109.
- [219] P. Singh, D. Kaur, Influence of film thickness on texture and electrical and optical properties of room temperature deposited nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 043507.
- [220] H. Achahbar, F. Bernard, E. Courjon, T. Baron, S. Balandras, Growth of textured aluminum films on LiNbO<sub>3</sub> piezoelectric substrate with ultrathin tantalum underlayer., in: *2020 Symp. Des. Test Integr. Packag. MEMS MOEMS DTIP, IEEE*, 2020: pp. 1–5.
- [221] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [222] X.Y. Qiu, R.X. Wang, G.Q. Li, T. Zhang, L.T. Li, M.L. Wei, X.S. Meng, H. Ji, Z. Zhang, C.H. Chan, Oxygen-dependent epitaxial growth of Pt(001) thin films on MgO(001) by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 406 (2017) 212–217.
- [223] M.H. Kim, T.-S. Park, D.-S. Lee, Y.E. Lee, D.-Y. Park, H.-J. Woo, D.-I. Chun, E. Yoon, J. Ha, Stress of Platinum Thin Films Deposited by Dc Magnetron Sputtering Using



- Argon/Oxygen Gas Mixture, MRS Proc. 441 (1996) 427. <https://doi.org/10.1557/PROC-441-427>.
- [224] A. Chopra, M. Bayraktar, F. Bijkerk, G. Rijnders, Controlled growth of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> using nanosheet coated Si (001), Thin Solid Films. 589 (2015) 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.039>.
- [225] X. Du, U.B.U. Belegundu, K.U.K. Uchino, Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate: Theoretical Expectation for Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5580. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.5580>.
- [226] G. Leclerc, G. Poullain, R. Bouregba, D. Chateigner, Influence of the substrate on ferroelectric properties of  $\langle 111 \rangle$  oriented rhombohedral Pb(Zr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>)O<sub>3</sub> thin films, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4293–4297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.033>.
- [227] D.V. Taylor, D. Damjanovic, Piezoelectric properties of rhombohedral Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films with (100), (111), and “random” crystallographic orientation, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1615–1617. <https://doi.org/10.1063/1.126113>.
- [228] H. Jacobsen, K. Prume, B. Wagner, K. Ortner, T. Jung, High-rate sputtering of thick PZT thin films for MEMS, J. Electroceramics. 25 (2010) 198–202. <https://doi.org/10.1007/s10832-010-9615-6>.
- [229] P.M. Leufke, R. Kruk, D. Wang, C. Kübel, H. Hahn, Ferroelectric vs. structural properties of large-distance sputtered epitaxial LSMO/PZT heterostructures, AIP Adv. 2 (2012) 032184. <https://doi.org/10.1063/1.4756997>.
- [230] R. Thomas, S. Mochizuki, T. Mihara, T. Ishida, Preparation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by RF-magnetron sputtering with single stoichiometric target: structural and electrical properties, Thin Solid Films. 413 (2002) 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00354-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00354-1).
- [231] R.T.R. Thomas, S.M.S. Mochizuki, T.M.T. Mihara, T.I.T. Ishida, Influence of Sputtering and Annealing Conditions on the Structure and Ferroelectric Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5511. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.5511>.
- [232] A. Bose, M. Sreemany, S. Bysakh, Influence of processing parameters on the growth characteristics and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films on stainless steel substrates, Appl. Surf. Sci. 282 (2013) 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.103>.

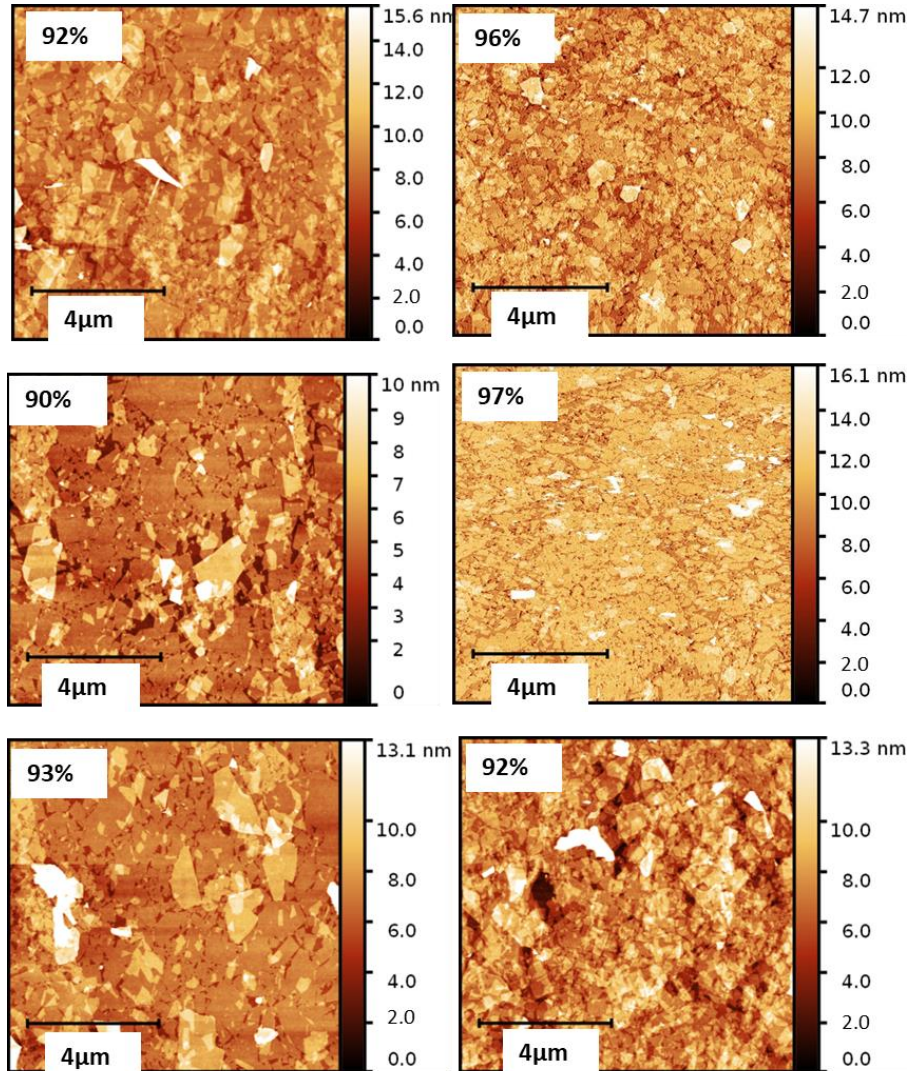
- [233] P. Kumar, P. Singh, S. Singh, J.K. Juneja, C. Prakash, K.K. Raina, Influence of lanthanum substitution on dielectric properties of modified lead zirconate titanates, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5177–5181. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.017>.
- [234] K. Tomioka, F. Kurokawa, R. Yokokawa, H. Kotera, K. Adachi, I. Kanno, Composition Dependence of Piezoelectric Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films Prepared by Combinatorial Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 09LA12. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.09LA12>.
- [235] M.T. Escote, F.M. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, R.F. Jardim, P.S. Pizani, High oxygen-pressure annealing effects on the ferroelectric and structural properties of PbZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> thin films, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 2186–2191. <https://doi.org/10.1063/1.1767968>.
- [236] X. Wang, B. Li, L. Qi, F. Wang, F. Ding, R. Zhang, H. Zou, Effect of oxygen partial pressure on crystal quality and electrical properties of RF sputtered PZT thin films under the fixed Ar flow and sputtering pressure, *Vacuum.* 172 (2020) 109041. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109041>.
- [237] G.L. Rhun, G. Poullain, R. Bouregba, B. Vilquin, Influence of Orientation and Oxygen Content on Electrical Properties of In Situ Deposited PZT Thin Films, *Ferroelectrics.* 288 (2003) 111–120. <https://doi.org/10.1080/00150190390211954>.
- [238] A. Bose, M. Sreemany, S.K. Halder, D.K. Bhattacharyya, S. Sen, Preparation and Characterization of PZT Thin Films, *AIP Conf. Proc.* 1029 (2008) 279–289. <https://doi.org/10.1063/1.2971989>.
- [239] K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata, A.N.A. Nishimura, Effects of Titanium Buffer Layer on Lead-Zirconate-Titanate Crystallization Processes in Sol-Gel Deposition Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 192. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.192>.
- [240] C.K. Barlingay, S.K. Dey, Dopant compensation mechanism and leakage current in Pb(Zr<sub>0.52</sub>,Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films.* 272 (1996) 112–115. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06983-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06983-6).
- [241] H. Sun, Y. Zhang, X. Liu, S. Guo, Y. Liu, W. Chen, The effect of Mn/Nb doping on dielectric and ferroelectric properties of PZT thin films prepared by sol–gel process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 74 (2015) 378–386. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3608-x>.
- [242] G. Poullain, C. Cibert, R. Bouregba, Analysis of the influence of stress signal frequency on fatigue of ferroelectric thin films, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 124105. <https://doi.org/10.1063/1.3273398>.

- [243] G. Le Rhun, G. Poullain, R. Bouregba, A model for fatigue in ferroelectric thin films based on trapping of carriers at interfacial states, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3876–3882. <https://doi.org/10.1063/1.1784612>.
- [244] D.J. Wouters, H.E. Maes, Influence of the ferroelectric domain structure and switching properties on the endurance of PZT ferroelectric capacitors, *Microelectron. Reliab.* 36 (1996) 1763–1766. [https://doi.org/10.1016/0026-2714\(96\)00193-X](https://doi.org/10.1016/0026-2714(96)00193-X).
- [245] G.L. Rhun, G. Poullain, R. Bouregba, G. Leclerc, Fatigue properties of oriented PZT ferroelectric thin films, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2281–2284. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.046>.
- [246] S.-Y. Chen, C.-L. Sun, Ferroelectric characteristics of oriented  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  films, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 2970–2974. <https://doi.org/10.1063/1.1394159>.
- [247] L. Guan, D. Zhang, X. Li, Z. Li, Role of pulse repetition rate in film growth of pulsed laser deposition, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 266 (2008) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.10.011>.
- [248] C. Cibert, J. Zhu, G. Poullain, R. Bouregba, J. More-Chevalier, A. Pautrat, Magnetolectric coupling in  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2/\text{Pt}/\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$  thin films deposited on  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 022906. <https://doi.org/10.1063/1.4775764>.
- [249] J.G. Wan, X.W. Wang, Y.J. Wu, M. Zeng, Y. Wang, H. Jiang, W.Q. Zhou, G.H. Wang, J.-M. Liu, Magnetolectric  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  composite thin films derived by a sol-gel process, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 122501. <https://doi.org/10.1063/1.1889237>.



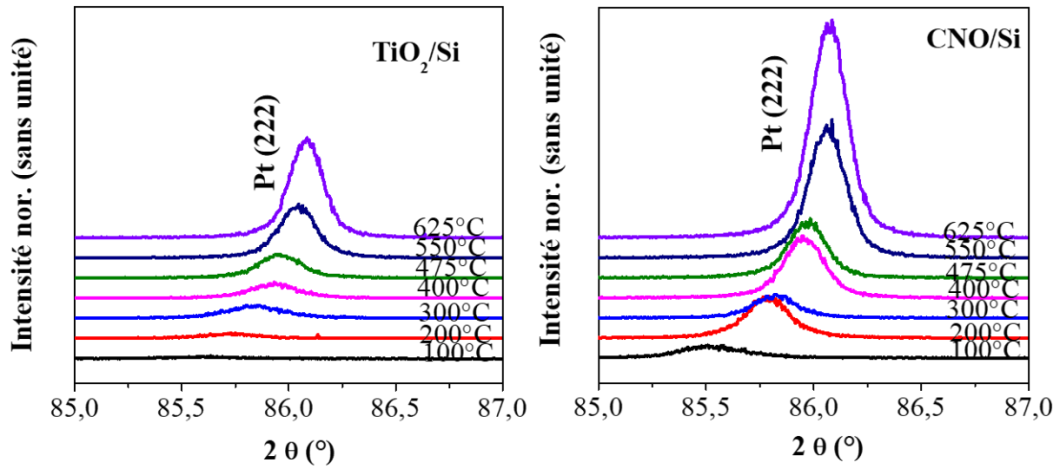
## Annexe :

- Annexe du paragraphe III.2.1.1 montrant l'amélioration des dépôts de nanofeuillets de CNO sur Si par la méthode de LB.



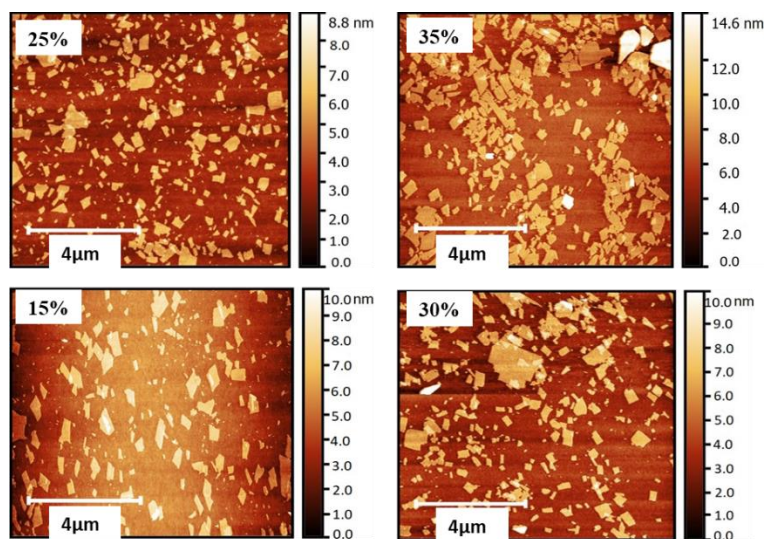
**Figure 1** : Dépôt amélioré de nanofeuillets de CNO sur Si par la méthode de LB, avec des taux de recouvrement au-delà de 90%.

- Annexe du paragraphe III.2.2.1 montrant les diffractogrammes RX étendus aux grands angles pour obtenir le pic 222 des films de Pt déposés sur les substrats de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{CNO}/\text{Si}$  sous Ar pur.



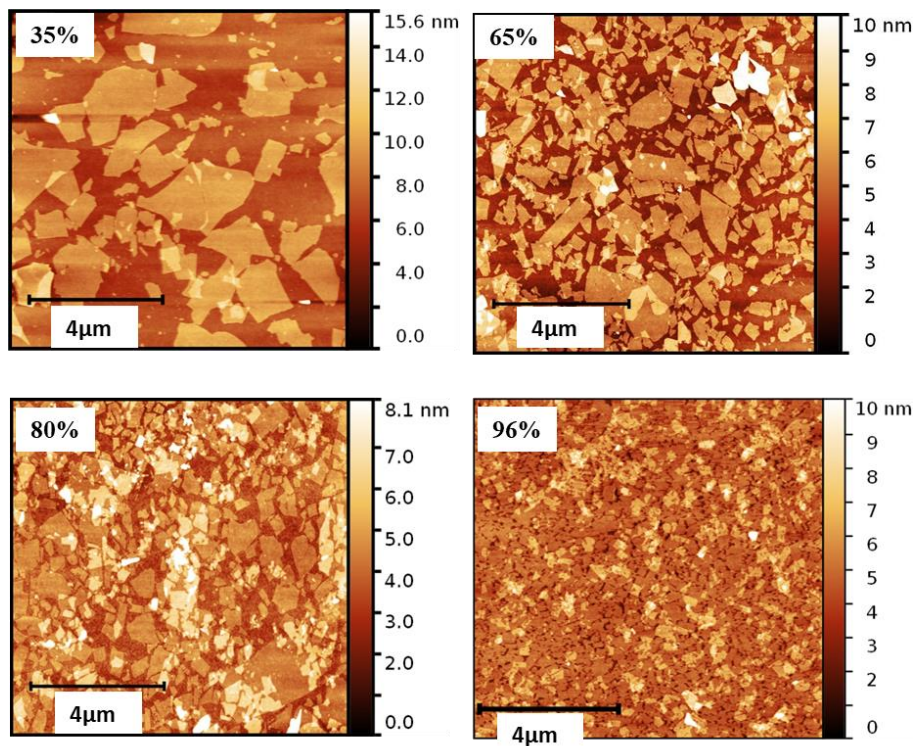
**Figure 2** : Diffractogrammes RX aux grands angles montrant le décalage de la raie 222 du Pt sur les deux substrats  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{CNO}/\text{Si}$  sous Ar pur.

- Annexe du paragraphe III.2.3 montrant les images AFM des substrats de  $\text{CNO}/\text{Si}$  très peu recouverts, et utilisés pour le dépôt des films de Pt (111) à différentes températures et sous Ar pur. Le résultat a montré que le taux de recouvrement n'est pas un paramètre clé pour la cristallisation et croissance des films de Pt sur  $\text{CNO}/\text{Si}$ .



**Figure 3** : Images AFM des substrats  $\text{CNO}/\text{Si}$  avec de faibles taux de recouvrement, utilisés pour le dépôt des films de Pt (111) sous Ar pur à différentes températures.

- Annexe du paragraphe III.3.6 présentant les images AFM des substrats de CNO/Si avec différents taux de recouvrement, utilisés pour le dépôt des films de Pt à 600°C sous conditions adaptées dans le but de voir l'influence du taux de recouvrement de CNO sur l'orientation des films. Le résultat a montré que le taux de recouvrement est un paramètre clé pour l'orientation des films de Pt. Plus la surface est recouverte de CNO, plus le film est orienté (200).



**Figure 4:** Images AFM des substrats de CNO/Si déposés par la méthode LB avec différents taux de recouvrement, utilisés pour le changement d'orientation des films de Pt à 600°C sous conditions adaptées.





## **Titre : Elaboration et caractérisation des films magnéto-électriques de Terfenol-D/PZT sur silicium à l'aide de nanofeuillets de $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .**

### **Résumé**

Cette thèse porte sur l'intégration de films minces de composites magnétoélectriques ME (Terfenol-D/PZT) sur silicium. Des nanofeuillets de  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  (CNO) sont utilisés comme sous-couche de croissance et d'adhérence du platine (électrode inférieure) et du PZT sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Contrairement à la sous-couche de  $\text{TiO}_2$  habituellement utilisée, les nanofeuillets ont un faible coût, sont faciles à déposer par la méthode de Langmuir-Blodgett à température ambiante sans utiliser de techniques du vide. L'utilisation de nanofeuillets permet d'obtenir une bonne qualité cristalline et une texturation (111) de l'électrode inférieure de Pt à basse température ( $200^\circ\text{C}$ ), soit un gain de plus de  $400^\circ\text{C}$  par rapport à l'utilisation du  $\text{TiO}_2$ , mais aussi de contrôler l'orientation ((111) ou (100)) du film de Pt. Ces mêmes nanofeuillets permettent de réduire de  $50^\circ\text{C}$  la température de dépôt des films de PZT sur Pt, par rapport à une sous-couche de  $\text{TiO}_2$ , et d'obtenir une orientation (100) du PZT, plus endurante à la fatigue. Enfin, une nouvelle barrière de TiN a été introduite à l'interface Terfenol-D/PZT, permettant de limiter les diffusions, même après recuit du film de Terfenol-D à  $450^\circ\text{C}$ . Un coefficient ME de  $80 \text{ mV/cm.Oe}$  a été obtenu pour la première fois à cette température de recuit.

**Mots clés:** *Multiferroïques, magnétoélectriques, ferroélectriques, ferromagnétiques, films minces, sous-couche, nanofeuillets d'oxydes, substrat silicium.*

### **Abstract**

This thesis deals with the integration of thin films of magnetoelectric ME (Terfenol-D/PZT) composites on silicon.  $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$  nanosheets (CNOs) are used as a template layer for the growth and the adhesion of platinum (bottom electrode) and PZT films on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Unlike the  $\text{TiO}_2$  underlayer usually used, the nanosheets have a low cost and are easy to deposit by the Langmuir-Blodgett method at room temperature without using vacuum techniques. The use of nanosheets makes it possible to obtain a good crystalline quality and a (111) texturation of the Pt bottom electrode at low temperature ( $200^\circ\text{C}$ ), i.e. a gain of more than  $400^\circ\text{C}$  compared to  $\text{TiO}_2$  underlayer, but also to control the orientation ((111) or (100)) of the Pt film. These nanosheets make it possible to reduce the deposition temperature of PZT films on Pt by  $50^\circ\text{C}$ , compared to a  $\text{TiO}_2$  underlayer, and to obtain (100) orientation of the PZT films, which is more resistant to fatigue. Finally, a new TiN barrier was introduced at the Terfenol-D/PZT interface, making it possible to limit diffusions, even after annealing the Terfenol-D film at  $450^\circ\text{C}$ . A ME coefficient of  $80 \text{ mV/cm.Oe}$  was obtained for the first time at this annealing temperature.

**Keywords:** *Multiferroics, magnetoelectrics, ferroelectrics, ferromagnetics, thin films, seed layer, oxide nanosheets, silicon substrate.*

